В библиотеку Харьковского ветеринарного ин-та от автора.

Е. И. Орловъ.

7-ЮЛ 2012

ФОРМАЛДЕГИДЪ,

ЕГО ДОБЫВАНІЕ, СВОЙСТВА И ПРИМѢНЕНІЕ.

(магистерская диссертация)

БИБЛІОТЕКА Харьковскаго Ветеринарнаго Института

ПЕРЕВІРЕНО 1936

Перечет 1966 г.

КОСТРОМА.
Губернская Типографія.
1908 г.

НБХНМУ

1950
Переучет-60
Переучет-60
7 - 1019 2072
64804
Инв. 13534
Отд. 66

Издаваемая мною монографія о формалдегидѣ распадается на двѣ неравныя части. Въ первой, бо́льшей по размѣрамъ,—мною собраны всѣ литературныя данныя о добываніи формалдегида, его свойствахъ, примѣненіи и способахъ анализа, насколько литература разсматриваемыхъ вопросовъ мнѣ была доступна, словомъ въ эту часть вошло все *не мое*; вторая часть, меньшая, обнимаетъ мои собственныя работы надъ полученіемъ формалдегида и формалиновыхъ растворовъ, а также нѣсколько работъ по приготовленію новыхъ продуктовъ конденсаціи формалдегида съ разными тѣлами; большая часть моихъ работъ уже появилась на страницахъ журнала Рус. Ф.-Х. О-ва за послѣдніе годы.

40 лѣтъ прошло со времени открытія формалдегида Гофманомъ. Въ органической химіи едва ли найдется другое какое-либо вещество, которому посчастливилось бы играть столь выдающуюся роль въ синтетической химіи, а также найти столь обширное примѣненіе въ техникѣ и медицинѣ! Уже не станемъ говорить о томъ значеніи, какое приписывается формалдегиду, на основаніи нѣкоторыхъ изслѣдованій, въ жизни растеній.

Область примѣненія формалдегида съ каждымъ годомъ расширяется, потребленіе его возрастаетъ, поэтому вопросъ о техническомъ добываніи этого продукта у насъ въ Россіи стоитъ на очереди. Послѣднее обстоятельство и было отправнымъ пунктомъ моего изслѣдованія надъ превращеніемъ метиловаго спирта въ формалдегидъ и полученіемъ формалина. Прилагаемый къ книгѣ проэктъ устройства аппаратовъ для формалдегиднаго производства и описаніе постановки

самаго производства появляется въ литературѣ въ первый разъ: это результатъ моего двухлѣтняго изученія вопроса.

Когда моя монографія въ рукописи была уже окончена, и я приступилъ къ ея просмотру и дополненіямъ, появилась въ продажѣ брошюра М. Кузнецова: „Формалдегидъ, его добываніе, свойства и примѣненія", трактующая о предметѣ кратко, не больше содержанія нѣмецкихъ брошюръ: Goldschmidt и Vanino—Seitter.

Извиняясь предъ читателемъ за возможные пропуски по примѣненію формалдегида, я льщу себя надеждой, что моя книга встрѣтитъ сочувствіе со стороны лицъ, заинтересованныхъ добываніемъ и примѣненіемъ этого вещества.

ЧАСТЬ 1-я.

НБ НМУ

Добываніе формалдегида.

§ 1. Формалдегидъ былъ открытъ Гофманомъ въ 1867 г. [1]). Во всѣхъ руководствахъ органической химіи излагается опытъ, состоящій въ приведеніи раскаленной предварительно платиновой спирали въ соприкосновеніе съ парами метиловаго спирта, налитаго въ рюмку. Платина продолжаетъ раскаливаться, пока спиртъ остается въ рюмкѣ и доставляетъ пары. Явленіе раскаливанія зависитъ отъ превращенія паровъ $CH^3(OH)$ въ CH^2O въ присутствіи кислорода воздуха. Самый процессъ превращенія принято изображать такъ:

$$CH^3(OH)+O=CH^2O+H^2O.$$

Гофману при его опытахъ удалось изолировать лишь малое количество формалдегида. Самое добываніе по его способу сводится къ пропусканію паровъ метиловаго спирта въ смѣси съ воздухомъ чрезъ трубку изъ платины, нагрѣтую до темнокраснаго каленія. Арманъ Готье указалъ на другую постановку опыта, который состоитъ въ пропусканіи паровъ метиловаго спирта чрезъ нагрѣтую въ ваннѣ изъ расплавленной сѣры горизонтальную трубку.

Толленсъ, Левъ и Каблуковъ старались измѣнить процессъ Гофмана и приспособить его къ полученію большихъ количествъ формалдегида [2]). Цѣлесообразнѣе всего добываніе производить такъ: пропускаютъ воздухъ чрезъ нагрѣтый до 45—50° метиловый спиртъ; полученную смѣсь паровъ метиловаго спирта просасываютъ чрезъ мѣдную сѣтку длиною 5 сант., находящуюся въ умѣренно нагрѣтой цилиндрической трубкѣ. Продуктъ реакціи улавливается въ колбу, которая нагрѣвается на водяной банѣ и соединена съ другой колбой, охлаждаемой снѣгомъ. Послѣ того какъ $^4/_5$ сырого продукта испарится, полученный продуктъ сгущаютъ при возможно низкой температурѣ. Толленсъ полученные ими выходы ставитъ въ зависимость отъ температуры водяной бани, въ которой помѣщена была колба со спиртомъ,

[1]) Ann. 145, 357. Ber. 11, 1686.

[2]) Ber. 15, 1629; 16, 917; 19, 2133; J. pr. Ch. 33, 323; Ж. Р. Ф. Х. О. 1882, 194.

т. е. иными словами отъ отношенія реагирующаго количества метиловаго спирта и воздуха. Добытые имъ результаты таковы:

t° водяной бани	Выходы HCOH
22—32°	17,95%
38—44°	28,9
45—50°	31,15

Мѣдь по наблюденію Толленса требуетъ для начала реакціи гораздо бо̀льшаго нагрѣванія, нежели платина; но относительно температуры, при которой протекаетъ процессъ окисленія и о скорости прохожденія воздуха по реакціонной трубкѣ, онъ ничего не сообщаетъ.

Для демонстрированія на лекціяхъ образованія формалдегида изъ метиловаго спирта, Толленсъ устроилъ лампу; его способъ есть видоизмѣненіе способа Гофмана, по которому воздухъ прогонялся чрезъ сосудъ съ метиловымъ спиртомъ и полученная такимъ образомъ смѣсь сжигалась безъ пламени при соприкосновеніи съ ранѣе нагрѣтой платиновою спиралью.

Левъ, замѣнивъ платину мѣдью, получилъ въ значительной степени лучшіе выходы.

Для полученія формалдегида было предложено много лампъ.

Трилла пропускаетъ метиловый спиртъ въ видѣ пара чрезъ тонкія отверстія въ широкую мѣдную трубку, въ которой помѣщается контактное вещество. Трубка нагрѣвается. Кислородъ воздуха, просасываемаго чрезъ трубку вмѣстѣ съ парами спирта, производитъ окисленіе. (D. R. P. 55176, 81023).

Броше приготовилъ подобные аппараты (Compt. rend. 119, 122). Когда опытная часть моихъ работъ по изслѣдованію превращенія метиловаго спирта въ формалдегидъ была окончена (см. 2-ю часть моей книги) и я представилъ 2 доклада о результатахъ своихъ опытовъ Русскому Химич. Обществу при Петербургскомъ университетѣ, въ продажѣ появилась брошюра М. И. Кузнецова: *„Формалдегидъ, его добываніе, свойства и примѣненіе“*.

Хотя брошюра эта ничего новаго мнѣ не дала въ изучаемомъ мною вопросѣ, однако нельзя обойти молчаніемъ, что авторъ ея, находя имѣющіяся въ литературѣ количественныя данныя по добыванію CH^2O недостаточными, предпринялъ рядъ опытовъ, изъ которыхъ нѣкоторые довольно удачны по выходамъ; такъ напр. послѣдній изъ опытовъ, приведенный на 4 стр. брошюры. Только при его способахъ

работы, когда чрезъ трубку діам. 1 сант. проходило 20—30 куб. сант. воздуха въ 1 мин. (нагрѣтый слой мѣднаго контакта=7 сант.), пришлось бы пропускать слишкомъ долго воздухъ, чтобы получить значительное количество CH^2O.

Чтобы добыть формалдегидъ совершенно свободный отъ окиси углерода, рекомендуется пропускать горячій воздухъ надъ тріоксиметиленомъ (D. R. P. 88394).

Формалдегидъ происходитъ при одночасовомъ нагрѣваніи уксуснохлоръ-метиловаго эфира $C^2H^3OCH^2Cl$ съ водою до 100° (Michael) [1].

По Шютценбергеру, при нагрѣваніи этилена и кислорода до 400°. Это можно объяснить распадомъ этилена на два метилена (Nef.) [2].

При неполномъ сжиганіи азотноэтиловаго эфира. (Fratesi). [3]

Муравьинокальціевая соль при прокаливаніи даетъ метиловый спиртъ и формалдегидъ [4].

Если дѣйствовать электрическимъ токомъ на смѣсь болотнаго газа и кислорода, то получимъ, рядомъ съ муравьиной кислотою, нѣкоторое количество формалдегида; то же самое происходитъ при дѣйствіи озона на свѣтильный газъ (Maquenne) [5].

Воль [6]) получилъ формалдегидъ, обливая 1 объемъ метилала при охлажденіи 2 объемами концентрированной сѣрной кислоты и къ смѣси медленно приливая 2 об. воды.

Если пропускать влажный хлоръ въ разсѣянномъ дневномъ свѣтѣ чрезъ 99,5% метиловый спиртъ, то изъ послѣдняго образуется формалдегидъ; въ качествѣ промежуточнаго продукта при этомъ получается симметрическій дихлоръ-метиловый эфиръ:

$$2CH^2Cl(OH) = \begin{matrix} CH^2Cl \\ CH^2Cl \end{matrix} \!\!> O + H^2C$$

$$\begin{matrix} CH^2Cl \\ CH^2Cl \end{matrix} \!\!> O = HCl + CH^2O$$

Если метиловый спиртъ содержитъ много воды, то реакція сопровождается взрывомъ (Brochet) [7].

[1]) Michael. Ann. I, 419.
[2]) Lieb. Ann. 298, 274.
[3]) Gazz. chim. 14, 221—226.
[4]) Ann. 167, 293.
[5]) Bull. Soc. chim. Paris, 37, 298.
[6]) Ber. 19, 1841.
[7]) Compt. rend. 121, 133.

При электролизѣ гликоловой и глицериновой кислотъ (v. Miller) [1]) образуется CH^2O.

Въ незначительномъ количествѣ наблюдалось образованіе формальдегида при возстановленіи углекислоты водородистымъ палладіемъ. Если имѣть въ виду то обстоятельство, что ассимиляція углекислоты растеніями составляетъ главное условіе существованія зеленаго растительнаго организма, то эта реакція представляетъ очень большой интересъ въ біологическомъ смыслѣ. (Jahn [2]); Bach [3]).

Слѣдуетъ упомянуть также объ особыхъ способахъ приготовленія формальдегида.

Способъ Глокка (D. R. P. 21523; 109014) основанъ на окисленіи метана кислородомъ воздуха. Подробное описаніе см. дальше § 3.

Способъ Ипатьева [4]): послѣдній, при пропусканіи метиловаго спирта чрезъ нагрѣтую докрасна желѣзную трубку получилъ значительное количество формальдегида (до 25% отъ вѣса взятаго спирта), одновременно съ CH^2O выдѣляются горючіе газы, трубка же извнутри покрывается налетомъ угля.

Способъ Клара основанъ на превращеніи метиловаго спирта въ CH^2O (D. R. P. 21278; 108274). Подробное описаніе его см. дальше въ § 3.

Періодъ-ацетонъ и растворъ ѣдкаго натра даютъ формальдегидъ (Peratoner и Leonhardi) [5]).

Если пропускать озонъ въ водный растворъ хлористоводороднаго аллиламина, то, по прошествіи нѣкотораго времени, растворъ начинаетъ сильно возстановлять фелинговъ растворъ: признакъ, что произошло алдегидное расщепленіе; одновременно обнаруживается и перекись водорода. Реакція протекаетъ такъ:

$$CH^2{:}CH.CH^2.NH^2 + O^3 + H^2O =$$
$$= CH^2O + OHC.CH^2.NH^2 + H^2O^2$$

(C. Harries и P. Reichard) [6]).

Ассиметрич. дифенилэтиленъ при храненіи выдѣляетъ вслѣдствіе самоокисленія бѣлый осадокъ тріоксиметилена на стѣнкахъ сосуда, а

[1]) Ber. 27, 467.
[2]) Ber. 1889, 989.
[3]) Compt. rend. 116, 1389.
[4]) Ж. Р. Х. О. 1902, 192; Ber. 34, 598.
[5]) Gazz. chim. it. 18, 2, 298.
[6]) Ber. 37 (1904), 613.

также чувствуется ясно запахъ формальдегида при храненіи такихъ препаратовъ и особенно во время перегонки ихъ:

$$(C^6H^5)^2C{:}CH^2 + O^2 = (C^6H^5)^2CO + CH^2O$$

Раньше Гриньяръ сдѣлалъ подобное наблюденіе надъ α-метилъ-стироломъ $\begin{matrix} CH^3 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!C{:}CH^2$, а также Тиффено наблюдалъ такое же свойство у цѣлаго ряда α-алкилированныхъ и арилированныхъ стироловъ. Реакція напоминаетъ изящное расщепленіе двойныхъ связей, произведенное при помощи озона Гарріе (Harries) [1]).

Аткинсонъ и Дюрандъ, [2]) при испытаніи врачебныхъ эфиросодержащихъ рецептовъ на метиловый спиртъ, всегда получали сильную формалдегидную реакцію, при чемъ формальдегидъ распознавался какъ по запаху, такъ и при помощи морфинсѣрной кислоты. Такъ какъ нельзя было допустить, чтобы всѣ рецепты были фальсифицированы метиловымъ спиртомъ, то изслѣдованію были подвергнуты образцы чистаго эфира: при окисленіи раскаленной окисью мѣди получался формалдегидъ. Дальнѣйшія многочисленныя изслѣдованія эфира, который былъ доставленъ лучшими зарекомендованными заводами,—дали одинаковые результаты. Реакція можетъ быть выражена слѣдующимъ равенствомъ:

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>\!O + 4CuO = 4HC\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ H \end{matrix} + 4Cu + H^2O$$

О платиновой черни, какъ реактивѣ при окисленіи по этому равенству, извѣстно было уже давно (Watts, „Dictionary of Chemistry“). Но такъ какъ раскаленной мѣдной сѣткой, свернутой въ цилиндръ, обычно пользуются для качественнаго доказательства метиловаго спирта, то изслѣдователи обратили вниманіе на вышеприведенную реакцію. Трилза въ своей книгѣ: „Oxydation des alcools par l'action de contact, также касается этого вопроса (см. 198 стр.): въ качествѣ контактнаго вещества онъ пользовался небольшой платиновой спиралью, накаливаемою во время опыта вслѣдствіе реакціи окисленія; окислителемъ служилъ кислородъ воздуха. Въ числѣ другихъ продуктовъ окисленія, имъ былъ найденъ и формалдегидъ. Опыты съ ацетономъ и уксуснымъ алдегидомъ, произведенные аналогично предъидущему, дали въ числѣ другихъ продуктовъ окисленія также формалдегидъ. То же самое—глицеринъ и этиленъ-гликолъ.

[1]) Ber. 37 (1904), 1449.
[2]) Transact. Amer. Chem. Soc. $^{29}/_{12}$, 1905; Zeit. ang. ch. 1907, 79.

§ 2. Опыты Трилла надъ окисленіемъ метиловаго спирта въ формалдегидъ [1].

На этихъ опытахъ я останавливаюсь болѣе подробно, чѣмъ на другихъ, такъ какъ болѣе полнаго описанія относительно ихъ постановки въ литературѣ не имѣется, хотя съ выводами Трилла я не могу согласиться во многомъ; кромѣ того, изучаемая имъ реакція разработана лишь съ качественной стороны, а не съ количественной.

Опытъ насъ учитъ, пишетъ Трилла, что если мы будемъ пропускать пары метиловаго спирта въ смѣси съ воздухомъ чрезъ нагрѣтую платиновую спираль или нагрѣтый мѣдный сѣтчатый цилиндръ и если мы соберемъ конденсируемые жидкіе продукты, то ихъ химическій составъ крайне измѣнчивъ.

Качественный анализъ жидкости указываетъ, что она состоитъ изъ смѣси воды, метиловаго спирта, метилала, муравьинаго алдегида и небольшого количества кислыхъ продуктовъ. Количественный анализъ показываетъ, что пропорція метилала можетъ варьировать отъ 0 до 50 проц. по вѣсу формалдегида; пропорція послѣдняго можетъ быть сведена къ нулю.

Поэтому крайне интересно отдать отчетъ себѣ въ причинахъ, вліяющихъ на эти колебанія, ибо полученные результаты могли бы быть приложены къ изученію окисленія другихъ спиртовъ.

Не менѣе интересно изслѣдовать, способны ли пары метиловаго спирта, въ отсутствіи воздуха, превращаться въ формалдегидъ подъ вліяніемъ контакта—платиновой спирали?

Третій пунктъ, который также важно изучить,—это дѣйствіе влажности на окисленіе, т. е. на раскаливаемость платиновой спирали. Въ самомъ дѣлѣ, Толленсъ и Левъ въ своемъ размышленіи о лучшемъ расположеніи аппарата для окисленія паровъ метиловаго спирта усиленно настаиваютъ на неблагопріятномъ вліяніи на процессъ содержащейся въ спиртѣ воды.

Въ четвертыхъ, полезно познакомиться съ условіями, при которыхъ можетъ произойти раскаливаніе платиновой проволоки.

Наконецъ для расширенія круга заключеній, предстоитъ отдать отчетъ себѣ, могутъ ли окислительныя явленія, констатируемыя въ нашихъ опытахъ, быть воспроизведены другими тѣлами, играющими роль контактныхъ веществъ при высокой или низкой температурѣ.

[1] Trillat.—Oxydation des alcools par l'action de contact.

Слѣдовательно, вопросы, которые предстоитъ разрѣшить, могутъ быть резюмированы такъ:

1. Изученіе продуктовъ, образующихся во время окисленія, при измѣненіи температуры и степени раскаливаемости.

2. Дѣйствіе воздуха.

3. Изученіе вліянія воды на окисленіе, въ присутствіи контактнаго тѣла, и на опредѣленіе раскаливаемости.

4. Дѣйствіе различныхъ контактныхъ веществъ на пары метиловаго спирта.

Изученіе продуктовъ, образующихся во время окисленія.

„Мы уже неоднократно въ нашихъ прежнихъ трудахъ упоминали, что производство формалдегида сопровождается другими продуктами, каковы: метилалъ, муравьиная кислота и т. д.

Если мы возьмемъ продажный формалдегидъ въ растворахъ, иначе называемый: формолъ, формалинъ, и подвергнемъ его изслѣдованію, то убѣдимся, что онъ содержитъ большія или меньшія количества метилала и на лакмусовую бумажку производитъ слегка кислую реакцію.

Опытъ.—Мы пожелали отдать себѣ отчетъ въ условіяхъ, при которыхъ эти компоненты образуются и какія температуры приблизительно благопріятны ихъ образованію.

Для этого мы пропускали надъ платиновой спиралью, болѣе или менѣе нагрѣтой,—смѣсь паровъ спирта и воздуха и подвергли анализу продукты реакціи.

Мы оперировали при 100°—200°, при темнокрасномъ (около 400°), вишневокрасномъ (около 600°) и свѣтлокрасномъ (около 900°) каленіи.

Для первыхъ двухъ опытовъ мы пропускали пары метиловаго спирта въ смѣси съ воздухомъ чрезъ U-образную трубку, помѣщаемую въ асбестовый шкапъ, нагрѣваемый непосредственно пламенемъ. Продукты были потомъ конденсированы въ стклянкахъ, охлаждаемыхъ льдомъ (см. черт. 1).

Спиртъ былъ помѣщенъ въ пріемникѣ вмѣстим. 100 куб. с. и снабженъ спереди аппаратомъ для поглощенія углекислоты.

Стклянки—конденсаторы состояли:

1) Изъ 4 штукъ стклянокъ, охлаждаемыхъ смѣсью льда и поваренной соли; 2) стклянки съ водою; 3) стклянки, содержащей титро-

ванный растворъ ѣдкаго натра; 4) стклянки, содержащей растворъ ѣдкаго натра для избѣжанія поглощенія углекислоты изъ воздуха со стороны водяного насоса.

Въ тѣхъ опытахъ, которые были произведены надъ раскаленной платиною, U—образную трубку замѣняли прямой трубкой, содержащей платиновую спираль, раскаливаемую между двумя цилиндрами, приготовленными изъ мѣдной сѣтки, и охлаждаемую при посредствѣ холодильника. Для стклянокъ—пріемниковъ расположеніе оставалось то же самое (черт. 2).

Спиртъ помѣщался въ колбу, производилось просасываніе воздуха, и одновременно платиновая спираль электрическимъ токомъ доводилась до различныхъ температуръ раскаливанія.

Качественное и количественное изслѣдованіе было произведено по методамъ, которые мы укажемъ позже, когда перейдемъ къ количественному опредѣленію муравьинаго алдегида и метилала.

Заключеніе: Каждый опытъ нами производился надъ 50 куб. с. метиловаго спирта и далъ слѣдующіе результаты:

1. Окисленіе метиловаго спирта имѣетъ мѣсто уже при температурахъ ниже 200°. При этой температурѣ, почти не образуется кислыхъ продуктовъ. Присутствіе метилала возможно было уже доказать.

2. При температурѣ темнокраснаго каленія, образованіе формалдегида возрастаетъ, а также и количество образующагося метилала.

3. При температурѣ вишневокраснаго каленія, образованіе формалдегида уменьшается, между тѣмъ какъ количество метилала увеличивается, а равно и кислотность.

4. При свѣтлокрасномъ каленіи, количество алдегида уменьшается количество же образующейся углекислоты возрастаетъ.

Вліяніе воздуха.

Это изученіе входитъ въ область предъидущаго. На самомъ дѣлѣ, если удвоить или утроить количество кислорода (такъ какъ аппаратъ урегулированъ для извѣстнаго расхода воздуха), то повышеніе температуры наблюдается непосредственно по степени раскаливанія платиновой проволоки, и накаливаніе можно довести до свѣтлаго каленія. Собранные продукты соотвѣтствуютъ тѣмъ случаямъ, которые мы раньше наблюдали. Но можно задаться вопросомъ, произойдетъ ли образованіе алдегида въ отсутствіе кислорода.

Этотъ вопросъ представляетъ большой интересъ, ибо съ нимъ связано изученіе тѣхъ условій, при которыхъ могутъ образоваться вообще алдегиды.

Для рѣшенія его, мы предприняли слѣдующій методъ работы:

Опытъ. Въ колбу вмѣстим. 100 куб. с. мы помѣстили химически чистый метиловый спиртъ. Колба была соединена съ аппаратомъ для изученія окисленія, описаніе котораго нами дано раньше. Только для избѣжанія доступа воздуха, нижняя часть трубки была соединена при помощи узкой трубки съ рядомъ охлаждаемыхъ пріемниковъ—конденсаторовъ, содержащихъ воду, въ которую были опущены соединительныя трубки. Для приведенія аппарата въ дѣйствіе, доводятъ колбу до температуры 30° при помощи водяной бани, въ которой она была помѣщена, потомъ пускаютъ въ ходъ водяной насосъ. Пары метиловаго спирта не замедлятъ вытѣснить весь воздухъ, содержащійся въ системѣ. По прошествіи 10 мин. (приблизительно), пускаютъ въ платиновую спираль электрическій токъ, при чемъ послѣдняя доводится до раскаливанія.

Пары конденсируются въ охлаждаемыхъ льдомъ пріемникахъ, и послѣ операціи продуктъ анализируется на содержаніе въ немъ формалдегида и метилала.

Такимъ образомъ въ два опыта было испарено по 50 гр. метиловаго спирта.

Содержаніе пріемниковъ—конденсаторовъ было проанализировано; оказалось CH^2O: 4, 7 гр.

Заключеніе. Метиловый спиртъ, въ соприкосновеніи съ раскаленной до красна платиновою спиралью, можетъ быть отчасти преобразованъ въ формалдегидъ, въ отсутствіе кислорода.

Вліяніе воды: аппаратъ для опредѣленія раскаливаемости контакта.

„Для того, чтобы судить о вліяніи воды на дѣйствіе контакта платиновой спирали представимъ себѣ слѣдующее расположеніе аппарата (чер. 3):

Опытъ. Аппаратъ состоитъ изъ ящика, сдѣланнаго изъ азбеста BB^1, шир. 15 сант., высот. 20 сант. и внутр. діам. 6 сант. Внутри этого ящика находится въ DD^1 U—образная трубка, вершина которой выходитъ въ крышку C ящика и боковыя трубки: одна соединена съ насосомъ, а другая съ пріемникомъ A при помощи трубки F.

БІБЛІОТЕКА
Харківського Медичн. Інстит.
№
Шифр

Внутри этой U—образной трубки находится платиновая спираль *mn*, приготовленная изъ платиновой проволоки длиною 50 сант. и діам. $^1/_{10}$ милим.

Для избѣжанія всякой возможности взрыва, мы расположили въ EE^1 два цилиндра изъ мѣдной сѣтки, входящихъ плотно въ каждую изъ вѣтвей трубки.

Температура внутри асбестоваго ящика, а слѣдоват. температура, до которой нагрѣвается платиновая спираль, прежде чѣмъ она не придетъ въ раскаленное состояніе, указывается термометромъ T.

Для того, чтобы слѣдить за появленіемъ раскаливанія, имѣется расположенное противъ платиновой спирали круглое окошко K, которое позволяетъ судить о томъ моментѣ, когда наступило раскаливаніе.

На тотъ случай, чтобы впускъ воздуха въ аппаратъ чрезъ это отверстіе не затормозилъ ходъ операціи, принимаютъ мѣры о закрытіи этого отверстія листикомъ слюды, который прикрѣпляютъ при помощи замазки.

Спиртъ, пары котораго увлекаются струей просасываемаго воздуха, помѣщается въ колбу A удлиненной формы, вмѣст. 50 куб. с. въ колбу эту опущена приводящая воздухъ трубка.

Пары конденсируются при помощи холодильника и собираются въ пріемникахъ—конденсаторахъ, расположенныхъ въ L. Въ M и N находятся 2 пріемника, предназначенные для задерживанія влажности и углекислоты.

Для того, чтобы пустить аппаратъ въ ходъ, просасываютъ воздухъ при помощи насоса и нагрѣваютъ асбестовый ящикъ съ помощью газовой горѣлки.

По прошествіи нѣкотораго времени, около $^1/_2$ часа, температура термометра останавливается и не измѣняется уже безъ перемѣны источника теплоты.

Въ этотъ моментъ наблюдаютъ чрезъ круглое отверстіе ящика, происходитъ ли раскаливаніе.

Часто оно сопровождается небольшимъ взрывомъ, который ограничивается внутреннимъ пространствомъ, гдѣ помѣщена платиновая спираль, благодаря расположенію прибора, и можетъ быть значительно уменьшено, если мы позаботимся о сближеніи 2 мѣдныхъ тампоновъ.

Повышаютъ температуру до тѣхъ поръ, пока не будетъ замѣтно

раскаливаніе платины; въ этотъ моментъ прекращаютъ опытъ, и начинаютъ операцію снова съ новой смѣсью воды и спирта.

Такимъ образомъ послѣдовательно оперируютъ на чистомъ метиловомъ спиртѣ и спиртѣ съ содержаніемъ воды отъ 5 до 90 проц.

Добавимъ, что спиртъ или смѣсь были легко нагрѣты до средней температуры 40° и водяной насосъ расходовалъ въ 1 мин. 1,7 л. воды, это приблизительно около 3 л. воздуха въ 1 минуту.

Первое заключеніе, которое можно сдѣлать,—то, что, при работѣ съ безводнымъ метиловымъ спиртомъ при температурахъ ниже 400°, нельзя достичь раскаливанія платиновой спирали. Во всякомъ случаѣ, уже окисленіе паровъ спирта происходило раньше этой температуры.

Напротивъ, какъ только метиловый спиртъ былъ разбавленъ водою, раскаливаемость спирали наблюдается, поскольку количество воды приближается къ извѣстной границѣ, указываемой кривой.

Заключеніе. Вопреки мнѣнію достаточно большого числа химиковъ наши опыты очень наглядно демонстрируютъ, что присутствіе воды въ спиртѣ не препятствуетъ проявленію дѣйствія контакта.

Теперь мы сдѣлаемъ обзоръ результатовъ, полученныхъ нами; насколько они касаются температуры, они не могутъ быть обобщены; они относятся лишь къ опытамъ, произведеннымъ въ опредѣленныхъ условіяхъ. Очевидно, что много факторовъ: діаметръ платиновой проволоки, быстрота воздушной струи, температура спиртовой смѣси—оказываютъ большое вліяніе на результаты.

Это объясняетъ аномаліи кривой.

Но изъ опыта, даже когда онъ проведенъ въ неполныхъ условіяхъ, нужно умѣть извлечь то, что онъ можетъ дать.

Мы имѣемъ право утверждать съ убѣжденіемъ, что присутствіе воды не служитъ препятствіемъ для дѣйствія контакта, и даже мы можемъ допустить, что оно благопріятствуетъ ему.

И съ точки зрѣнія растительной физіологіи это утвержденіе имѣетъ значеніе: на самомъ дѣлѣ, химическія явленія, обязанныя контакту, протекаютъ въ присутствіи воды.

Мною приведенъ дословный переводъ изъ книги Трилла. Какъ можно судить по заключенію автора, онъ строго отнесся къ трудамъ химиковъ, изслѣдовавшихъ этотъ вопросъ раньше, и пришелъ къ противоположному ихъ взглядамъ выводу относительно вліянія воды.

ГЕРБАРІЙ 1936
БІБЛІОТЕКА Харківського Медичн. Інституту № 4974 Інв.

Главная ошибка Трилла заключается въ томъ, что онъ принялъ получаемую пропусканіемъ воздуха чрезъ нагрѣтый до 40° ц. безводный или водный спиртъ смѣсь паровъ спирта, воды, кислорода и азота за содержащую столько спирта въ парахъ, сколько его содержится въ первоначальномъ спиртѣ до пропусканія; такъ напр. по Трилла выходитъ, что если спиртъ содержитъ 80% $CH^3(OH)$ и 20% H^2O, то и въ парахъ сохраняется такое же отношеніе между $CH^3(OH)$ и водою. Многочисленные опыты, произведенные мною лично надъ смѣсями спирта и воды различнаго состава, при пропусканіи чрезъ нихъ струи воздуха около 2,5 л. въ 1 мин.,—убѣдили меня, что получающаяся при этомъ смѣсь изъ паровъ спирта, воды и воздуха никогда ни содержитъ спирта и воды въ такомъ количествѣ, сколько ихъ содержится въ первоначальной смѣси, а всегда увлекаемая воздухомъ смѣсь богаче спиртомъ, чѣмъ исходный матеріалъ. Даже первые продукты изъ 55%—наго спирта содержали больше 90 % $CH^3(OH)$, это при часовомъ веденіи опыта. Такъ напр. въ 41 оп. взятъ былъ 54%-ый спиртъ въ количествѣ 529 гр.; струей воздуха, въ 1 мин. 2,58 л., въ продолженіе 75 мин. отогнано 156 гр. (29,4% всего количества). Отгонъ содержалъ 81,5%—ный спиртъ. *Опытъ* 30: взятъ былъ 73,3% спиртъ въ количествѣ 420 гр.; струей воздуха въ 2,466 л. въ 1 мин. при темпер. 45—45,5° ц., впродолженіи $1^1/_2$ ч., было отогнано 141 гр. спирта (33,8% отъ первоначальнаго количества) 100%—наго содержанія. *Опытъ* 35: Спиртъ 68%—ный въ количествѣ 370 гр.; струей воздуха въ 2,52 л. въ 1 мин. въ продолженіи 75 мин. было отогнано 133 гр. (35,9% отъ первоначальнаго количества) съ содержаніемъ 93,83% $CH^3(OH)$. Изъ своего многочисленнаго опытнаго матеріала я могъ бы привести болѣе 30 примѣровъ, убѣдительно доказывающихъ, что содержаніе спирта и воды въ смѣси, отгоняемой струей воздуха, значительно варируетъ въ зависимости отъ температуры въ парахъ дефлегматора и скорости струи воздуха. Можно изъ 50%—наго спиртового раствора отогнать смѣсь, содержащую 100 и 99,5% CH^3OH. Слѣдовательно діаграмма кривой, построенная Трилла, совершенно не соотвѣтствуетъ его заключеніямъ. Что такое опыты Трилла и мои? Это не что иное, какъ перегонка спирта, но только производимая при болѣе низкой температурѣ благодаря струѣ воздуха. Тѣ же самые законы, которые управляютъ перегонкой въ обычныхъ условіяхъ,—приложимы и здѣсь въ данномъ случаѣ (см. Sorel La Distillation, 139: выводы Дюкло). Заключенія же Трилла противорѣчатъ имъ.

Опредѣленіе температуры раскаливанія, производимое Трилла, на самомъ дѣлѣ не соотвѣтствуетъ температурѣ раскаливанія платины во все время процесса окисленія, а температурѣ вспышки смѣси паровъ спирта и воздуха, подогрѣтыхъ до извѣстной температуры; и дѣйствительно, при извѣстномъ содержаніи въ газовой смѣси кислорода и паровъ $CH^3(OH)$ можетъ произойти ихъ вспышка, въ результатѣ которой въ трубкѣ появляется пламя; послѣднее нѣкоторое время держится и накаливаетъ платиновую проволоку; но это не есть температура раскаливанія контакта вслѣдствіе процесса окисленія, а температура вспышки; если бы это раскаливаніе продолжалось во время всего опыта, длившагося $^1/_2$—1 ч., то здѣсь мы имѣли бы температуру раскаливанія. Ничего подобнаго въ опытахъ Трилла не было.

Вообще опыты его не опровергаютъ выводовъ, сдѣланныхъ раньше его другими изслѣдователями, и не соотвѣтствуютъ тому заключенію, которое онъ сдѣлалъ; это—качественные опыты, изъ коихъ какихъ либо количественныхъ выводовъ извлечь нельзя. Что же касается до его опыта съ 100%-нымъ метиловымъ спиртомъ и заключенія насчетъ накаливанія платиновой проволоки только при температурахъ выше 400°, въ данномъ случаѣ его опытъ былъ поставленъ неудовлетворительно, такъ какъ я при своихъ опытахъ съ платиновымъ контактомъ получилъ иные результаты.

Вліяніе пористыхъ тѣлъ. Аппаратъ для изученія.

„Платиновая чернь не всегда дѣйствуетъ одинаково: или продуктъ окисленія бываетъ ограниченъ полученіемъ алдегида, какъ это мы увидимъ дальше, или образуется соотвѣтственная кислота. Авторы, употреблявшіе платиновую чернь, не всегда приходили къ тожественнымъ продуктамъ окисленія. Это зависитъ отъ того, что условія, въ которыхъ они производили опыты, не были одинаковы; такъ какъ главные факторы, вліяющіе на эти реакціи, по существу различнаго порядка.

Надо замѣтить, что не было наблюдаемо образованіе ацеталовъ (метилалоль).

Мы повторили съ платиновою чернью большое число опытовъ, произведенныхъ нами со спиралью, и констатировали, что существуетъ полная аналогія между полученными продуктами, но пропорція ихъ варировала съ количествомъ пропущеннаго воздуха.

Чтобы дать себѣ отчетъ о ходѣ окисленія дѣйствіемъ контакта при низкой температурѣ, нужно было найти способъ дѣйствія, позво-

ляющій измѣнять условія опыта. Послѣ нѣкотораго числа пробъ мы остановились на слѣдующемъ приборѣ:

Помѣщаютъ 9 трубокъ U—образной формы 1½ сант. діам. въ среднемъ, высотою 18 сант. въ водяную баню съ регуляторомъ. Онѣ располагаются серіями по 3 трубки, соединенныя между собою. Каждая изъ нихъ имѣетъ въ нижней части маленькую трубку для спуска, снабженную каучукомъ, запертымъ стекляной палочкой; эта трубочка вставляется въ неподвижную корковую пробку, укрѣпленную на днѣ водяной бани такъ, что спускъ жидкости производится внѣ бани. Верхняя часть каждой изъ трубокъ закрывается каучуковой пробкой, чрезъ которую проходитъ колѣнчатая стеклянная трубка соединяющая ихъ между собою. Послѣдняя трубка находится въ сообщеніи со стеклянными пріемниками, охлаждаемыми снѣгомъ, и водянымъ насосомъ. Если пустить въ дѣйствіе воданой насосъ, то чрезъ серію изъ 9 трубокъ прососется струя воздуха, насыщенная парами изслѣдуемой жидкости.

Теперь переходимъ къ помѣщенію въ трубку веществъ, предназначаемыхъ для контактнаго дѣйствія.

Мы для этого воспользовались кусками пемзы, пропитанной платиновою чернью.

Платиновая чернь, употребляемая нами, была приготовлена слѣдующимъ образомъ.

Къ 50 гр. хлорной платины, растворенной въ 50—60 куб. с. воды, было прибавлено 70 куб. с. формалдегида, потомъ при охлажденіи введено было 50 гр. NaOH, растворенпаго предварительно въ 50 куб. с. воды.

Когда большая часть платины осядетъ, послѣ 12 часового стоянія, фильтруютъ съ помощью насоса и собираютъ желтоватый растворъ, который затѣмъ нагрѣвается до кипѣнія для осажденія металла; осадки соединяются и заботливо промываются съ декантированіемъ.

Черный осадокъ, хотя и влажный, уже начинаетъ абсорбировать кислородъ на фильтрѣ, осадокъ отпрессовываютъ въ фильтровальной бумагѣ и высушиваютъ надъ сѣрной кислотою.

Платиновая чернь, полученная такимъ образомъ, отличается наивысшей активностью. Куски пемзы, величиною съ вишневую косточку, предварительно промываютъ ѣдкимъ натромъ, кислотами и пропускаютъ сквозь сито. Послѣ ихъ высушиванія, оставляютъ ихъ въ вакуумѣ въ продолженіи 48 часовъ. Затѣмъ они помѣщаются въ платиновую чернь, въ которой и встрахиваются; чернь пристаетъ къ нимъ съ поверхности. Рекомендуется употреблять большія количества платиновой черни, въ пропорціи 1% по вѣсу пемзы.

Заливъ спиртъ въ колбу, пропускаютъ струю воздуха и послѣ нѣсколькихъ часовъ анализируютъ содержимое пріемниковъ.

Иногда случается, что небольшое количество жидкости скопляется на днѣ U—образныхъ трубокъ. Когда это имѣетъ мѣсто, то продуктъ собираютъ, выпустивъ жидкость чрезъ нижнія трубочки.

Кромѣ того, такое расположеніе позволяетъ констатировать вліяніе контакта, обсыпаннаго платиновою чернью,—на пары спирта.

Всякій опытъ производится надъ 20 куб. с. изслѣдуемаго спирта.

Температуры, до которыхъ нагрѣваютъ аппаратъ, варируютъ отъ 0 до 80°. Послѣ каждаго опыта содержаніе стеклянокъ анализируется извѣстными пріемами.

Такимъ образомъ мы могли констатировать полную тожественность продуктовъ, получаемыхъ контактомъ съ платиновою чернью, при низкой сравнительно температурѣ,—съ продуктами, полученными раньше контактомъ съ раскаленною платиновою спиралью. Заключеніе изъ этихъ опытовъ такое, что платиновая спираль, а также платиновая чернь и контактныя другія вещества, даютъ тѣ же продукты окисленія; пропорція ихъ измѣняется лишь съ избыткомъ кислорода или возрастаніемъ температуры".

Технические способы добыванія.

§ 3. Для техническаго добыванія формадегидныхъ растворовъ въ литературѣ имѣются указанія на способъ Трилла (D. R. P. 55176). Онъ въ сущности состоитъ въ распыливаніи метиловаго спирта и пропусканіи его надъ раскаленными пористыми тѣлами въ присутствіи просасываемаго воздуха.

Добываніе распадается на двѣ части:

1. Распыливаніе.

2. Окисленіе.

Въ качествѣ сырого матеріала можно употреблять какъ обыкновенный (сырой), такъ и ректифицированный метиловый спиртъ, абсолютный и водный (черт. 3).

Помѣщаютъ спиртъ въ мѣдный котелъ A, вмѣстимостью 100 литровъ, и нагрѣваютъ паромъ съ помощью двойного дна (*a*). Въ своей верхней части котелъ имѣетъ соединительную трубку B, которая согнута подъ прямымъ угломъ и сходитъ въ тонкій шпицъ или расшире-

ніе съ отверстіями C. Превращенный въ паръ алкоголь улетучивается въ видѣ тумана. Конецъ трубки, чрезъ которую выдѣляются пары спирта, вставленъ на 1 сант. глуб. въ открытую съ одной стороны широкую мѣдную трубу D. Другой конецъ трубы D находится въ соединеніи съ пріемникомъ, въ которомъ конденсируется формальдегидъ. Въ среднѣ этой трубки, которая имѣетъ 10 сант. въ діам. и длиною 1 м. и расположена горизонтально, находится расширеніе E, которое наполнено отчасти пористыми веществами, какъ напр. древесный уголь, ретортный уголь, коксъ, кирпичная мелочь и т. д.

Горизонтальная трубка можетъ нагрѣваться непосредственно до тѣхъ поръ, пока пористая масса не раскалится до свѣтло—или темно-краснаго каленія, смотря по роду употребляемаго контактнаго вещества, потомъ пріемникъ сообщается съ водянымъ насосомъ, который и пускается въ ходъ.

Работа состоитъ въ слѣдующемъ: доводятъ спиртъ до кипѣнія; пары спирта при выходѣ изъ отверстій трубки распыливаются и встрѣчаютъ пористую массу. Такъ какъ воздуха подается достаточное количество, то при этомъ происходитъ окисленіе спирта въ формальдегидъ; послѣдній всасывается въ пріемники; всасывающій насосъ способствуетъ также входу воздуха въ открытую трубку при H.

Формальдегидъ можно этимъ способомъ получить или въ растворѣ, или въ соединеніи съ другими тѣлами. Въ первомъ случаѣ слѣдуетъ пропускать его въ воду или спиртъ, во второмъ—чрезъ вещество, которое съ нимъ образуетъ продукты присоединенія или конденсаціи (уплотненія).

Что касается выходовъ, въ литературѣ не имѣется никакихъ данныхъ относительно этого. Но судя по нѣкоторымъ опытамъ, поставленнымъ мною въ аналогичныхъ условіяхъ, выходы крайне незначительны, такъ что способъ, привилегированный Трилла, едва ли находитъ примѣненіе въ заводской практикѣ, кромѣ того, онъ небезопасенъ въ пожарномъ отношеніи, что находится въ зависимости отъ устройства аппарата.

Въ послѣднее время М. Кларъ (Лейпцигъ-Линденау) и Шульце (Марбургъ на Лану) взяли привилегію на способъ полученія альдегидовъ, соотвѣт. формальдегида (D. R. P. 106495), который „отличается тѣмъ, что для болѣе безопаснаго и раціональнаго полученія требуемой для дѣла смѣси спирта и воздуха, регулируемы количества мельчайше распредѣленнаго спирта (съ цѣлью полученія большихъ поверхностей соприкосновенія) вводятся въ аппаратъ противъ струи воздуха, которая въ свою очередь также регулируется и предварительно разбавляется азотомъ, остающимся отъ процесса, при чемъ воздухъ, или спиртъ, или ихъ смѣсь поддерживается во время смѣшиванія въ нагрѣтомъ состояніи. Этотъ способъ полученія смѣси долженъ имѣть извѣстныя преимущества.

Обыкновенно добываніе формальдегида происходило такимъ образомъ, что чрезъ большое количество поддерживаемаго на постоянномъ уровнѣ метиловаго спирта просасывался или нагнетался атмосферный воздухъ; полученная смѣсь воздуха и спирта приводилась въ соприкосновеніе съ раскаленной контактной массой. По Клару и Шульце этотъ способъ работы при промышленномъ веденіи дѣла заключаетъ очень значительный недостатокъ, а именно: для полученія смѣси спирта и воздуха, способной къ безопасному и безъ всякаго взрыва окисленію, а также содержащей опредѣленный избытокъ спирта,—воздухъ просасывается всегда чрезъ сораздѣло большой избытокъ древеснаго спирта, вслѣдствіе чего этотъ способъ работы особенно опасенъ въ пожарномъ отношеніи. Далѣе, онъ обусловливаетъ большой избытокъ метиловаго спирта сравнительно съ поступающимъ воздухомъ, такъ что смѣсь спирта и воздуха содержитъ больше метиловаго спирта, чѣмъ это требуется для спокойнаго окисленія пропускаемыхъ надъ раскаленной контактной массой, вслѣдствіе чего увеличивается расходъ метиловаго алкоголя и весь ходъ работы становится мало раціональнымъ. Наконецъ, такъ какъ испаряемый метиловый спиртъ находится въ спокойномъ состояніи, то нѣтъ никакой возможности ни получить безпрерывно воздушно-спиртовую смѣсь опредѣленнаго состава (такую смѣсь, которая обезпечивала бы на основаніи опыта лучшіе выходы), ни быть увѣрену, вслѣдствіе измѣняющагося уровня въ зависимости отъ испаренія метиловаго спирта, что смѣсь не содержитъ слишкомъ мало спирта сравнительно съ воздухомъ, а такая смѣсь отличается большей или меньшей взрывчатостью.

Для полученія смѣси воздуха и спирта всегда одинаковаго состава,—смѣси, особенно пригодной для образованія формальдегида, не надо воздухъ просасывать или нагнетать чрезъ большое количество спирта, для насыщенія его парами послѣдняго въ достаточной степени, но достаточно поступать слѣдующимъ образомъ: въ особомъ смѣсительномъ аппаратѣ, для достиженія большихъ поверхностей соприкосновенія, воздушной струѣ, прогрѣтой въ достаточной степени и предварительно

измѣряемой и разбавленной для уменьшенія сильнаго окисленія и полученія высшихъ формальдегидныхъ выходовъ выбывшимъ изъ процесса азотомъ, противопривидется находящіяся въ движеніи отмѣренныя количества тщательно распредѣленнаго метиловаго спирта.

Не введенный еще до сего времени въ практику при добываніи формальдегида противоструйный принципъ и разбавленіе воздушно-спиртовой смѣси азотомъ приводитъ къ новому техническому эффекту, заключающемуся въ томъ, что при семъ способѣ не только получаются большія поверхности соприкосновенія между спиртомъ и воздухомъ, вслѣдствіе чего достигается достаточное снабженіе воздуха уже очень малыми въ единицу времени наличными количествами метиловаго спирта, но, благодаря примѣненію разбавленнаго азотомъ воздуха, окисленіе протекаетъ настолько умѣренно, что воздухъ можно употреблять насыщеннымъ сравнительно незначительнымъ избыткомъ метиловаго спирта, не опасаясь воспламененія. Затѣмъ благодаря примѣненію находящихся въ движеніи воздушныхъ и спиртовыхъ количествъ создается возможность ихъ регулированія, что ведетъ къ полученію воздушно—спиртовой смѣси равномѣрнаго и опредѣленнаго состава.

Для осуществленія только что описаннаго способа служитъ представленный въ чертежѣ смѣсительный аппаратъ. (Черт. 4).

Смѣсительный цилиндръ металлической или глиняный. Снизу вводится прогрѣтый воздухъ; газообразная смѣсь изъ паровъ метиловаго спирта и воздуха, при выходѣ изъ аппарата, должна показывать температуру 45—50°, послѣдняя оказалась самой пригодной для полученія правильнаго смѣсительнаго отношенія и для благопріятнаго теченія реакціи. Вмѣсто предварительно прогрѣтаго воздуха, такой температуры реакціонной смѣси можно добиться снабженіемъ цилиндра водянымъ кожухомъ или прогрѣваніемъ при помощи пара.

Метиловый спиртъ вводится въ цилиндръ непосредственно подъ крышку и течетъ чрезъ распредѣлитель навстрѣчу струѣ подаваемаго снизу воздуха. Въ находящейся въ нижней части башни насадкѣ, состоящей изъ кокса, происходитъ внутреннее смѣшеніе обоихъ веществъ.

Въ случаѣ избытка спирта, стекающаго на дно цилиндра, онъ снова подается въ резервуаръ насосомъ. Устраненіе большихъ количествъ жидкаго метиловаго спирта имѣетъ значеніе въ смыслѣ обезопасенія всего производства, такъ какъ при этомъ не можетъ произойти большого, угрожающаго опасностью пожара, воспламененія спирта. Прилитіе метиловаго спирта изъ резервуара такъ устроено, что оно легко

можетъ быть прекращено. Полученная такимъ образомъ воздушно—спиртовая смѣсь извѣстнымъ способомъ пропускается чрезъ контактныя массы, въ соприкосновеніи съ которыми наступаетъ реакція, образовавшійся алдегидъ конденсируется. Такъ какъ отъ вводимаго въ аппаратъ воздуха отнимается весь кислородъ при прохожденіи смѣси въ окислительной трубкѣ, то, какъ было упомянуто уже выше, выходящій изъ другого конца аппарата почти чистый азотъ можно съ выгодой примѣнять для разбавленія реакціонной смѣси.

Я въ предъидущемъ привелъ въ дословномъ переводѣ содержаніе патента Клара. Оно не соотвѣтствуетъ громкому названію способа полученія алдегидовъ, соотвѣтственно формальдегида, какъ было обозначено Кларомъ, а есть не что иное, какъ способъ раціональнаго смѣшиванія воздуха съ парами спирта для полученія реакціонной смѣси. Самый же процессъ добыванія формальдегида и др. алдегидовъ—надо предполагать остается прежній; объ устройствѣ окислительнаго аппарата авторъ не обмолвился ни однимъ словомъ: какой формы онъ? въ родѣ ли аппарата Трилла? или иной? намъ остается совершенно неизвѣстнымъ. Въ основѣ устройства самаго смѣсительнаго аппарата положенъ противоструйный принципъ; примѣненіе его уже давно извѣстно въ тѣхъ производствахъ, въ которыхъ дѣло касалось или раціональнаго поглощенія газовъ изъ смѣсей поглотителями (напр. водою), или лучшаго перемѣшиванія реагирующихъ жидкихъ и газообразныхъ веществъ (полочная башня Люнге). Смѣсительный аппаратъ Клара можно разсматривать и съ другой стороны: это—обыкновенный ректификаціонный аппаратъ, въ которомъ ректификація производится при пониженной температурѣ благодаря струѣ воздуха. Какъ убѣдили меня произведенные мною лично опыты, при такомъ способѣ ректификаціи, можно добыть изъ чистаго водянаго спирта—спиртъ со столь высокой процентностью, какую въ обычныхъ ректификаціонныхъ аппаратахъ получить немыслимо. Такъ напр. изъ 89—90 процентнаго спирта, можно отогнать 99,5—100% спиртъ, не прибѣгая къ высушивающимъ веществамъ, поглощающимъ влажность (см. мои опыты во 2-ой части книги).

Переходимъ теперь къ способу Глэкка.

(D. R. P. № 109014). Формальдегидъ добывается окисленіемъ метана или содержащей его газовой смѣси посредствомъ кислорода воздуха при употребленіи мѣди, пемзы, асбеста или смѣси этихъ веществъ въ качествѣ контактной массы. Напримѣръ, метанъ смѣшиваютъ съ равнымъ объемомъ воздуха и пропускаютъ чрезъ нагрѣтую до темно-

БІБЛІОТЕКА
Харківського Медичн. Інституту
№
Шифр

краснаго каленія (около 600°) трубу, наполненную зернистой, возстановленной изъ окиси мѣдью. Продукты реакціи охлаждаются, промываются водою, смѣшиваются приблизительно съ равнымъ объемомъ воздуха, какъ и въ первый разъ, и пропускаются чрезъ вторую трубу съ контактной массой, нагрѣтую до темнокраснаго каленія; охлажденные продукты промываются и т. д., операція пропусканія чрезъ накаленное контактное вещество повторяется до тѣхъ поръ, пока не окислится весь метанъ. Благодаря тому, что воздухъ примѣшивается не сразу, а небольшими порціями, температура реакціи умѣряется. Въ первой трубѣ теплоты, выдѣляющейся при горѣніи метана, достаточно для поддержанія контактной массы въ раскаленомъ состояніи безъ притока тепла извнѣ; чрезъ слѣдующія трубы, благодаря вымыванію продуктовъ окисленія и дальнѣйшимъ прибавкамъ воздуха, газъ проходитъ настолько разбавленнымъ, что необходимо нагрѣваніе снаружи. Промывныя воды содержатъ метиловый спиртъ и формалдегидъ. При употребленіи катализатора—платины, не образуется и слѣдовъ этихъ продуктовъ. Если вмѣсто чистаго метана подвергаютъ обработкѣ газовую смѣсь изъ коксовыхъ печей или свѣтильный газъ, то работаютъ подобнымъ же образомъ; водородъ и окись углерода окисляются при этомъ раньше метана. Для сжиганія водорода можно помѣстить въ первой трубѣ платину, въ присутствіи которой можно окислить водородъ при низкой температурѣ (около 177°), не измѣняя метана.

Въ литературѣ имѣются указанія, что окисленіе метана въ формалдегидъ находитъ примѣненіе въ заводской техникѣ, такъ напр. во Франціи (Côte-d'Or) формалдегидъ добывается изъ метана, который получается при сухой перегонкѣ дерева. Окисленіе газа, смѣшаннаго съ воздухомъ, слѣдуетъ въ мѣдныхъ трубахъ, наполненныхъ мѣдной тканью. Ежедневная производительность завода составляетъ 300 кил. формалина (A. Morel, J. Pharm. chim. [6,] 21, 177).

Метанъ, окисляясь перекисью водорода, образуетъ въ числѣ прочихъ продуктовъ также и формалдегидъ. Для осуществленія этой реакціи метанъ пропускаютъ чрезъ концентрированный растворъ перекиси водорода при охлажденіи. Такимъ же образомъ дѣйствуетъ и растворъ надсѣрной кислоты, получающійся электролитическимъ окисленіемъ сѣрной кислоты уд. в. 1,35—1,50 при помощи тока плотностью въ 500 амп. на 1 кв. дециметръ поверхности анода. Для избѣжанія образованія метиловаго эфира, реакцію окисленія и въ данномъ случаѣ

рекомендуется вести при охлажденіи. (Франц. пат № 352687, Lange et Elworthy).

Этотъ способъ окисленія метана едва-ли найдетъ примѣненіе въ техникѣ вслѣдствіе дороговизны электрической энергіи; тѣмъ болѣе, метанъ, которымъ можно располагать, какъ исходнымъ матеріаломъ, содержитъ нѣкоторыя примѣси, напр. H^2, CO и т. д. (въ газовой смѣси коксовыхъ печей, въ свѣтильномъ газѣ, выдѣляющемся при сухой перегонкѣ дерева), а слѣдоват. такой метанъ для окисленія потребуетъ гораздо больше надсѣрной кислоты, чѣмъ если бы онъ употреблялся одинъ безъ примѣсей.

Этимъ я и закончу обозрѣніе техническихъ способовъ добыванія формалина, на основаніи литературныхъ данныхъ.

§ 4. Свойства формалдегида.

Формалдегидъ,—газъ, съ своеобразнымъ запахомъ, сгущающійся при сильномъ охлажденіи въ безцвѣтную, подвижную жидкость, съ точкой кипѣнія при—21°, уд. вѣса 0,8153 при—20°, 0,9172 при—80°.

Вода поглощаетъ до 50 проц. формалегиднаго газа; растворъ содержитъ, кромѣ газообразнаго CH^2O, также гидратъ $CH^2(OH)^2$—гипотетич. метиленъ-гликолъ и нелетучіе полигидраты, какъ, напр., $(CH^2)^2O(OH)^2$, которые соотвѣтствуютъ поли—этилень-гликолямъ.

Таблица удѣл. вѣс. и процентнаго содержанія формалдегида въ водныхъ растворахъ при 18,5° (по Лютке).

Проц.	Уд. в.	Проц.	Уд. в.	Проц.	Уд. в.	Проц.	Уд. в.	Проц.	Уд. в.
1	1.002	9	1.023	17	1.041	25	1.064	33	1.078
2	1.004	10	1.025	18	1.043	26	1.067	34	1.079
3	1.007	11	1.027	19	1.045	27	1.069	35	1.081
4	1.008	12	1.029	20	1.049	28	1.071	36	1.082
5	1.015	13	1.031	21	1.052	29	1.073	37	1.083
6	1.017	14	1.033	22	1.055	30	1.075	38	1.085
7	1.019	15	1.036	23	1.058	31	1.076	39	1.086
8	1.020	16	1.039	24	1.061	32	1.077	40	1.087

Данныя Лютке не вполнѣ совпадаютъ съ позднѣйшими данными, полученными Аэрбахомъ: [11]) сухой триоксиметиленъ былъ нагрѣтъ;

[11]) Arb. Ges. 1905, 584; рефератъ Ch. Z tg. 1905, Rep 338.

образующіеся пары тріоксиметилена поглощались водою; опредѣлены были удѣл. вѣсъ растворовъ и процентное содержаніе ихъ (при $18^0 = 0{,}05^0$ по отношенію къ водѣ при 4^0):

Граммы CH^2O въ 100 куб. сант. раствора.	Граммы CH^2O въ 100 гр. раствора.	Уд. вѣсъ.
2,24	2,23	1,0054
4,66	4,60	1,0126
11,08	10,74	1,0311
14,15	13,59	1,0410
19,89	18,82	1,0568
25,44	23,73	1,0719
30,17	27,8	1,0853
37,72	34,11	1,1057
41,87	37,53	1,1158

Водные растворы формалдегида возстановляютъ изъ амміачнаго раствора серебра металлическое серебро. При нагрѣваніи съ разбавленною натровою щелочью формалдегидъ превращается въ метиловый спиртъ и муравьиную кислоту; при дѣйствіи концентрированнаго натроваго щелока и нѣкотораго количества Cu^2O, на него при комнатной температурѣ, образуется муравьиная кислота и выдѣляется водородъ [Левъ [1]]: здѣсь обнаруживается каталитическое дѣйствіе закиси мѣди. Въ присутствіи сильныхъ основаній; Na OH, KOH, Ba $(OH)^2$, формалдегидъ выдѣляетъ изъ золотыхъ, ртутныхъ и висмутовыхъ растворовъ металлы.

Далѣе, формалдегидъ отличается свойствомъ давать продукты присоединенія и уплотненія.

Съ кислой сѣрнистонатріевою солью, $NaHSO^3$, образуется продуктъ присоединенія формалдегидъ-бисульфитъ:

$$HC\begin{cases}O\\H\end{cases} + HO-SO^2Na = HC\begin{cases}OH\\H\\OSO^2Na\end{cases}$$

Съ анилиномъ формалдегидъ даетъ, съ выдѣленіемъ воды, продуктъ уплотненія—ангидроформалдегиданилинъ:

$$HC\begin{cases}O\\H\end{cases} + C^6H^5NH^2 = C^6H^5N:CH^2 + H^2O$$

анилинъ. ангидроформалдегиданилинъ.

[1]) Ber. 20, 144.

Съ амміакомъ онъ реагируетъ съ образованіемъ гексаметиленъ-тетрамина (*уротропина*, формина):

$$4\ NH^3 + 6\ CH^{12}O = C^6H^2N^4 + 6\ H^2O$$

гексаметилентетраминъ.

Въ настоящее время водные растворы формалдегида встрѣчаются очень чистые и свободные отъ метиловаго спирта.

Но въ сыромъ формалинѣ Гроссманъ и Эшвейлеръ [1]) нашли древесный спиртъ, воду и муравьиную кислоту.

Продажный продуктъ, носящій названіе формалина (формола), представляетъ собою приблизительно 40 процент. растворъ (т. е. въ 100 куб. с. его содержится прибл. 40 гр. CH^2O).

При стояніи, впродолженіе нѣкотораго времени, формалдегидъ въ водномъ растворѣ переходитъ въ муравьиную кислоту [2]).

При дробной перегонкѣ сырого формалдегиднаго раствора (формалина) въ наилетучихъ частяхъ отгоняется метиловый спиртъ; въ высококипящихъ—алдегидъ; такъ получаются растворы съ малымъ содержаніемъ метиловаго спирта. Эти растворы можно концентрировать перегонкой съ безводной сѣрномѣдной солью, а также съ обезвоженною уксуснонатріевою с.; самый концентрированный растворъ, который былъ полученъ, содержалъ до 52,39% CH^2O. Если бы въ растворѣ находилось 62,5% алдегида, то такой растворъ соотвѣтствовалъ бы метиленъ-гликолу; однако образованіе тріоксиметиленгликола наблюдается уже гораздо раньше. Продажные растворы содержатъ отъ 36 до 40% CH^2O [Дави [3])].

Концентрированные растворы формалдегида при обыкновенной температурѣ растворяютъ хинолинъ, хиналдинъ, изохинолинъ; но растворы съ меньшимъ, чѣмъ 25% содержаніемъ CH^2O, этихъ свойствъ уже не имѣютъ.

Формалдегидъ удалось сгустить въ жидкость.

Первый Кекуле показалъ, что при охлажденіи твердою углекислотою формалдегидный газъ сгущается въ жидкость [4]). Въ этомъ же направленіи работалъ Гаррье [5]). Райковъ получилъ формалдегидъ въ жидкомъ видѣ нѣсколько иначе [6]).

[1]) Ann. 258, 95—110.
[2]) W. Jahrb. de Chem. Techn. 1897, 487.
[3]) Davis. Soc. Chim. 16, 503.
[4]) Ber. 25, 2435.
[5]) Ber. 34, 635.
[6]) Chem. Ztg. 26, 135.

Твердый мономолекулярный CH^2O плавится при—92° [1]).

Гаррье пользовался для его приготовленія жидкимъ воздухомъ.

Райковъ [2]) смѣшиваль 40%-ный растворъ формалина съ безводнымъ потапомъ; получается фіолетовый растворъ, который при дальнѣйшемъ прибавленіи поташа становится сѣровато-желтымъ. Когда поташъ не станетъ больше переходить въ растворъ, получается два слоя, изъ коихъ верхній представляетъ CH^2O. Надо полагать, что жидкій формалегидъ, полученный Райковымъ, представляетъ не мономеръ, а полимеръ (см. дальше).

Формалегидъ переходитъ въ CO^2 при нагрѣваніи съ губчатой платиной и кислородомъ (Délépine [3]).

Термохимическія данныя.

§ 5. Термохимическими изслѣдованіями надъ CH^2O занимался Деленинъ [4]).

Теплота образованія растворенпаго газа составляетъ 40, 3 К, теплота же образованія свободнаго газа—25 К.

При разбавленіи концентрированныхъ растворовъ выдѣляется теплота; такимъ образомъ разбавленіе сопровождается потерей энергіи. Слѣдующія свойства объяснимы термохимическими данными: изъ газа и воды образуются гидраты; поэтому нельзя вполнѣ нагрѣваніемъ выгнать газъ изъ водныхъ растворовъ.

Теплота растворенія формалегида составляетъ+15 К. Выгнать газъ изъ раствора возможно лишь уменьшеніемъ давленія и струей газа (Трилла).

При перегонкѣ растворовъ получается смѣсь воды и алдегида.

Полимерныя видоизмѣненія формалдегида.

Параформалдегидъ.

§ 6. Свѣжеприготовленный 40-процентный растворъ формалдегида можно безъ измѣненія хранить только 6 мѣсяцевъ. При упариваніи концентрированныхъ растворовъ происходитъ параформалдегидъ; для очищенія его, онъ растирается со спиртомъ и отпрессовывается (Löse-Kann [5]). Ему приписываютъ формулу:

$$(HO)\,CH^2OCH^2OCH^2OCH^2OCH^2OCH^2\,(OH).$$

[1]) Ann. 258, 95.
[2]) Chem. Ztg. 26, 135.
[3]) Bull. Soc. chim. 17, 939.
[4]) Compt. rend. 124, 1454; Bull. Soc. chim. 17, 849.
[5]) Chem. Ztg. 14, 1408.

При осторожномъ нагрѣваніи, онъ переходитъ въ тріоксиметиленъ съ выдѣленіемъ воды.

Параформалдегидъ представляетъ бѣлое вещество консистенціи коровьяго масла; онъ служитъ въ качествѣ дезинфекціоннаго вещества; Толленсъ опредѣлилъ величину его молекулы [1]).

Я получилъ параформалдегидъ консистенціи коровьяго масла, перегоняя тріоксиметиленъ въ струѣ насыщенной влажностью смѣси азота и углекислоты; вся трубка холодильника Либиха заполнилась густой массой параформалдегида.

Деленинъ [2]) вычислилъ теплоту его образованія:

42,5К, теплота его растворенія=—2,1 К.

Изъ сличенія термохимическихъ данныхъ видно, почему при концентрированіи происходитъ параформалдегидъ, а не тріоксиметиленъ; послѣдній образуется только въ присутствіи отнимающаго воду вещества, какимъ является сѣрная кислота.

Параформалдегидъ, вѣроятно, представляетъ только членъ ряда десигидраціонныхъ продуктовъ $CH^2(OH)^2$:

$$n[CH^2\langle^{OH}_{OH}] = (n-1)H^2O + [CH^2O]nH^2O$$

По германскому патенту [D. R. P. № 91712] полимеризація CH^2O залерживается растворепіемъ щелочныхъ и щелочноземельныхъ хлористыхъ соединеній [Soc. des Usines de Rhone].

Хлоръ дѣйствуетъ на параформалдегидъ съ образованіемъ HCl и CO въ разсѣянномъ свѣтѣ и при незначительномъ нагрѣваніи.

На яркомъ солнечномъ свѣтѣ дѣйствуетъ онъ уже на холоду и образуетъ HCl, CO, $COCl^2$; аналогично дѣйствуетъ и бромъ [Compt. rend. 121, 1156].

Тріоксиметиленъ.

Послѣдній образуетъ незамѣтно кристаллическую массу, которая плавится при 152°, но начинаетъ возгоняться уже ниже 100°. Возгнанный тріоксиметиленъ плавится при 172° (Tollens [3]).

Соединенію присущъ острый запахъ; при нагрѣваніи съ водою до 100°, тріоксиметиленъ растворяется и въ растворѣ содержится формалдегидъ. По моимъ опытамъ, растворъ, полученный кипяченіемъ тріок-

[1]) Ber. 21, 3503.
[2]) Compt. rend. 124, 1575.
[3]) Ber. 16, 919.

симетилена съ водою, послѣ отфильтровыванія нерастворенаго тріоксиметилена, содержитъ около 10% CH^2O.

Тріоксиметиленъ растворимъ въ щелочахъ, не растворимъ въ эфирѣ и алкоголѣ. При нагрѣваніи до перехода въ газъ, превращается въ мономеръ. Окисью серебра окисляется до муравьиной кислоты, при чемъ окись серебра возстановляется въ металлическое серебро (зеркало). Хлоръ въ солнечномъ свѣтѣ даетъ $COCl^2$ и HCl (Henry [1]); сухой хлористоводородный газъ поглощается тріоксиметиленомъ съ образованіемъ $[CH^2Cl]^2O$; точно также HJ, HBr: происходитъ $[CH^2Br]^2O$; съ бромомъ тріоксиметиленъ даетъ дибромметилокись [Brochet [2]]: безцвѣтная, кипящая при 155° жидкость. PJ^3 даетъ съ тріоксиметиленомъ CH^2J^2. При кипяченіи съ нѣкоторымъ количествомъ спирта и сѣрной кислоты образуется $CH^2(OC^2H^5)^2$.

Съ NH^3 происходитъ $C^6H^{12}N^4$: гексаметилентетраминъ, съ этиламиномъ, діэтиламиномъ и анилиномъ также соединяется въ тѣла:

$$(CH^2)^2N^2(C^2H^5)^2$$
$$CH^2{<}\begin{matrix}N(C^2H^5)^2\\N(C^2H^5)^2\end{matrix}$$
$$(CH^2)^2N^2(C^6H^5)^2$$

Тріоксиметиленъ происходитъ:

1. При стояніи концентрированнаго раствора CH^2O; разъ онъ выдѣлился, онъ уже нерастворимъ въ растворѣ, стоящемъ надъ нимъ.

2. При нагрѣваніи метиленуксуснаго эфира, $CH^2(OCOCH^3)^2$, съ водою до 100° [Бутлеровъ [3]].

3. При дѣйствіи окиси серебра Ag^2O на CH^2J^2.

4. При электролизѣ подкисленныхъ сѣрною кислотою растворовъ глюкола, маннита, глицерина и глюковы.

5. При нагрѣваніи безводнаго кальціеваго гликолата съ 6—8 ч. H^2SO^4 до 170—180° (Heintz [4]).

6. При обработкѣ CH^2OCH^2Cl или $(CHCl^2)^2O$ водою.

7. Изъ монохлоруксусной кислоты. Пары этой кислоты пропускаютъ чрезъ раскаленную трубку:

$$CH^2{<}\begin{matrix}Cl\\CO^2H\end{matrix}=HCl+CO+CH^2O$$

(Chem. Centralblatt. 1898, I, 372. G. Cristaldi, gazz. chim. 1897, 27, II, 502).

[1]) Bull. Acad. Roy. Belge, 26, 615.
[2]) Bull. Soc. chim. 13, 681.
[3]) Ann. 111, 242.
[4]) Ann. 138, 43.

Если нагрѣвать сухой тріоксиметиленъ съ слѣдами сѣрной кислоты въ трубкѣ до 115°, то происходитъ изомерный α—тріоксиметиленъ (Pratesi); иглы съ точкой плавленія 60—61°. Легко возгоняется уже при обыкновенной температурѣ; растворимъ въ водѣ, эфирѣ, алкоголѣ.

Изъ тріоксиметилена и этиленъ-гликола, по прибавленіи $FeCl^3$, происходитъ: метиленъ-этиленовый эфиръ $CH^2{<}\begin{matrix}OCH^2\\OCH^2\end{matrix}$, смѣшивающійся съ водою; точка кипѣнія 78° [Henry [1]].

Изъ тріоксиметилена, этиленъ-хлоргидрина и соляной кислоты происходитъ CH^2ClOCH^2. CH^2Cl, дихлорметилэтиловый эфиръ, кипящій при 153°.

Трилла [2]) изъ тріоксиметилена и алкоголя при 2—10 часовомъ нагрѣваніи получилъ съ 1—4% Fe Cl^3 метилалъ и соотвѣтств. его гомологи:

метиленъ—діэтиловый эфиръ,	кипящій	при	75°
„ —дипропиловый	„	„	136°
„ —дизопропиловый	„	„	80°
„ —дизобутиловый	„	„	164°
„ —дизоамиловый	„	„	206°
„ —гексиловый	„	„	175°
„ —каприловый	„	„	289°
„ —аллиловый	„	„	138°

Теплота образованія тріоксиметилена составляетъ 40,4 K (Делепинъ [3]).

Если нагрѣвать тріоксиметиленъ съ равнымъ вѣсомъ воды въ запаянной трубкѣ впродолженіе 6 часовъ до 100°, то происходитъ CO^2; при нагрѣваніи до 200° образуются CO^2, HCO^2H (муравьиная к.) и метиловый спиртъ.

Зейцевецъ и Джибодло [4]) получили нѣсколько новыхъ твердыхъ полимеровъ формальдегида, но они еще мало изслѣдованы, такъ что я не буду описывать ихъ.

[1]) Compt. rend. 120, 108.
[2]) Compt. rend. 118, 1277.
[3]) Compt. rend. 124, 1525.
[4]) Засѣд. Acad. des Sciences 16 мая 1904 г., рефератъ: Ch Ztg. 1904, 551.

§ 7. Эфиры формалдегида.

Метилаль, $CH^2(OCH^3)^2$ Уд. вѣсъ 0,8551 при 17°, т. к. 42°, растворимъ въ 3 об. воды.

Добываніе: 2 ч. перекиси марганца и 2 ч. древеснаго спирта обрабатываютъ смѣсью изъ 3 ч. H^2SO^4 и 3 ч. воды и перегоняютъ (Каре [1]). Дистиллятъ ректификуютъ и обрабатываютъ часть, кипящую ниже 60°, ѣдкимъ кали.

Пропускаютъ токъ отъ 4 бунз. элементовъ черезъ смѣсь 100 ч. древеснаго спирта и 5 ч. разбавленной сѣрной кислоты (Rénard [2]).

Изъ тріоксиметилена и спирта по прибавленіи хлорнаго желѣза (1—4%) и сиропообразной фосфорной кислоты (Ber. 27, R. 506; Centrbl. 1899, I, 919).

Дѣйствіемъ алкоголята натрія на соотвѣт. дихлориды, діодиды (хлористый, іодистый метиленъ):

$$2\ CH^3ONa + CH^2Cl^2 = CH^2(OCH^3)^2 + 2\ NaCl$$ (Arnhold [3]).

Метилен-діэтиловый эфиръ, $CH^2(OC^2H^5)^2$ жидкость, кипящая при 88° (Pratesi).

Происходитъ при перегонкѣ тріоксиметилена съ избыткомъ винного спирта и купоросомъ масломъ (или 1—4% хлорнаго желѣза).

Цѣлесообразнѣе при дѣйствіи 1%-ной спиртовой соляной кислоты на формалдегидъ (пропуская пары CH^2O въ такую кислоту).

Трилла и Камбье получили метилалы нагрѣваніемъ молекулярныхъ количествъ тріоксиметилена и спирта.

Метилен-діуксусный эфиръ, $CH^2(OCOCH^3)^2$ точка кипѣнія 170°. Получается: 1) изъ аллегида и уксуснаго ангидрида; 2) изъ аллегида и хлористаго ацетила и 3) изъ хлористаго, бромистаго и іодистаго метилена и уксуснесеребряной соли. При дѣйствіи воды около 100° распадается на уксусную кислоту и тріоксиметиленъ.

Формалдегидъ-метилово-уксусный эфиръ, $CH^2(OCH^3)(OCOCH^3)$, точка кипѣнія 117—118° (Фридель [4]).

[1] Ann. 175.
[2] Ann. 17, 291.
[3] Ann. 240, 198.
[4] Ber. 10, 492.

Добываніе: изъ хлорированнаго метиловаго эфира и уксуснокаліевой соли. Съ щелочами распадается на древесный (метиловый) спиртъ, CH^2COOH и тріоксиметиленъ.

§ 8. Хлоропроизводные метилала.

(de Sonay Bull. acad.R. de Belg. 26, 629—654 28, 102).

Монохлоропроизводное безцвѣтно, дымитъ на воздухѣ; кипитъ при 95°, нерастворимо въ водѣ. При нагрѣваніи съ водою даетъ CH^2O. Формула его: $CH^2(OCH^2Cl)(OCH^3)$

Ди-хлор-метилалъ $CH^2(OCH^2Cl)^2$, прозрачная жидкость, точка кипѣнія 127°.

Три-хлор-метилалъ $CH^2(OCHCl^2)(OCH^2Cl)$, прозрачная, густая жидкость съ рѣзкимъ запахомъ, кипитъ при 144°.

Тетра-хлор-метилалъ $CH^2(OCHCl^2)^2$, иглы, плавящіяся при 68°.

По Литтершейду изъ HCl и CH^2O происходятъ хлорметиловый эфиръ, дихлорметиловый, ди-хлоръ-тетра-оксиметиленъ (Ber. 34, 619).

I... $CH^2\begin{matrix}Cl\\OCH^3\end{matrix}$; II... $CH^2\begin{matrix}Cl\\OCH^2Cl\end{matrix}$ и III... $ClCH^2OCH^2OCH^2OCH^2Cl$

§ 9. Дѣйствіе нѣкоторыхъ реактивовъ на формалдегидъ.

Вюрцъ, получившій аллолъ, при дѣйствіи соляной кислоты на уксусный аллегидъ, указываетъ (Bull. 31, 434), что соляная кислота не дѣйствуетъ на CH^2O даже при 200°; по опытамъ Толленса сырой муравьиный аллегидъ не измѣняется при нагрѣваніи съ нѣсколькими каплями соляной кислоты до 230°. О. Левъ нашелъ, что сильно разбавленный водою формалдегидъ не уплотняется при дѣйствіи кислотъ (Landwirts. Versuchstationen, 374, 1883). Бутлеровъ [1] замѣтилъ, что сухой оксиметиленъ поглощаетъ сухой хлористый водородъ, образуя болѣе тяжелую, чѣмъ вода, жидкость. Изслѣдованія Тищенко выяснили, что при дѣйствіи безводныхъ галоидоводородныхъ кислотъ муравьиный аллегидъ даетъ воду и симметрично двузамѣщенные эфиры, по

[1] Ann. 115, 326.

свойствамъ сходные съ хлорокисью этилидена [1]: $2CH^2O+2HCl=CH^2Cl—O—CH^2Cl+H^2O$. Это наблюденіе также подтвердили Грасса и Мазелла [2], а равно Л. Анри [3]. Вслѣдствіе такого разложенія водою, при нагрѣваніи параформальдегида съ крѣпкими водными галоидоводородными кислотами, эти эфиры не получаются; не происходитъ и алдольнаго уплотненія. Вмѣсто того, образуется хлористый, бромистый или іодистый метилъ и муравьиная кислота (B. Tищенко) [4]. При продолжительномъ нагрѣваніи въ запаянныхъ трубочкахъ до 100° съ 10%-ной HCl, вмѣсто CH^2Cl, получается метиловый спиртъ:

$$2CH^2O+H^2O=CH^3(OH)+HCO^2H.$$

Реакція даже послѣ нагрѣванія въ теченіе нѣсколькихъ недѣль не доходитъ до конца; часть CH^2O остается безъ измѣненія [5].

Вопреки послѣднимъ изслѣдованіямъ, въ литературѣ имѣются указанія и другого рода. Такъ напр., Мерклинъ и Лэзеканнъ добыли изъ формальдегида дѣйствіемъ хлористаго водорода на него окисихлорметиловый эфиръ: $O\begin{matrix}CH^2Cl\\CH^2(OH)\end{matrix}$, а изъ послѣдняго получается моно-хлорметиловый спиртъ $CH^2\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}$ (Lc'sekann, D. R. P. 57621) (Ber. 25 (4), 92).

При дѣйствіи галоидоводорода, особенно HCl, на формальдегидные растворы, или при обыкновенномъ давленіи и обыкновенной температурѣ, или при повышенной температурѣ и повышенномъ давленіи, получаются легко подвижныя жидкости, которыя состоятъ изъ двухъ различныхъ, раздѣляемыхъ дробной перегонкой, жидкостей:

$$CH^2\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} \text{ и } O\begin{matrix}CH^2Cl\\CH^2(OH)\end{matrix}$$

На соединенія, содержащія гидроксильныя группы или амміачные остатки, особенно на металло-органическія соединенія, полученныя тѣла реагируютъ легко и гладко, вслѣдствіе чего они нашли большое примѣненіе въ химической технике. Итакъ, содержаніе этого патента находится какъ бы въ противорѣчіи съ выводами Тищенко.

---

[1] Ж. Р. Х. О. 19 [1887], 464.
[2] Chem. Centrbl. 1899, I, 412.
[3] Bull Acad. Belg. 25, 439, 1893.
[4] Ж. Р. Х. О. 15, 381 (1883).
[5] Ж. Р. Х. О. 19, 465 (1887).

Однако, если дѣйствовать хлористымъ водородомъ въ присутствіи алкоголя на CH^2O, то происходятъ хлорированные эфиры (Henry) [1]:

$$CH^2O+CH^3(OH)+HCl=H^2O+CH^2ClOCH^3$$

Если мы будемъ насыщать сильно охлажденный растворъ CH^2O бромистымъ водородомъ, то образуется гидра-метилентъ-бромидъ

$$CH^2\begin{matrix}OH\\Br\end{matrix}$$ (Henry)

Недекиндъ [D. R. P. № 135310] предложилъ дѣйствовать насыщенными хлористымъ водородомъ метиловымъ, этиловымъ или пропиловымъ спиртомъ на трioксиметиленъ въ присутствіи конденсаціонныхъ веществъ (напр. $ZnCl^2$). Такъ напр. 320 гр. метиловаго спирта при тщательномъ охлажденіи насыщаютъ сухимъ хлористымъ водородомъ, и потомъ въ большой чашкѣ смѣсь растираютъ съ 300 гр. трioксиметилена, прибавляя послѣдній малыми порціями. Полученную смѣсь смываютъ въ колбу и оставляютъ стоять въ теченіе нѣкотораго времени при комнатной температурѣ; потомъ медленно нагрѣваютъ съ обратнымъ холодильникомъ, при чемъ находящійся еще трioксиметиленъ мало-по-малу исчезаетъ. Сильно дымящаяся жидкость подвергается перегонкѣ при запорѣ изъ купороснаго масла со стороны воздуха для предупрежденія запоса влажности и снова подвергается ректификаціи (точ. кип. 50—60°).

Для полученія гомологовъ хлоръ-метиловаго эфира (изъ этиловаго и пропиловаго спирта) поступаютъ такимъ же образомъ; только для ускоренія реакціи прибавляютъ немного $ZnCl^2$:

$$CH^2\begin{matrix}Cl\\OC^2H^5\end{matrix}$$ съ т. к. 70—80°.

$$CH^2\begin{matrix}Cl\\OC^3H^7\end{matrix}$$ съ т. к. 105—110°.

Хлоръ-метиловый эфиръ не смѣшивается съ водою, но въ присутствіи послѣдней крайне быстро разлагается съ выдѣленіемъ газообразнаго CH^2O.

Слѣдуетъ упомянуть здѣсь и о моно-бромъ-метиловомъ эфирѣ CH^2BrOCH^3, который кипитъ при 87°, и о моно-іодъ-метиловомъ эфирѣ съ т. кипѣнія 124° и дву-іодметиловомъ эфирѣ CH^2IOCH^2I, съ т. кипѣнія 218° (Henry).

---

[1] Bull. Belg. 25, 440.

Относительно этихъ эфировъ извѣстны также работы Фавра (Comp. rend. 119, 284—286).

Если насыщать растворъ формальдегида и монохлоргидринъ-глицида соляною кислотою, то получаютъ рядомъ съ непостояннымъ соединеніемъ два тѣла (Henry): окись ди-хлоръ-метилэтиленаго эфира, жид. кип. 153°: $CH^2\langle^{OCH^2.CH^2Cl}_{Cl}$ Послѣднее вещество переходитъ съ $(OH)CH^2.CH^2Cl$ въ $CH^2\langle^{OCH^2.CH^2Cl}_{OCH^2.CH^2Cl}$ (Sonney). Эти оба вещества и содержатся въ растворѣ.

Триметиленъ-моно-хлоръ-гидринъ $(HO)CH^2.CH^2Cl$, обработанный CH^2O и HCl, даетъ дихлоръ-метилъ-пропиловый эфиръ $CH^2ClOCH^2.CH^2.CH^2Cl$, а послѣдній съ слѣдующимъ количествомъ тримитиленъ-монохлоръ-гидрина переходитъ въ симметрично дважды охлоренный ди-пропилъ-метилалъ $CH^2(OCH^2.CH^2.CH^2Cl)^2$. Послѣдній же представляетъ безцвѣтную жидкость, съ точкой кипѣнія 255—257°.

О соединеніи присоединенія съ бромаломъ см. Вег 33, 1432—33.

О соединеніи формальдегидъ съ хлораломъ см. Вег. 31, 1926 (Pinner).

Изъ CH^2O и хлорала, при дѣйствіи концентр. H^2SO^4, происходитъ ацеталь: $CCl^3.CH\langle^{OCH^2O}_{(OH)(HO)}\rangle CH.CCl^3$.

Точно также изъ CH^2O и бромала, при дѣйствіи концентрированія H^2SO^4, происходитъ смѣсь:

I) $CBr^3.CH\langle^{OCH^2O}_{OCH^2O}\rangle CH.CBr^3$, гекса-бромъ-ди-метилъ-тетроксанъ.

и II) $CBr^3.CH\langle^{OCH^2O}_{O}\rangle CH.CBr^3$, гекса-бромъ-ди-метилъ-тріоксанъ.

Отношеніе формальдегида къ перекиси водорода.

По Гардену формальдегидъ реагируетъ съ перекисью водорода въ присутствіи ѣдкой щелочи по слѣдующей схемѣ:

$H^2O^2+2CH^2O+2NaOH=2HCO^2Na+2H^2O+H^2$ (Proceed. Chem. Soc. 15, 158 Harden).

Кастль и Ловенгардтъ изслѣдовали эту реакцію въ водныхъ растворахъ, а также вліяніе температуры, солнечнаго свѣта, кислотъ и основаній на окисленіе. Окисленіе формальдегида въ водномъ растворѣ перекисями было предметомъ изученія также Гейзова (Ber. 1904,

519 стр.); на основаніи его изслѣдованія, при нагрѣваніи CH^2O съ H^2O^2, реакція протекаетъ по слѣдующему равенству $CH^2O+H^2O^2=CO^2+H^2O+H^2$; при нагрѣваніи съ перекисью барія $(BaO^2.8H^2O)$ такъ: $CH^2O+BaO^2=BaCO^3+H^2$.

Въ присутствіи 10 процентовъ моногидрата сѣрной кислоты, изъ перекиси водорода и формальдегида образуется по Леглеру гидратъ перекиси формала (см. также Вег. 33, 2479, Baeyer и Villiger).

При пропусканіи смѣси паровъ этиловаго эфира и воздуха надъ раскаленной платиновой спиралью, вмѣстѣ съ другими продуктами окисленія, получается гекса-оксиметиленовая перекись $(CH^2O)^6O^2$. Изъ водныхъ растворовъ она кристаллизуется съ 3 мол. H^2O въ видѣ ромбическихъ призмъ, съ т. пл. 51°. Соединеніе это растворимо въ водѣ, спиртѣ, эфирѣ и $CHCl^3$. Изъ подкисленнаго раствора KI выдѣляетъ I. Съ MnO^2 и PbO^2 выдѣляетъ кислородъ и образуетъ муравьиную кислоту. Изъ амміачнаго раствора свинца осаждаетъ перекись свинца.

При нагрѣваніи съ разбавл. H^2SO^4 разлагается на CH^2O и HCO^2H.

§ 10. О продуктѣ присоединенія кислой сѣрнистонатріевой соли къ формальдегиду и отношеніе его къ возстановленію.

При смѣшиваніи водного раствора формальдегида съ виннымъ спиртомъ и кислой сѣрнистонатріевой солью $(NaHSO^3)$, образуется формальдегидъ-бисульфитъ состава:

$(CH^2O+H^2O+NaHSO^3)$, въ формѣ таблички (Эшвейлеръ, Глиммъ).

Соль легко растворима въ водѣ, съ трудомъ въ спиртѣ. Каліевая соль образуетъ таблички. Въ формальдегидъ-бисульфитѣ сульфогруппа можетъ быть возстановлена въ Na^2S. Такъ получаютъ Na^2S, если водный растворъ этой соли $\left(CH^2\langle^{OH}_{OSO^2Na}\right)$ нагрѣвать въ присутствіи соды на водяной банѣ съ платиновой чернью (Loew [1]).

Иначе относится формальдегидъ-бисульфитъ къ возстановленію въ кислой средѣ цинковой пылью. Тогда получается соединеніе, названное формальдегидъ-сульфоксиловокислымъ натріемъ по слѣдующему равенству:

$CH^2\langle^{OH}_{OSO^2Na}+H^2=H^2O+CH^2\langle^{OH}_{OSONa}$

Въ виду техническаго значенія этого продукта, я подробно остановлюсь на способахъ полученія этого соединенія.

[1]) Ber. 1890, 3126.

Способъ Рейнкинга, Денеля и Лабгардта [1]):500 гр. раствора бисульфита натрія въ 40° Б. смѣшиваютъ съ 180 гр. 35%-наго формалдегиднаго раствора. Смѣсь нагрѣваютъ до кипѣнія въ продолженіе 10 мин. съ 100 гр. цинковой пыли и требуемымъ количествомъ уксусной кислоты. Для изолированія продукта реакціи и изъ возстановленной жидкости, цинкъ осаждается содою, отфильтровывается и фильтратъ упаривается въ вакуумѣ. Потомъ медленно даютъ охладиться жидкости, и выдѣлившіеся кристаллы время отъ времени отсасываютъ. Сначала кристаллизуется уксуснонатріевая соль; маточные растворы все болѣе и болѣе обогащаются продуктомъ реакціи, пока онъ не станетъ выпадать почти чистый въ длинныхъ иглахъ. Послѣ перекристаллизаціи изъ воды, добытъ былъ совершенно чистый препаратъ, состава по анализу:

$$(CH^2\begin{cases}OH\\OSONa\end{cases}+2H^2O \text{ (Мол. в.=154).}$$

Для анализа взято было 0.1028 гр., потребовалось для окисленія 25,2 куб. с. 1/10 нор. J; отсюда на основаніи слѣдующаго уравненія вычисляютъ молекул. вѣсъ:

$$CH^2\begin{cases}OH\\OSONa\end{cases}+4J+2H^2O=NaHSO^4+CH^2O+4HJ$$

Найденный мол. вѣсъ=156,8 вмѣсто теор. 154.

Этотъ іодомъ окисленный растворъ, осажденный баріемъ, далъ 0,1538 гр. $BaSO^4$. Отсюда S=20,8%; по теоріи=20,8%.

Свойства добытаго такимъ образомъ формалдегидъ-сульфоксиловаго натрія согласуется со свойствами соединенія, полученнаго изъ формалдегидъ-гидросѣрнистыхъ растворовъ экстрагированіемъ при помощи метиловаго спирта и описаннаго уже раньше въ литературѣ [2]). А именно: это соединеніе въ смѣси съ $CH^2O.\ NaHSO^3$ получено было въ первый разъ химиками московской фирмы Циндель: Бауманомъ, Тесмаромъ и Фроссардомъ, и названо ими формалдегидъ-гидросѣрнистымъ натріемъ. Въ виду его замѣчательныхъ возстановительныхъ свойствъ, оно было введено въ технику для вытравокъ въ ситце-печатномъ дѣлѣ; то, что ими было примѣнено въ ситцепечатной техникѣ,

[1]) Ber. 1905, 1069.

[2]) Извѣстія Общ. для содѣйств. ул. и разв. Мануфактуры. Промышл. 1904, 167. Zeitchr. für Farben-u. Textilindustrie 1904, 1905 и 1906 г. рядъ статей.

представляетъ не чистый препаратъ, а смѣсь приготовляемую дѣйствіемъ формалина на гидросѣрнистый натръ въ растворѣ:

$$2CH^2O+Na^2S^2O^4+4H^2O=CH^4O.\ NaHSO^3.\ H^2O+CH^2O.\ 2NaHSO^2.\ 2H^2O.$$

Въ самомъ началѣ смѣсь эта и была введена въ продажу подъ названіемъ твердаго гидросѣрнистаго натрія NF, *гидросульфита* NF. Натріевая соль формалдегидъ-сульфоксиловой кислоты въ довольно чистомъ видѣ введена въ продажу Баденской содово-анилиновой фабрикой подъ названіемъ *ронгалита С.* Кристаллич. форма этой соли была опредѣлена Озаномъ (Ber. 1805, 2290). Въ продажѣ техническій препаратъ носитъ иногда названіе *„гиралдита“*.

Кромѣ формалдегидъ-сульфоксиловаго натрія, Денелемъ, Рейнкингомъ и Лабгардтомъ приготовлены были слѣдующіе препараты:

Амидо-метилъ-сѣрнистая кислота, $CH^2\begin{cases}NH^2\\OSO^2H.\end{cases}$ Въ смѣсь 2,5 кил. бисульфита въ 40°Б (26% SO^2) и 0,775 кил. 40%-наго формалдегиднаго раствора, вводятъ при помѣшиваніи 0,75 кил. 23%-наго NH^3. Температуру смѣси поддерживаютъ при 70—75°. Даютъ впродолженіе 1/2 часа стоять при такой температурѣ, охлаждаютъ и при охлажденіи осаждаютъ сѣрною кислотою въ 25° Б. Осаждается амидометилъ-сѣрнистая кислота въ красивыхъ, бѣлыхъ кристаллахъ, которые промываются небольшимъ количествомъ холодной воды. Перекристаллизаціей изъ горячей воды получаютъ соединеніе состава $CH^2\begin{cases}NH^2\\OSO^2H.\end{cases}$

Возстановленіе амидо-метилъ-сѣрнистой кислоты. 111 гр. амидокислоты растворяютъ въ 250 гр. воды и смѣшиваютъ растворъ съ 65 гр. цинковой пыли, замѣшанной съ водою въ тѣсто. Растворъ доводятъ до кипѣнія и малыми порціями прибавляютъ 200 гр. уксусной кислоты (30%). Возстановленіе оканчивается въ 20 минутъ. По отфильтрованіи, можно большую часть уксусноцинковой соли осадить спиртомъ, потомъ ацетономъ. Упаривая спиртово-ацетоновый растворъ въ вакуумѣ, получаютъ цинковую соль амидо-метилъ-сульфоксиловой кислоты въ концентрированной водѣ, и повторной операціей можно получить ее въ довольно чистомъ видѣ. Добытая такъ цинковая соль образуетъ бѣлую аморфную массу, гигроскопичную, легко растворимую въ водѣ и разбавленныхъ кислотахъ, почти нерастворимую въ метиловомъ и этиловомъ спиртѣ.

Дѣйствіе аминовъ на бисульфитъ-формалдегидъ и формалдегидъ-сульфоксиловокислый натрій.

Если нагрѣвать концентрированный растворъ формалдегидъ-бисульфита съ ароматич. аминомъ, напр. съ анилиномъ, то аминъ быстро переходитъ въ растворъ. При работѣ съ достаточно концентрированными растворами, осаждается ω—сѣрнистокислый эфиръ состава $C^6H^5NH.\ CH^2OSO^2Na$. Прибавленіемъ спирта только отчасти выпадаетъ это соединеніе, но главное его количество находится въ спиртовомъ растворѣ и можетъ быть добыто упариваніемъ въ твердой формѣ. Лишь производное сѣрнистой кислоты (ω—сѣрнистокислый эфиръ) даетъ съ ціанистымъ каліемъ ω—ціанъ-метилъ-анилинъ: $C^6H^5NH.\ CH^2CN$; производное же сульфоксиловой кислоты съ ціанистымъ каліемъ не вступаетъ въ обмѣнное разложеніе. Поэтому, если подѣйствовать на продуктъ реакціи формалдегида и гидросѣрнистаго натрія анилиномъ, потомъ ціанистымъ каліемъ, то только 50% исходнаго матеріала переходитъ въ нитрилъ: $C^6H^5NH.\ CH^2CN$.

Дѣйствіемъ анилина на формалдегидъ-сульфоксиловокислый натрій получено соотвѣтственное соединеніе:

$$C^6H^5NH.\ CH^2OSONa.$$

И не только анилинъ, но и другіе ароматическіе амины способны къ этой реакціи; продуктъ конденсаціи о—толуидина съ формалдегидъ-сульфоксиловокислымъ натріемъ можно получить въ чистомъ видѣ состава: $C^7H^7NH.\ CH^2OSONa+3H^2O$.

Продукты конденсаціи аминовъ съ формалдегидъ-сульфоксиловокислымъ натріемъ, при кипяченіи, оказываютъ возстановительное дѣйствіе на индигосульфокислоту; съ нѣкоторыми этими тѣлами прибавленіе кислоты уже на холоду вызываетъ возстановленіе. Въ растворахъ и въ видѣ тѣста они достаточно постоянны, въ сухой же формѣ легко окисляются на воздухѣ и быстро разлагаются съ желто-краснымъ цвѣтомъ, при чемъ теряютъ свою возстановительную способность.

Для ихъ полученія растворяютъ формалдегидъ-сульфоксиловокислый натрій въ равномъ вѣсѣ воды, прибавляютъ молекулярное количество амина и впродолженіе нѣкотораго времени нагрѣваютъ на водяной банѣ, пока аминъ не растворится. По охлажденіи, если въ случаѣ надобности нѣсколько упарить,—выкристаллизовывается продуктъ конденсаціи.

При дѣйствіи на твердый гидросѣрнистый натрій (около 60% $Na^2\ S^2O^4$), въ колич. 2 килогр., воднымъ растворомъ ам-

міака, въ колич. 1,26 кил. съ 20% NH^3, и 40%-нымъ формалдегидомъ въ колич. 1,2 кил., температура смѣси тотчасъ же поднимается съ 13° до 55°. Если проба реакціонной смѣси на холоду больше не возстановляетъ индигосульфокислоты, тогда жидкость отфильтровываютъ и въ вакуумѣ выпариваютъ до-суха. Такимъ образомъ получается бѣлая, аморфная масса, представляющая смѣсь амидо-метилъ-сѣрнистонатріевой соли съ сульфоксиловою солью. Амидо-метилъ-сѣрнистонатріевую соль можно выдѣлить при помощи метиловаго спирта, а свободную кислоту прибавленіемъ сѣрной кислоты. Дробной перекристаллизаціей изъ метиловаго спирта можно получить въ совершенно чистомъ видѣ соединеніе сульфоксиловой кислоты. Оно легко растворимо въ водѣ и почти нерастворимо въ метиловомъ спиртѣ. Іодъ и растворъ $KMnO^4$ обезцвѣчиваются имъ; ѣдкій натръ не отщепляетъ NH^3, а при нагрѣваніи съ $CHCl^3$ и спиртовымъ KOH не получается изонитриловой реакціи. Составъ соединенія: $C^3H^{10}HS^3O^8Na^3$ или $2CH^2\langle{}^{OH}_{OSONa}+CH^2\langle{}^{NH^2}_{OSONa}$. Можно представить его и какъ производное амміака $N\ (CH^2OSONa)^3+2H^2O$. То же самое тѣло получается при дѣйствіи амміака на $CH^2\langle{}^{OH}_{OSONa}$: 50 гр. чистаго формалдегидъ-сульфоксиловокислаго натрія растворяютъ въ 50 куб. 23%-наго NH^3, растворъ нагрѣваютъ въ теченіе нѣкотораго времени на водяной банѣ и упариваютъ въ вакуумѣ. Анализъ полученнаго соединенія отвѣчаетъ формулѣ $C^3H^{10}NS^3O^8Na^3$ или $N\ (CH^2OSONa)^3+2H^2O$.

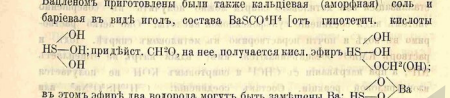
Если растворить соединеніе въ водѣ и частично осаждать метиловымъ спиртомъ, то въ отдѣльныхъ фракціяхъ нельзя констатировать никакой разницы въ содержаніи азота.

Максъ Бацленъ [1]) тотъ же самый формалдегидъ-сульфоксиловокислый натрій получилъ, дѣйствуя 1 мол. формалдегида на 1 мол. гидросѣрнистаго натрія въ присутствіи ѣдкаго натра. Именно: если взбалтывать растворъ 1 мол. гидросѣрнистаго натрія съ 1 мол. ѣдкаго натра въ растворѣ и 1 мол. CH^2O (тоже въ растворѣ), то реакція наступаетъ съ самонагрѣваніемъ, и возстановительная способность раствора на холоду по отношенію къ индигокарминовому раствору исчезаетъ, по прошествіи нѣкотораго времени. Если затѣмъ этотъ растворъ обработать равнымъ объемомъ спирта при охлажденіи, то выпадаетъ

[1]) Ber. 1905, 1057.

средняя сѣрнистонатріевая соль (Na^2SO^3). Спиртовой же растворъ по упариваніи въ вакуумѣ даетъ сиропъ, который послѣ долгаго стоянія затвердѣваетъ въ сплошную массу кристалловъ, окрашенную въ слабо-желтый цвѣтъ (не чистые кристаллы $CH^2(OH)OSONa$). Полученный продуктъ перекристализовываютъ какъ изъ воды, такъ изъ винаго спирта. Въ первомъ случаѣ получаютъ призматическіе кристаллы, а во второмъ большіе, серебристые листочки состава $CH^2(OH)OSONa + 2H^2O$.

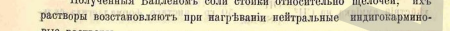
Баценомъ приготовлены были также кальціевая (аморфная) соль и барієвая въ видѣ иголъ, состава $BaSCO^4H^4$ [отъ гипотетич. кислоты



Такъ объясняетъ Баценъ строеніе барієвой соли].

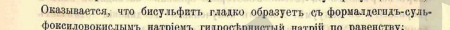
Полученныя Баценомъ соли стойки относительно щелочей; ихъ растворы возстановляютъ при нагрѣваніи нейтральные индигокарминовые растворы.

Интересно отношеніе натріевой соли къ бисульфиту ($NaHSO^3$). Оказывается, что бисульфитъ гладко образуетъ съ формальдегидъ-сульфоксиловокислымъ натріемъ гидросѣрнистый натрій по равенству:



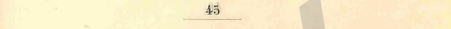
Судя по выраженію „гладко", по Баценту, эта реакція должна протекать количественно. На основаніи своихъ изслѣдованій, я оспариваю это утвержденіе.

Въ виду того интереса, какой представляетъ въ техникѣ это соединеніе какъ въ чистомъ видѣ:

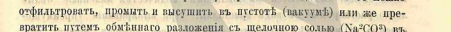


такъ и въ смѣси съ CH^2O, $NaHSO^3$, я позволю привести рецепты патентной литературы по приготовленію техническихъ препаратовъ. По франц. патенту № 360506 формальдегидъ-сульфоксиловокислый натрій можно приготовлять такъ: въ смѣсь, состоящую изъ 65 кил. цинковой пыли и 80 кил. формальдегиднаго раствора (40%), при помѣшиваніи, вводятъ сѣрнистую кислоту (SO^2) до исчезновенія цинка; для этого

необходимо 53 кил. SO^2. Реакція протекаетъ по равенству:

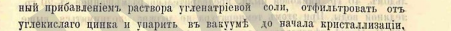


Вмѣсто Zn, можно одинаково употреблять желѣзо. Трудно растворимая цинковая соль можетъ быть прямо употреблена въ дѣло. Но ее можно отфильтровать, промыть и высушить въ пустотѣ (вакуумѣ) или же превратить путемъ обмѣннаго разложенія съ щелочною солью (Na^2CO^3) въ соотвѣтственную натріевую соль:



которая легко растворима въ водѣ. Если растворъ этой соли, полученный прибавленіемъ раствора углекислаго натрія, отфильтровать отъ углекислаго цинка и упарить въ вакуумѣ до начала кристаллизаціи, то по охлажденіи получаютъ кристаллическій продуктъ, содержащій кристаллизаціонную воду; 100 гр. его возстановляютъ 160—180 грам индиго.

Если въ этомъ примѣрѣ количество формальдегида увеличить, оставивъ количество цинковой пыли то же самое, то можно въ растворѣ получить соль состава:



Возстановительная способность этой соли вдвое слабѣе, сравнительно съ полученнымъ въ первомъ случаѣ продуктомъ. Такъ напр. въ смѣсь изъ 65 кил. цинковой пыли, 120 кил. 40%-наго формальдегида и 100 л. воды вводятъ 80 кил. сѣрнистой кислоты. Продуктъ реакціи употребляютъ или прямо въ видѣ этой соли, или превращаютъ при помощи углекислаго соли въ натріевую соль и, упаривъ въ вакуумѣ, даютъ ей выкристаллизоваться при охлажденіи. 1 гр. этой натріевой соли возстановляетъ 1,1—1,2 гр. индиго (Revue de ch. industrielle, 17 (1906), 164 стр.).

По французск. патенту № 372131 (Revue de ch. industr. 18 (1907), 128 стр.), сначала приготовляютъ изъ водянаго раствора ацетона и сѣрнистой кислоты, нагрѣваніемъ съ Zn до 50—60°, растворъ ацетонъ—сульфоксиловокислаго цинка. Обработываютъ его содой для превращенія въ ацетонъ-сульфоксиловокислый натрій. При обработкѣ послѣдняго формальдегидомъ, получаютъ формальдегидъ—сульфоксиловый натрій, который упариваютъ въ вакуумѣ, при чемъ ацетонъ испаряется.

Изъ свода русскихъ привиллегій № 10946. *Способъ полученія соединеній гидросѣрнистокислыхъ солей съ* CH^2O.

I. 450 гр. гидросѣрнистонатріевой соли, твердой концентрированной баден. анилиново-содоваго завода, смѣшиваютъ съ 250 гр. 40%

формальдегида. Растворяясь, оба соединенія дѣйствуютъ другъ на друга сильно возстановляюще, что обнаруживается значительнымъ выдѣленіемъ тепла. Полученный растворъ имѣетъ запахъ формальдегида, присутствіе котораго легко открывается. При охлажденіи или вымораживаніи смѣси, выдѣляются въ обильномъ количествѣ маленькіе бѣлые легко растворимые въ водѣ кристаллы. При выпариваніи (преимущественно въ вакуумѣ) получается твердая масса, которая можетъ тотчасъ же быть примѣненной для практическихъ цѣлей.

II. Къ 400 гр. $NaHSO^3$ (съ 26% SO^2) прибавляютъ, охлаждая льдомъ, 40 гр. цинковой пыли, предварительно размѣшанной съ 20 гр ледяной воды. При этомъ температура не должна подниматься выше 10°. Послѣ нѣкотораго перемѣшиванія даютъ отстояться и отсаливаютъ 10%-нымъ растворомъ поваренной соли гидросѣрнистокислую соль, оставшуюся еще въ растворѣ, затѣмъ отфильтровываютъ и отжимаютъ массу до 140 гр. 100 гр. полученнаго такимъ образомъ тѣста изъ гидросѣрнистоцинковой соли соотвѣтствуютъ 45 гр. индиго (въ видѣ индигодисульфонной кислоты). Для превращенія въ соединеніе съ формальдегидомъ, 350 гр. этой гидросѣрнистоцинковой соли обрабатываютъ 80 гр. формальдегида (40%). Происходитъ также разогрѣваніе, хотя и болѣе слабое, и образуется кристаллическая кашица, которая можетъ быть примѣнена непосредственно.

До введенія формальдегидъ-сульфоксиловокислаго натрія въ ситценабивную технику въ качествѣ вытравного средства по товару, окрашенному азокрасками, примѣнялся съ тою же цѣлью твердый гидросѣрнистый натрій $Na^2S^2O^4 . 2H^2O$. Въ литературѣ имѣются работы по изученію возстановительныхъ свойствъ этого препарата относительно азопигментовъ [Eugen Grandmougin, Ber. 39 (1906), 2494]. Примѣненіе формальдегидъ-сульфоксиловокислаго натрія въ вытравкахъ по грунту, окрашенному азокрасками, субстантивными и т. п. пигментами, а также для печатанія посредствомъ индиго,—закрѣплено въ Россіи привиллегіей № 10945. Вотъ примѣры рецептовъ: I. Хлопчатобумажная матерія, окрашенная по извѣстнымъ способамъ краснымъ паранитранилиномъ, альфа-нафталинъ-гранатомъ или краснымъ паранитранилиномъ, плюсованнымъ до запариванія паровымъ чернымъ анилиномъ (пр-съ Генриха Шмида), печатаютъ слѣдующими вытравками:

Бѣлая вытравка: I: 450 гр. гидросѣрнистонатріевой соли, 250 гр. концентрированнаго формальдегида (40%), 200—250 гр. густой загустки изъ камеди, 100—50 гр. глицерина; *бѣлая вытравка* II: 700 гр. гидросѣрнистоцинковой соли, загущенной растворомъ камеди (100 гр. отвѣчаютъ 45 гр. индиго), 160 гр. формальдегида (40%), 50 гр. глицерина, 75 гр. хлористаго натрія, 25 гр. раствора камеди. При бѣлой вытравкѣ II дѣйствуютъ формальдегидомъ въ продолженіе 2—3 часовъ на гидросѣрнистоцинковую соль, такъ какъ реакція совершается медленнѣе, чѣмъ съ гидросѣрнистонатріевой солью. [При вытравкахъ бѣли по альфанафталиминовому гранату къ бѣлой вытравкѣ I лучше всего прибавлять нѣкоторое количество антрахинона (На 1 л. вытравки 20 гр. антрахинона). Дѣйствіе антрахинона можно объяснить такъ. Продукты возстановленія альфа-нафталиминоваго граната по равенству:

$$C^{10}H^7N{:}N.C^{10}H^5(OH)+2H^2=C^{10}H^7NH^2+NH^2.C^{10}H^5(OH)$$

на воздухѣ способны снова окисляться и давать нечистую бѣль (особенно $C^{10}H^7NH^2$); введенный уже въ вытравку антрахинонъ даетъ сначала CH^2O, а потомъ и съ $C^{10}H^7NH^2$ въ моментъ его образованія безцвѣтное, трудноокисляемое соединеніе, которое можно удалить промывкой] [1]).

II. Бѣлою вытравкою I и II печатаютъ матерію, окрашенную 1,5% настоящаго бензо-чернаго и подобными субстантивными пигментами. Для вытравки достаточно 1/4 и 2/4 купора вышеприведенныхъ вытравныхъ красокъ. Послѣ набивки красокъ, приведенныхъ въ I и II примѣрахъ, хорошо высушиваютъ и запариваютъ въ зрѣльникѣ въ теченіе 3,5—7 минутъ, затѣмъ промываютъ, если нужно подкисляютъ или же хлорируютъ. Хлорированіе рекомендуется для полнаго разрушенія продуктовъ расщепленія азопигментовъ, полученныхъ на волокнѣ. Для достиженія цвѣтныхъ вытравокъ по вышеуказанными вытравнымъ краскамъ прибавляютъ пигменты, неподвергающіеся дѣйствію гидросѣрнистокислой вытравки, напр. индиго, синій алазаринъ, примулинъ, желтый оксидіаминъ, тіофлавинъ и т. д.; производятъ напр. берлинскую лазурь съ прибавленіемъ желѣзосинеродистоводородной закиси желѣза, закрѣпляя потомъ альбуминомъ.

Можно также печатать вытравку по шерсти и шелку, окрашенныхъ пигментами: понсо 3R, щелочнымъ голубымъ О, азоченрою краскою (Azosäureschwarz). Рецептъ печатанія индиго по бумагѣ: 550 гр. гидросѣрнистоцинковой соли, растертой съ растворомъ камеди (литръ гидросѣрнистой соли 100 гр. соотвѣтствуетъ 45 гр. индиго), 120 гр. формальдегида (40%), 250 гр. растертаго индиго, 100 гр. соды (растертое индиго: 120 гр. порошка индиго, 500 гр. глицерина и 380 гр.

[1]) Revue générale, № 120 1906 (Sünder). Извѣст. Общ. д. с. и разв. мануф. промышл. XI (1907), 70.

раствора камеди). Печатаютъ бѣленую хлопчато-бумажную ткань, сильно высушиваютъ и запариваютъ въ зрѣльникѣ около 3 мин.; затѣмъ хорошо промываютъ или сперва пропитываютъ еще разбавленнымъ растворомъ соды и превращаютъ образовавшееся индиго, окисляя кислородомъ воздуха, въ синее индиго. Эта печатная краска можетъ быть примѣнена и какъ вытравная голубая краска на пара-краснонъ, на субстантивныхъ пигментахъ и т. д.

Образованіе формальдегидъ-сульфоксиловокислаго натрія изъ Na_2SO_2 и CH_2O, возбудило у химиковъ, занимающихся этимъ вопросомъ, интересъ къ выясненію строенія гидросѣрнистаго натрія. Бернтсенъ съ Бадленомъ придаютъ ему формулу: SO_2Na | $O—SONa$,

а Бухереръ и Швальбе: или

Критическій разборъ этихъ $NaOS—SO_2Na$, или $NaHO_2S—SO_2NaH$, теорій см. 2-ю часть этой книги.

§ II. Дѣйствіе щелочныхъ реактивовъ на формальдегидъ.

Подобно тому, какъ и при другихъ альдегидахъ жирнаго ряда, дѣйствіе щелочныхъ реактивовъ на CH_2O проявляется съ одной стороны въ алдольномъ уплотненіи, а съ другой—въ переходѣ съ спиртъ и кислоту: объ реакціи идутъ обыкновенно рядомъ, но въ зависимости отъ условій преобладаетъ та или другая; такимъ образомъ въ дѣйствіи щелочныхъ реактивовъ наблюдается двойственность направленія реакціи.

Первый А. М. Бутлеровъ изъ CH_2O приготовилъ сахаристое вещество, названное имъ метиленитаномъ [1]). Это вещество представляетъ смѣсь различныхъ тѣлъ.

Толленсъ получилъ метиленитанъ при осторожномъ дѣйствіи баритовой воды и выдѣлилъ его въ видѣ желтой или бурой аморфной массы, горькой на вкусъ, состава $C_6H_{10}O_5$; но за *настоящій углевод* его не призналъ, такъ какъ при нагрѣваніи съ соляною кислотою онъ давалъ не левулиновую, а молочную кислоту [Landw. Vers. 1883, 381, Ber. 16,919]. Формоза, приготовленная Лёвомъ, гораздо чище продукта Толленса; но всетаки это вещество не представляетъ единичнаго продукта, а смѣсь альдегида-и кетоспиртовъ, такъ какъ изъ нея получены озазоны съ точками плавленія 144,° 200° и 204° (Loew [2]) Fischer [3]).

[1]) Ann. 120, 296.

[2]) Journ. f. pr. ch. 34, 51—54.

[3]) Ber. 188 (21),989.

Эта формоза происходитъ при получасовомъ встряхиваніи 3,5—4%-наго водяного раствора CH_2O съ избыткомъ известковаго молока. Фильтруютъ и фильтратъ даютъ стоять въ теченіе недѣли, уередняютъ щавелевой кислотою и упариваютъ до сиропа; прибавленіемъ спирта осаждаютъ муравьинокальціевую соль; фильтруютъ; фильтратъ упариваютъ при незначительномъ нагрѣваніи; остатокъ растворяютъ въ многократномъ объемѣ концентрир. спирта и осаждаютъ эфиромъ. Растворяютъ осадокъ въ водѣ; удаляютъ известь щавелевою кислотою; растворъ упариваютъ въ вакуумѣ и осаждаютъ смѣсью спирта—эфира; жидкость—сиропъ сладкаго вкуса, камедеподобный, оптически недѣятельный, возстановляетъ фелинговъ растворъ (Loew [1]); Wehmer [2]).

При нагрѣваніи съ концентрир. HCl получается не левулиновая кислота, а гумусоподобныя вещества; съ пивными дрожжами не бродитъ; способно къ молочнокислому броженію; при нагрѣваніи съ соляною кислотою происходитъ фурфуролъ.

При 15-ти часовомъ кипяченіи $^1/_2$-%-наго раствора формальдегида съ большимъ количествомъ гранулированнаго олова, Лёвъ добылъ сходный съ формозою сахаръ $C_6H_{12}O_6$, который, въ виду нѣкоторыхъ различій въ реакціяхъ между нимъ и формозой, былъ названъ имъ псевдоформозой; онъ сладкій на вкусъ и камедеподобенъ (Loew) [3]).

При дальнѣйшемъ изученіи отношенія щелочей къ конденсаціи формальдегида, Лёвъ (Loew) [4]) отмѣтилъ ихъ двойственное дѣйствіе: уплотненіе въ формозу и образованіе муравьиной кислоты. Вообще по его опытамъ оказалось, что муравьиная кислота тѣмъ легче образуется, а сахаръ тѣмъ труднѣе, чѣмъ крѣпче растворы формальдегида и сильнѣе основаніе. Поэтому въ смыслѣ образованія сахара ѣдкая известь даетъ лучшіе результаты, чѣмъ ѣдкій баритъ, а послѣдній лучше ѣдкаго натра и ѣдкаго кали. Съ пониженіемъ количества основанія далѣе извѣстнаго предѣла совершенно прекращается его конденсирующее дѣйствіе: окись магнія не вызываетъ конденсаціи даже въ очень слабыхъ растворахъ, но гидратъ окиси свинца даетъ хорошіе результаты. Только образованіемъ, хотя и въ минимальныхъ количествахъ, соотвѣтственныхъ окисловъ объясняется конденсирующее дѣйствіе гранулиров. олова и свинца на растворы CH_2O (Loew) [5]). Такъ при обработкѣ ра-

[1]) Bér. 20, 141, 21, 270.

[2]) Ber. 20, 2615; 20, 3039.

[3]) J. pr.ch. 34, 51.

[4]) Ber. 22, 359.

[5]) Ber. 21, 272—273; 22, 470.

створа CH^2O (1%) смѣсью магнезіи (MgO), сѣрномагніевой соли и большого количества гранулированнаго свинца, образуется α—акроза; она способна бродить съ дрожжами, при чемъ расщепляется на l—и d—левулезы; l—левулеза остается безъ измѣненія, между тѣмъ какъ d—левулеза сбраживаетъ. Образованіе α—акрозы изъ CH^2O незначительно; α—акроза даетъ озазонъ, плавящійся при 217,° и находится въ близкомъ отношеніи къ тростниковому сахару; вѣроятно, въ растеніи она образуется, возстановленіемъ CO^2 въ CH^2O и конденсаціей послѣдняго (Loew) [1] и Fischer) [2].

Лучшій способъ приготовленія сырой формозы, дающій до 70% формозы изъ взятаго въ реакцію формалдегида, описали фонъ-Экенштейнъ и Лобри-де-Брюэнъ, а именно: нагрѣваніе раствора формалдегида со свѣжеосажденнымъ гидратомъ окиси свинца, полученнымъ при дѣйствіи Ca $(OH)^2$ [Rec. Trav. chim. Pays. Bas, 18. 309—311].

Левъ возстановилъ формозу натріевой амальгамой и полученный сиропообразный гекситъ перевелъ въ бензалъ-соединеніе (продуктъ уплотненія съ бензойнымъ алдегидомъ):

$$CH^2(OH)\diagdown\diagup C(OH)CH(OH)COCH^2(OH).$$
$$CH^2(OH)\diagup\diagdown$$

(Loew [3]).

Слѣдуетъ упомянуть о нѣкоторыхъ приготовленныхъ Левомъ гексозазонахъ изъ CH^2O (Loew) [4]).

Такъ при конденсаціи 3%-наго формалиноваго раствора при помощи Ca $(OH)^2$ при комнатной температурѣ происходитъ сахаръ, озазонъ котораго даетъ иглы съ т. плавл. 145°; если конденсировать при 80°, то получается продуктъ, озазонъ котораго имѣетъ точку плавл. 167°, короткія иглы; конденсируя при 40—50°, получаютъ продуктъ, озазонъ котораго имѣетъ точку плавл. 157°. Такой же продуктъ образуется изъ глицерина.

Каліевыя соли, напр. K^2CO^3, $KHCO^3$ и K^2HPO^4 способны также вызывать конденсацію формалдегида, но значительно слабѣе, а потому требуется болѣе продолжительное нагрѣваніе (Loew [5]), а также Michael und Kopp.) [6]).

Въ самое послѣднее время вопросомъ объ образованіи муравьиной кислоты изъ CH^2O въ разбавленныхъ щелочныхъ растворахъ и о конденсаціи изъ него сахара занимались супруги Г. и А. Эйлеръ (Ber. 38, 2551; 31, 36—45). При изученіи, эти изслѣдователи прежде всего обратили вниманіе на отношеніе CH^2O въ разбавленныхъ щелочныхъ растворахъ къ самой щелочи, при чемъ они исходили изъ того предположенія, что формалдегидъ долженъ относиться такъ, какъ слабая кислота, и что такимъ образомъ изъ формалдегида и щелочи образуется щелочная соль формалдегида, которая въ водномъ растворѣ отчасти должна быть гидролизирована. Произведенныя ими кріоскопическія измѣренія съ помощью аппарата Бекмана, могутъ быть обобщены слѣдующимъ образомъ: формалдегидъ—слабая кислота, образующая съ сильными основаніями соли; $^1/_3$ нормальный растворъ формалдегидъ-однонатріевой соли содержитъ почти половину соли, какъ таковой, между тѣмъ какъ другая половина распалась на свободное основаніе и свободный алдегидъ. Въ разбавленныхъ растворахъ формалдегидная соль является бинарнымъ электролитомъ: диссоціаціонная константа формалдегида составляетъ около 1.10^{-14} при 0°. Затѣмъ, изучая образованіе муравьинокислыхъ солей изъ CH^2O, они пришли къ убѣжденію, что CH^2O въ щелочной средѣ участвуетъ въ двухъ вполнѣ независимыхъ реакціяхъ, а именно: съ одной стороны въ конденсаціи, а съ другой въ образованіи солей муравьиной кислоты. Изъ обѣихъ реакцій образованіе солей муравьиной к. представляетъ болѣе общее явленіе. Всюду, гдѣ CH^2O при повышенной температурѣ соприкасается съ сильными основаніями, происходитъ расщепленіе его на муравьиную кислоту и метиловый спиртъ; но этотъ процессъ можно констатировать и при обыкновенной температурѣ. Такое же наблюденіе было сдѣлано также Деленинымъ [Bull. soc. chim. 17, 939 (1897)]. При формалдегидной концентраціи 2—4% и концентраціи основанія $^1/_{50}$—$^1/_{25}$ NaOH исключается возможность образованія сахара, а образованіе солей HCOOH можетъ тогда протекать точно количественно при 50° (прибліз.). Изъ данныхъ, полученныхъ изслѣдователями, вытекаетъ: 1) образованіе муравьинонатріевой и—баріевой соли изъ CH^2O и NaOH [Ba $(OH)^2$] есть реакція второго порядка. При избыткѣ CH^2O (т. обр. практически при поддерживаніи постоянной концентраціи этого вещества) это—процессъ перваго порядка. Именно: величина константы въ общемъ со временемъ мало понижается. Послѣднее обстоятельство надо отнести и отчасти къ участію формалдегидной соли, отчасти къ постоянной убыли концентраціи формалдегида. Концентрація послѣдняго во время опыта понижается на 3—6%, такъ какъ при образованіи солей муравьиной

[1]) Ber. 22, 475.
[2]) Ber. 22, 100, 359.
[3]) Chem. zeit. 21, 242—243.
[4]) Chem. zeit. 23, 542; Cenxbl. 1899, II, 283.
[5]) и [6]) Ber. 16(1883), 2502.

кислоты каждый эквивалентъ основанія соотвѣтствуетъ 2 эквивалент. формальдегида, напр.:

$$2CH^2O + NaOH = HCOONa + CH^3OH.$$

2) NaOH и Ba $(OH)^2$ дѣйствуютъ почти одинаково; константа реакціи бѣдкаго барита и бѣдкаго натра приблизительно одинакова.

3) Реакціонныя константы съ увеличеніемъ начальной концентраціи CH^2O нѣсколько понижаются, вслѣдствіе образованія формальдегидной соли.

4) Образованіе муравьиной соли есть процессъ распаденія безъ окисленія.

5) Съ повышеніемъ температуры на 10° реакціонныя константы утраиваются.

6) Извѣсть вызываетъ болѣе быстрое образованіе солей муравьиной к., чѣмъ NaOH и Ba $(OH)^2$. (Заключеніе, къ которому пришли супруги Эйлеръ, находятся въ противорѣчіи съ вышеприведенными наблюденіями Лёва).

Отсюда можно сдѣлать слѣдующій выводъ: даже если не происходитъ никакого сахарообразованія, растворы основаній способны образовывать соли муравьиной кислоты; эта способность для NaOH и Ba $(OH)^2$ выражается константами 1-го порядка, между тѣмъ какъ извѣсть относительно скорости проявляетъ нѣкоторое отклоненіе, которое указываетъ на образованіе „активнаго“ кальціево-формальдегиднаго комплекса. *Способность различныхъ основаній конденсировать* CH^2O *въ сахаръ не находится въ прямомъ отношеніи со скоростью образованія солей муравьиной кислоты.*

Наконецъ, при выбранной особо концентраціи аддегида, Эйлерамъ удалось конденсировать формальдегидъ каждымъ раствореннымъ основаніемъ въ сахаръ; именно: для основаній со слабой конденсирующей способностью, концентрація CH^2O должна быть достаточно слабой сравнительно съ концентраціей основанія; при слишкомъ малой концентраціи основаніе расходуется на образованіе муравьиной соли раньше, чѣмъ начнется сахарообразованіе; большія же количества основаній переводятъ слишкомъ много CH^2O въ муравьиную кислоту. Ѣдкія щелочи и даже сода дѣйствуютъ столь энергично, что образующійся сахаръ при нагрѣваніи съ ними разрушается. Въ виду этого, Эйлеры замѣнили соду углекальціевой солью. Реакція идетъ очень медленно, но среда остается нейтральной, и образующійся сахаръ сохраняется дольше. Изслѣдуя эту реакцію во времени, они нашли, что въ первые

10 часовъ формалдегидъ реагируетъ крайне медленно, затѣмъ реакція ускоряется и въ слѣдующіе 4 часа доходитъ до конца. Такимъ образомъ можно сдѣлать слѣдующее заключеніе: конденсація CH^2O въ сахаръ протекаетъ въ нѣсколько отдѣльныхъ реакцій (слагается изъ нѣсколькихъ отдѣльныхъ реакцій), и дѣйствительно Эйлеры доказали, что изъ формалдегида при сахарной конденсаціи образуется прежде всего гликоловый алдегидъ. Это тѣло возможно было изолировать въ формѣ гидразона съ точкой пл. 162° и озазона съ т. плавл. 180°. Именно: остановивъ нагрѣваніе 0,67 норм. раствора CH^2O съ углекальціевой солью въ тотъ моментъ, когда еще половина формалдегида осталась непронутой, они замѣтили, что растворъ заключаетъ хотя и немного возстановляющихъ фелинговую жидкость веществъ, но такихъ, которыя дѣйствуютъ уже на холоду, послѣ этого, сильно сгустивъ растворъ (остатокъ его), окончательно удалили формалдегидъ пара-дигидразинъ-дифениломъ въ видѣ соединенія $C^6H^4NH—N:CH^2$.

$C^6H^4NH—N:CH^2$.

Изъ фильтрата дѣйствіемъ фенилъ-гидразина получили легко осмоляющееся масло, содержащее вышеупомянутые фенилъ-гидразонъ и—озазонъ гликолового алдегида, которые были раздѣлены между собою обработкою смѣсью пиридина съ петролеомъ.

Затѣмъ тѣмъ же Эйлерамъ удалось открыть также въ продуктахъ конденсаціи формалдегида діоксиацетозъ въ видѣ метилъ-фенилъ-озазона, съ т. плавл. 127°.

При полной конденсаціи формалдегида углекальціевой солью, они получили сиропъ, въ которомъ открыли і—арабинозу, въ видѣ і—арабинозазона, плав. при 166°, и какую-то гексозу въ видѣ гексозазона, плавящ. при 140—142°. О присутствіи пентозы въ сырой формозѣ, получаемой при помощи извести, можно было догадываться и ранѣе, какъ на основаніи анализовъ одного изъ озазоновъ, произведенныхъ Е. Фишеромъ, такъ и на основаніи полученія изъ формозы фурфурола, на что было указано уже Лёвомъ, особенно же по опытамъ Нейберга, [1]) получившаго изъ сырой формозы метилъ-фенилозазонъ съ т. пл. 137°, отвѣчающій кетопентозѣ (Neuberg).

Итакъ уплотненіе формалдегида является сложной алдолизаціей, въ которой констатированы уже четыре ступени:

1) $CH^2O + CH^2O = CH^2(OH).CHO$

гликоловый алдегидъ.

[1]) Ber. 32 (1899), 1961.

2) $3CH^2O = CH^2(OH)CO.CH^2(OH)$
ди-окси-ацетонъ).

3) $5CH^2O = C^5H^{10}O^5$
арабиноза.

4) $6CH^2O = C^6H^{12}O^6$
гексоза.

Обратимся теперь къ дѣйствію сильныхъ щелочей какъ наприм. KOH, NaOH на CH^2O. Они превращаютъ формалдегидъ главнымъ образомъ въ муравьиную кислоту и метиловый спиртъ, хотя послѣдній доказанъ не во всѣхъ случаяхъ. Первый Толленсъ (Landwirthsch. Versuchst.) констатировалъ присутствіе метиловаго спирта при перегонкѣ раствора муравьинаго алдегида въ ѣдкомъ кали или натрѣ, оставленнаго на холоду на 14 дней и послѣ этого насыщеннаго углекислотою; въ остаткѣ (отъ перегонки) имъ было доказано присутствіе муравьиной кислоты.

Затѣмъ Левъ (Ber. 20, 144), дѣйствуя на 15%-ный растворъ формалдегида крѣпкимъ ѣдкимъ натромъ, убѣдился въ присутствіи муравьиной кислоты и $CH^3(OH)$. Если къ такой смѣси CH^2O и ѣдкаго натра прибавить сразу немного закиси мѣди, то чрезъ 1—2 минуты начинается разогрѣваніе, бурное выдѣленіе водорода, а въ растворѣ содержится муравьинонатріевая соль. Надо замѣтить, что никакая другая окись металлическая не даетъ мѣста подобной реакціи. Реакцію можно представить такъ:

$$CH^2O + NaOH = HCOONa + H^2.$$

По наблюденіямъ Тищенко (1883 г.) сухой тріоксиметиленъ съ крѣпкимъ растворомъ NaOH уже на холоду выдѣляетъ водородъ; при нагрѣваніи выдѣленіе газа усиливается, жидкость бурѣетъ, пріобрѣтая запахъ карамели. Еще энергичнѣе идетъ реакція съ сухимъ порошковатымъ ѣдкимъ кали. Главный продуктъ реакціи муравьинокаліевая соль.

Радзишевскій (Ber. 1877, 821) замѣтилъ, что если сухой тріоксиметиленъ нагрѣвать со спиртовымъ KOH и при этомъ встряхивать, происходитъ та же реакція, но она сопровождается сильной фосфоресценціей.

Толленсъ, нагрѣвая водный растворъ CH^2O съ чистой магнезіей (MgO) въ запаянныхъ трубкахъ до 160—170°, 200—220°, 230—235°, замѣтилъ, что растворъ бурѣетъ болѣе или менѣе сильно и главными продуктами реакціи являются $CH^3(OH)$ и HCO^2H. То же самое про-

исходитъ съ $CaCO^3$, но въ этомъ случаѣ не удалось доказать метиловаго спирта. Итакъ, не трудно усмотрѣть, что въ этомъ рядѣ опытовъ CH^2O приближается къ бензойному алдегиду, давая реакцію Канницаро:

$$2CH^2O + NaOH = CH^3(OH) + HCO^2Na.$$

§ 12. Дѣйствіе алкоголятовъ алюминія и магнія на параформалдегидъ (тріоксиметиленъ).

Дѣйствіе это было предметомъ изученія В. Тищенко (Ж. Р. Х. О. 31 (1899), 704 и 38, 389). Оказывается, что при смѣшиваніи сухого порошковатаго тріоксиметилена съ небольшимъ количествомъ измельченнаго этилата алюминія и при оставленіи смѣси въ закрытой стклянкѣ на продолжительное время, между взятыми твердыми веществами происходитъ реакція; продуктъ реакціи былъ отогнанъ, и получается смѣсь эфировъ муравьино-метиловаго съ муравьино-этиловымъ; если смѣшиваніе производить съ метилатомъ алюминія, то получается муравьино-метиловый эфиръ; но кромѣ того, небольшая часть тріоксиметилена всегда превращалась въ муравьино-алюминіевую соль. Реакція протекаетъ лучше всего при нагрѣваніи стклянки со смѣсью на водяной банѣ. Ее можно представить такъ:

$$2\,CH^2O = CH^3-O-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$$

$$3\,CH^3-O-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} + Al(OC^2H^5)^3 = 3\,C^2H^5 = OC\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} + Al(CH^3)^3$$

Подъ вліяніемъ метилатамагнія превращеніе тріоксиметилена въ муравьинометиловый эфиръ идетъ едва ли не легче, чѣмъ съ метилатомъ алюминія.

При нагрѣваніи на водяной банѣ идетъ болѣе правильная перегонка, какъ будто бы перегоняется уже готовый муравьино-метиловый эфиръ, а не реагируетъ два твердыхъ вещества. Выходы почти количественные; но все-таки часть магнія превращается въ муравьиномагніевую соль, которая находится въ остаткѣ отъ перегонки. Кромѣ этой соли въ остаткѣ найденъ неразложившійся алкоголятъ.

§ 13. Въ близкой связи съ вопросами о превращеніи формалдегида въ углеводы стоитъ вопросъ объ ассимиляціи углекислоты растеніями, снабженными хлорофилломъ, и гипотеза о превращеніи ея въ формалдегидъ. Въ этомъ параграфѣ я коснусь этого подробно.

Въ 1870 г. Бэйеромъ [1]) была высказана гипотеза, на основаніи которой допускается общее положеніе, что формальдегидъ образуется, какъ первый продуктъ ассимиляціи углекислоты въ зеленыхъ частяхъ растенія. Реакція проще всего формулируется слѣдующимъ равенствомъ:

$$CO^2 + H^2O = HCHO + O^2$$

Эта ассимиляція—допускается—протекаетъ только подъ дѣйствіемъ свѣтовыхъ лучей (Вюрцъ [2]), и, вслѣдствіе замѣчательнаго превращенія свѣтовой энергіи въ химическую, реакція должна представлять для теоретической химіи не меньшій интересъ, чѣмъ она представляетъ для біологіи.

Въ дальнѣйшемъ изложеніи я сообщу вкратцѣ данныя, добытыя прежними изслѣдователями, а также результаты изслѣдованій Эйлера [Ber. 37 (1904), 3411] и Вальтера Лёба [Ber. 37 (1904), 3593, Z. für Electrochem. 12, 282—312; 13/4 (1906), Bonn], и, на основаніи ихъ, выскажу свои взгляды о состояніи нашихъ познаній относительно образованія и роли формальдегида въ жизни растеній.

Въ біологическомъ смыслѣ принимаются въ соображеніе слѣдующіе пункты.

1. Установлено, что углекислота ассимилируется только подъ прямымъ дѣйствіемъ свѣтовыхъ лучей. Что эта ассимиляція въ высшихъ живыхъ клѣткахъ протекаетъ лишь при посредствѣ хлорофилло-содержащихъ клѣтокъ, съ полною увѣренностью не установлено, но во всякомъ случаѣ очень вѣроятно (Фотосинтетическую ассимиляцію углерода Энгельманнъ установилъ безъ хлорофилла въ пурпуровыхъ бактеріяхъ).

Долго оставался безъ отвѣта вопросъ, могутъ ли производить эту функцію вещества съ хлорофилломъ внѣ живой клѣтки, или проще: мертвая клѣтка, содержащая хлорофиллъ, можетъ ли ассимилировать углекислоту? Въ положительномъ смыслѣ на этотъ вопросъ былъ данъ отвѣтъ англійскими изслѣдователями Уперомъ и Пристлеемъ, очень недавно (Proc. Roy. Soc. series B, 77, 369). Свои наблюденія эти ученые производили надъ зелеными листьями Elodea, Ulva и Enteromorpha, въ которыхъ и протоплазма, и знизмы были убиты погруженіемъ листьевъ въ кипящую воду.

2. Формальдегидъ уже въ очень незначительномъ количествѣ дѣй-

[1]) Ber. 3, 68 (1870).
[2]) Ber. 5, 534.

ствуетъ какъ ядъ—это съ одной стороны; а съ другой—если извѣстными растеніями переносятся незначительныя количества формальдегида, то даже на свѣту они не перерабатываются ими. Такимъ образомъ формальдегидъ можетъ встрѣчаться въ растеніяхъ какъ быстро исчезающій и поэтому быстро образующійся побочный продуктъ, который во всякій моментъ на-лицо содержится только въ очень незначительной концентраціи.

3. Въ извѣстномъ противорѣчіи съ этимъ положеніемъ находится результатъ, къ которому пришелъ Полячи, а именно: свободный алдегидъ находится въ растеніяхъ въ количествахъ, которыя можно доказать. Судя по реферату этого изслѣдованія, авторъ растиралъ съ водою листья, которыя предварительно были подвергнуты дѣйствію свѣта, и экстрагировалъ ихъ, послѣ чего экстрактъ былъ подвергнутъ перегонкѣ. Въ первой части перегона Полячи доказалъ формальдегидъ извѣстными реактивами, а именно: кодеиномъ и сѣрной кислотою (при чемъ незначительныя количества CH^2O вызываютъ фіолетовое окрашиваніе) и анилиномъ (бѣлое окрашиваніе отъ метиленъ-анилина). Изъ этихъ реакцій, реакцію съ анилиномъ надо признать за самую надежную, и въ приведенномъ случаѣ, когда имѣютъ дѣло съ перегономъ, который можетъ содержать всевозможные продукты разложенія, безъ сомнѣнія слѣдуетъ предпочесть эту реакцію чувствительнымъ цвѣтовымъ реакціямъ.

При соотвѣтственныхъ опытахъ, которые установилъ Эйлеръ съ картофельными листьями, онъ могъ подтвердить разультаты Полячи; а именно: въ первой части перегона съ насыщеннымъ, водянымъ аниліновымъ растворомъ получается сильная, во второй части—слабая, а въ третьей—еще замѣтная муть. А также въ непереганномъ экстрактѣ получилась слабая муть, но и въ остаткѣ отъ перегона она была не больше.

Что же касается до значенія этого результата, то по мнѣнію Эйлера изъ него мы не можемъ вывести связнаго доказательства присутствія въ перегонѣ формальдегида, такъ какъ муть слишкомъ незначительна, чтобы ее можно было принять за метиленъ-анилинъ, и можетъ быть вызвана другими, въ этомъ отношеніи незначительными летучими составными частями.

Но даже, если и признать, что въ перегонѣ имѣется формальдегидъ, какъ объ этомъ можно было судить по реакціямъ, указаннымъ Полячи, остается недоказаннымъ, что соотвѣтственное количество CH^2O

содержится въ растеніи, какъ таковое. Если формальдегидъ въ растеніи и содержится, то онъ долженъ давать съ бѣлковыми веществами и амино-тѣлами продукты конденсаціи, разлагаемые водою, какъ это было извѣстно до сего времени. Эйлеръ убѣдился въ этомъ на метиленъ-аспарагинѣ. Поэтому возможно, что формальдегидъ въ вышеупомянутомъ опытѣ образовался при перегонкѣ изъ такихъ конденсаціонныхъ продуктовъ. Вообще пробы растворомъ анилина, при которыхъ наблюдается слабая муть,—очень ненадежны, такъ какъ такая муть можетъ получиться отъ продуктовъ разложенія бѣлковыхъ веществъ. Относительно усвоенія формальдегида растеніями имѣются нѣкоторыя указанія въ литературѣ, какъ бы противорѣчащія вышеприведеннымъ даннымъ (2). Такъ Бокорный (Pflüger's Arch. 89, 454—74) на водорослях изучилъ ассимиляцію формальдегида въ формѣ формальдегидъ-бисульфита; послѣдній является единственнымъ источникомъ углерода. Бокорный наблюдалъ хорошій ростъ водорослей. Этотъ опытъ очень интересенъ, потому что если свободный CH_2O на свѣту не усвояется растеніями, то въ связанномъ видѣ можетъ служить источникомъ образованія углерода.

Изъ химическихъ данныхъ можно признать слѣдующія самыми важными:

1. Поразительные результаты опытовъ Баха, который доказывалъ, что углекислота, безъ участія хлорофильнаго вещества, въ растворѣ уксусноурановой соли возстановляется въ формальдегидъ. Вотъ какъ описываетъ свои опыты Бахъ:

„Я пропускалъ струю очищенной углекислоты чрезъ растворъ 1,5%-ной уксусноурановой соли въ двухъ стклянкахъ. Первая изъ этихъ стклянокъ была обложена черной бумагой, такъ что всѣ свѣтовые лучи задерживались. Другая, равная часть раствора была подвергнута дѣйствію солнечнаго свѣта въ закрытой стклянкѣ одновременно съ двумя другими. На основаніи многочисленныхъ опытовъ, установленныхъ мною при помощи снаряженнаго такъ аппарата, я вскорѣ разъ убѣждался, что коричневый и прозрачный растворъ по прошествіи 20—30 минутъ отъ начала операціи въ стклянкѣ, подвергаемой дѣйствію свѣта, начинаетъ мутиться и принимаетъ болѣе или менѣе зеленоватый цвѣтъ. По прошествіи извѣстнаго времени муть увеличилась, и послѣ перерыва пропускаемой струи углекислоты образовался незначительный осадокъ, отчасти свѣтлокоричневый, отчасти фіолетовокоричневый; осадокъ, откинутый на фильтръ и промытый, принялъ фіолетовый цвѣтъ. Оставленный на фильтрѣ, онъ окрасился въ желтый цвѣтъ и превратился въ гидратъ окиси урана. Онъ растворяется въ уксусной кислотѣ, оставляя на фильтрѣ коричневыя пятна, которыя, не растворимыя въ избыткѣ уксусной кислоты, по прибавленіи капли соляной к., исчезли. Такимъ образомъ здѣсь была смѣсь гидратовъ ураниловой и урановой окисей, аналогичная тѣмъ, какія получаются, если растворъ щавелевоурановой соли выставить на солнце. Этотъ осадокъ содержалъ слѣды (въ крайнемъ случаѣ) урановой перекиси, какъ объ этомъ можно было судить по нерастворимымъ въ уксусной кислотѣ коричневымъ пятнамъ. Въ стклянкѣ, обернутой черной бумагой, и въ закрытыхъ контрольныхъ стклянкахъ растворъ оставался вполнѣ прозрачнымъ, и никакого осадка не отфильтровалось. Очевидно, образованіе осадка можетъ быть приписано только соединенному дѣйствію солнечныхъ лучей и углекислоты, такъ какъ безъ лучей и въ отсутствіе углекислоты растворъ не претерпѣлъ никакого измѣненія“.

Эти результаты Бахъ объясняетъ въ смыслѣ своей гипотезы о разложеніи углекислоты въ растеніяхъ. Эйлеръ прежде всего постарался убѣдиться, углекислота ли дѣйствительно принимаетъ участіе въ приписываемой Бахомъ реакціи. Такимъ образомъ опыты Баха были повторены въ указанныхъ послѣднимъ условіяхъ. Его результаты подтвердились: дѣйствительно чрезъ полчаса въ соразмѣрно сильномъ солнечномъ свѣтѣ въ стклянкѣ, чрезъ которую пропускалась углекислота, начинаетъ появляться муть, между тѣмъ какъ закрытая стклянка, одновременно выставленная на солнечный свѣтъ, оставалась еще прозрачной. Но уже послѣ слѣдующаго получаса и закрытая стклянка начинаетъ давать муть, и чрезъ 2 часа въ обѣихъ стклянкахъ получился почти одинаковый объемистый осадокъ. Откинутые на фильтръ, оба осадка окисляются на воздухѣ и переходятъ въ чисто желтую окись уранила, которая въ уксусной кислотѣ растворилась безъ остатка. Коричневыхъ пятенъ даже при повторныхъ опытахъ не наблюдалось. Уже послѣ этого возможно было предположить, что появленіе мути въ уксусноурановомъ растворѣ не обусловливалось разложеніемъ углекислоты. Струя углекислоты значительно ускоряетъ наступленіе помутнѣнія, что надо приписать тому, что углекислота изъ раствора ураниловой соли вытѣсняетъ кислородъ воздуха; уже незначительныя количества кислорода препятствуютъ на свѣту возстановленію раствора уксуснаго уранила, какъ это было установлено особенными опытами. Такимъ образомъ слѣдовало ожидать, что тотъ эффектъ, который на-

блодалъ Бахъ, могъ быть вызванъ любой индифферентной газовой струей. Замѣняя углекислоту водородомъ, химически чистымъ азотомъ, Эйлеръ пришелъ къ выводу, что помутнѣніе и выдѣленіе урано-уранилъ-гидроокиси при пропусканіи водорода, азота наступало такъ же быстро, какъ и при пропусканіи углекислоты. Между осадками не было замѣчено никакой качественной разницы.

Во второмъ своемъ сообщеніи Бахъ счелъ нужнымъ прибавить дальнѣйшее доказательство возстановленія углекислоты внѣ растеній, примѣнивъ для обнаруженія формальдегида методъ, выработанный Трилла. Онъ пишетъ:

„Я растворилъ 15 куб. с. диметилъ-анилина въ 300 куб. с. воды, которая содержала 15 куб. с. сѣрной кислоты, и приготовленный растворъ въ трехъ стаканахъ a, b, c выставилъ на солнце. Стаканка a оставалась закупоренной, чрезъ двѣ другія я пропустилъ струю углекислоты, предварительно обвернувъ стаканку c сѣрой фильтровальной бумагой. По прошествіи 2-хъ часовъ я изъ каждой стаканки взялъ по 2 куб. с. жидкости. Я усердно ѣдкимъ натромъ, отогналъ избытокъ диметилъ-анилина, умѣренно нагрѣвая, профильтровалъ, промылъ и на фильтрѣ, увлажненный уксусною кислотою, насыпалъ перекиси свинца. Растворъ a не далъ синяго окрашиванія; растворъ b производилъ интенсивно синее окрашиваніе, вызванное окисленіемъ тетра-метилъ-, ди-амидо-дифенилметана, который образовался изъ диметилъ-анилина и формальдегида; растворъ c также далъ голубое окрашиваніе, но много слабѣе, чѣмъ предъидущій растворъ. Эта реакція необыкновенно чувствительна. Уже очень разсѣяннаго солнечнаго свѣта, даже свѣта газоваго пламени достаточно, чтобы произвести разложеніе углекислоты въ присутствіи диметилъ-анилина“. Эйлеръ повторилъ опыты Баха, работая въ тѣхъ же самыхъ условіяхъ, какъ и онъ. Но пришелъ къ инымъ результатамъ. Для выясненія этого противорѣчія, онъ испробовалъ самый диметилъ-анилинъ на соотвѣтственную реакцію: сѣрнокислый растворъ его былъ усердно ѣдкимъ натромъ и въ остальномъ было поступлено по вышеприведенному. Этотъ растворъ, а также другой образчикъ, прокипяченный съ водою,—дали слабое голубое окрашиваніе; такимъ образомъ, при этихъ опытахъ былъ употребленъ несовсѣмъ свѣжій препаратъ; для полученія такового свѣжеперегнанный диметилъ-анилинъ былъ подвергнутъ замораживанію, и только тщательно отжатые кристаллы были употреблены для изслѣдованія. Тогда оказалось, что съ очищеннымъ такъ препаратомъ даже

при различныхъ условіяхъ опыта не получалось голубого окрашиванія ни въ одномъ случаѣ. Напротивъ, при всѣхъ менѣе чистыхъ фракціяхъ препарата, всегда независимо отъ освѣщенія и обработки углекислотою—при продолжительномъ кипяченіи и промываніи—наступало голубое окрашиваніе, и особенно сильное въ остаткѣ послѣ перегонки препарата отъ фирмы Кальбаумъ. Поэтому Эйлеръ былъ въ правѣ высказать такой взглядъ, что Бахъ для подтвержденія своей гипотезы не представилъ никакихъ подтверждающихъ фактовъ, и что до сего времени не найдено еще никакого катализатора, который, подобно хлорофилу растенія, способствовалъ бы возстановленію углекислоты, соотвѣтств. ускорялъ бы оное.

При электрическихъ опытахъ возстановленія углекислоты, формальдегидъ на платиновыхъ электродахъ ни разу не былъ обнаруженъ.

2. Относительно обратной реакціи окисленія формальдегида кислородомъ въ углекислоту и воду опыты были поставлены Делепиномъ [Delépine, Bull. soc. chim. de Paris 17, 938 (1897)].

Вотъ результаты этихъ опытовъ:

1. „Въ нейтральномъ растворѣ кислородъ при обыкновенной температурѣ (въ отсутствіи катализатора) не оказываетъ на формальдегидный растворъ никакого дѣйствія; 2. 30%-ный формалиновый растворъ могъ быть нагрѣтъ 8 разъ по 8 часовъ до 100°, при чемъ окисленія не происходило. 3. Напротивъ, при 200° кислородъ воздуха весь израсходывался на окисленіе формальдегида. 4. Также въ щелочномъ растворѣ на холоду не происходитъ окисленія. По прошествіи мѣсяца, количество кислорода, находившееся въ соприкосновеніи съ формальдегидомъ, осталось безъ измѣненія; напротивъ за это время формальдегидъ превратился въ соль муравьиной кислоты и метиловый спиртъ. 5. Если (въ нейтральномъ растворѣ) въ качествѣ катализатора употребить губчатую платину, то формальдегидъ и кислородъ всецѣло переходятъ въ углекислоту и воду; при этомъ реакціонная скорость не зависитъ отъ освѣщенія. Съ нѣсколькими граммами губчатой платины требуется въ среднемъ 40—50 дней для полнаго превращенія 50—100 куб. сант. кислорода въ углекислоту. Никакихъ слѣдовъ муравьиной кислоты не найдено“. Эйлеръ для провѣрки этихъ положеній установилъ рядъ опытовъ при измѣняющемся освѣщеніи, при чемъ кислородъ пропускался чрезъ формалиновые растворы, и могъ подтвердить результаты Делепина, данные въ пунктахъ 1 и 2. Что касается пункта 5, то данныя Делепина столь кратки, что трудно ихъ провѣрить; даль-

нѣйшіе опыты должны выяснить, при какихъ обстоятельствахъ получились результаты Делепина. Во всякомъ случаѣ здѣсь заключается необыкновенно важный пунктъ; онъ дастъ намъ указаніе на счетъ положенія равновѣсія между компонентами (CO^2, H^2O, CH^2O и O); это равновѣсіе прежде всего и должно быть установлено. Если это равновѣсіе выразить знаками, то можно оное такъ изобразить:

$$CO^2 + H^2O \rightleftarrows HCOH + O^2$$

Подъ вліяніемъ свѣта равновѣсіе нарушается въ благопріятную сторону формалдегида. Химическая работа здѣсь совершается насчетъ поглощаемой свѣтовой энергіи. Затѣмъ въ растеніяхъ ассимиляція еще тѣмъ облегчается, что образующійся формалдегидъ тотчасъ связывается бѣлковыми веществами.

Вторая проблема заключается въ выясненіи реакціонныхъ скоростей. Именно: слѣдуетъ изслѣдовать, повышаетъ ли свою химическую энергію хлорофилъ, какъ катализаторъ, въ присутствіи слѣдовъ желѣза или марганца, вслѣдствіе поглощенія свѣтовой энергіи, и тѣмъ самымъ измѣняетъ ли состояніе диссоціаціи, особенно давленіе кислорода. Измѣреніе окислительныхъ степеней вѣроятно можетъ дать заключеніе насчетъ этого. Но и въ дальнѣйшемъ слѣдуетъ намъ считаться прежде всего съ энзимами.

Таково содержаніе статьи Эйлера.

Бахъ на послѣднюю въ той части, которая касалась опытовъ съ уксусноурановой солью, сначала было сдѣлалъ возраженіе [Ber. 37 (1904), 3985], но затѣмъ въ слѣдующей своей статьѣ (Ber. 39, 1672), повторивъ опыты въ тѣхъ же условіяхъ, въ какихъ оные были произведены Эйлеромъ, долженъ былъ сознаться, что мнѣніе послѣдняго на это явленіе вполнѣ правильно; относительно же опытовъ съ диметилъ-анилиномъ, уже въ первой своей статьѣ Бахъ не оспаривалъ результатовъ, полученныхъ Эйлеромъ, такъ какъ „о ненадежности способа, предложеннаго Трилла для доказательства формалдегида, уже 11 лѣтъ было извѣстно".

Таковъ конецъ прогремѣвшей на весь свѣтъ гипотезы Баха о возстановленіи углекислоты въ формалдегидъ безъ участія хлорофильнаго вещества въ растворѣ уксусноурановой соли. Несмотря на изслѣдованія Эйлера, въ литературѣ еще продолжаютъ появляться защитительныя статьи этой гипотезы (Ушеръ и Пристлей, см. ссылку раньше).

По поводу обнародованной статьи Эйлера въ Ber. 37 (1904),

3593, появилась статья Вальтера Лёба, въ которой авторъ между прочимъ пишетъ: „отъ возстановленія CO^2 водородомъ въ моментъ выдѣленія, будетъ ли онъ выдѣляться химически или электролитически, приходится отказаться". Опыты Ройера, Либена, Цэна и Яна, а также собственные (Лёба), о которыхъ будетъ дальше сообщено, съ убѣдительностью доказываютъ, что продуктомъ возстановленія углекислоты является муравьиная кислота, а формалдегидъ не получается. Также мало возстановляется электролитически и муравьиная кислота въ CH^2O, въ чемъ онъ убѣдился спеціальными опытами. Реакціонное равенство Баха, на основаніи котораго электролизъ и фотолизъ углекислоты протекаютъ одинаково:

$$3H^2CO^3 = 2CO^3 + 2H^2O + CH^2O = 2H^2CO^3 + O^2 + CH^2O,$$

лишено всякаго экспериментальнаго основанія.

Исходнымъ пунктомъ изслѣдованій Лёба послужили слѣдующія соображенія. Процессъ ассимиляціи углекислоты растеніями безъ сомнѣнія процессъ эндотермическій.

Между формами энергіи, которыя при обыкновенной температурѣ способствуютъ эндотермическимъ реакціямъ, на первомъ мѣстѣ надо поставить темный электрическій разрядъ, который былъ изученъ въ особенности Андрюсомъ и Тэтомъ, Лозаничемъ и Іовичичемъ, Бертло, д' Амптиномъ, Макэномъ и другими въ его дѣйствіи на углекислоту и окись углерода. Указывая на природу происходящихъ при этомъ реакцій, которыя подобны въ нѣкоторомъ отношеніи растительнымъ реакціямъ, Бертло устанавливаетъ такой взглядъ: „потенціальныя разности, наличныя или образующіяся въ различныхъ свѣтовыхъ слояхъ, выравниваются темнымъ разрядомъ, которому вслѣдствіе этого принадлежитъ соотвѣтственная роль и при естественныхъ синтезахъ". Даже если этой гипотезѣ не придавать особеннаго значенія и ассимиляцію углекислоты спеціально приписывать дѣйствію свѣтовой энергіи, то все-таки, на основаніи опытовъ Гольдштейна и Варбурга относительно озонированія, тихій разрядъ остается той особенной формой, которая въ своемъ дѣйствіи обусловливается свойствами лучевой энергіи. Озонированіе, какъ это доказали оба изслѣдователя, основывается не на электролитическомъ процессѣ, но производится катодными и ультрафіолетовыми лучами, происходящими при тихомъ разрядѣ. Эти лучи извѣстны своей активирующей способностью. Равнымъ образомъ химическое дѣйствіе катодныхъ лучей часто, хотя по Шмидту и не всегда, надо приписывать тому же ультрафіолетовому свѣту.

МЕДИЦ ИНСТИТУТ

Кромѣ этого, присутствіе въ растеніяхъ хлорофила, принимающаго во всякомъ случаѣ каталитическое участіе въ реакціи,—играетъ выдающуюся роль, такъ что въ опытахъ для изученія вліянія электрическихъ колебаній на углекислоту слѣдуетъ обратить вниманіе на дѣйствіе катализаторовъ. Первые результаты работы, предпринятой Лебомъ подъ такимъ угломъ зрѣнія, надъ реакціями, протекающими при темныхъ разрядахъ, и въ особенности надъ углекислотою были имъ обнародованы нѣсколько времени тому назадъ.

Бертло нашелъ, что углекислота расщепляется на окись углерода и кислородъ; Лозаничъ и Іовичичъ доказали, что влажная углекислота даетъ муравьиную кислоту и кислородъ; послѣдній же обусловливаетъ образованіе перекиси водорода:

1. $2CO^2=2CO+O^2$
2. $CO^2+H^2O=HCO^2H+O$

При повтореніи опытовъ Бертло съ сухою углекислотою, результатъ подтвердился; только слѣдуетъ прибавить, что кислородъ отчасти превращается въ озонъ, который вызываетъ обратное образованіе углекислоты:

1. $2CO^2=2CO+O^2$
2. $3O^2=2O^3$
3. $CO+O^3=CO^2+O^2$

Происхожденіе озона было доказано Андріюсомъ и Тэтомъ при помощи іодистаго калія.

Влажная углекислота даетъ, кромѣ муравьиной к. и перекиси водорода, всегда окись углерода, о происхожденіи которой Лозаничъ и Іовичичъ не упоминаютъ. Окись углерода, какъ доказали особые опыты, служитъ исходнымъ пунктомъ образованія муравьиной кислоты. Касательно же перекиси водорода, надо ея происхожденіе приписать дѣйствію образовавшагося озона на воду (вторичное дѣйствіе):

1. $2CO^2=2CO+O$
2. $CO+H^2O=HCO^2H$
3. $3O^2=2O^3$
4. $O^3+H^2O=H^2O^2+O^2$

Перекись водорода, какъ доказали это теперешнія изслѣдованія, при естественныхъ синтезахъ безъ сомнѣнія играетъ дѣятельную роль. Особенно ея возстановительныя свойства могли бы играть роль при возстановленіи углекислоты.

Фирсонъ утверждаетъ, что присутствіе перекиси водорода обусловливаетъ въ растеніяхъ образованіе формальдегида и озона изъ углекислоты:

$CO^2+H^2O^2=CH^2O+O^3$

Далѣе Лозаничъ и Іовичичъ нашли, что окись углерода и водородъ при тихомъ разрядѣ синтезируются въ формальдегидъ и его полимеры; еще раньше Бертло при этой реакціи, кромѣ непасыщенныхъ углеводородовъ, добылъ твердое вещество, которому онъ приписываетъ составъ:

$(C^4H^6O^3)^n$

Для разложенія влажной углекислоты съ образованіемъ формальдегида требуется разложеніе воды для образованія водорода. Но если чистая вода по опытамъ Бертло не разлагается подъ дѣйствіемъ электрическаго разряда, то это никоимъ образомъ не даетъ повода къ заключенію, что и въ присутствіи другихъ веществъ вода не диссоціируетъ. Мы знаемъ, благодаря также Бертло, что азотъ и вода при употребленіи болѣе высокихъ напряженій даютъ азотистоамміачную соль. Поэтому является возможнымъ, что въ особенныхъ условіяхъ, напр. въ присутствіи катализатора, даже углекислота, помимо уже указанныхъ реакцій, дастъ при участіи воды формальдегидъ, который легко можетъ произойти изъ окиси углерода и водорода.

Во второй своей статьѣ Вальтеръ Лёбъ [Z. für Electrochem. 12, 282—312 13/4 (1906), Bonn] сообщаетъ результаты своихъ опытовъ съ тихимъ электрическимъ разрядомъ. Всѣ опыты вызвать прямымъ дѣйствіемъ свѣта реакцію между CO^2 и H^2O внѣ живой или мертвой клѣтки до сего времени не удавались. При помощи же тихаго электрическаго разряда автору статьи удалось способствовать образованію сахара изъ CO^2 и H^2O. Для этого онъ воспользовался электролизаторомъ трубчатой формы, имѣющимъ внутреннюю и внѣшнюю обкладку изъ разбавленной сѣрной кислоты; для опытовъ употреблялся большею частью токъ въ 10 вол. и 2—3 амп.; индукторій же обладалъ максимальной длиною искры въ 15 сант. Изъ развивающихся при тихомъ разрядѣ формъ энергіи могутъ быть разсматриваемы только электрическая и лучевая; термическая же не имѣетъ значенія, такъ какъ температура при разряженіи никогда не превышала 40°. Самымъ важнымъ результатомъ опытовъ, поставленныхъ съ аппаратомъ, надо признать образованіе формальдегида изъ влажной углекислоты; образованіе это протекаетъ въ три фазы:

$$2CO^2 = 2CO + O^2$$
$$CO + H^2O = CO^2 + H^2$$
$$CO + H^2 = HCOH$$

Побочно наблюдается образованіе озона, перекиси водорода, муравьиной кислоты и метана въ незначительномъ количествѣ. Выходы HCO^2H и H^2CO повышаются, если реакцію повести въ присутствіи кислородныхъ деполяризаторовъ (напр. H^2). Въ качествѣ полимеризаціоннаго продукта формалдегида, при достаточной продолжительности опыта, если позаботиться объ удаленіи кислорода, наблюдаютъ гликоловый алдегидъ, который потомъ переходитъ въ сахаръ. Изъ метана и окиси углерода получается уксусный алдегидъ; а изъ него возстановленіемъ этиловый спиртъ; одновременно получается и сахаръ. Возможно, что здѣсь совершается обходъ на гликоловый алдегидъ. Сахаръ былъ изолированъ въ видѣ озазона (β—акрозазона).

Работы Вальтера Лёба по синтезу формалдегида и углеводовъ изъ углекислоты и воды заслуживаютъ полное вниманіе и требуютъ дальнѣйшаго подтвержденія со стороны другихъ изслѣдователей. Но здѣсь синтезъ производится внѣ клѣтки, подъ вліяніемъ тихаго разряда. Условія же ассимиляціи углекислоты растительными живыми клѣтками совершенно иныя. Въ вышеприведенныхъ работахъ химиковъ игнорировалась роль хлорофила. Какъ химическая природа его, такъ и біологическая роль до сего времени еще не вполнѣ выяснены. Заслуживаютъ вниманіе новѣйшія работы въ этомъ направленіи, напр. о природѣ хлорофила Рих. Вильштетера: Zur. Kenntniss des. Chlorophylls; краткій отчетъ объ этомъ сообщеніи напечатанъ въ Zeitschr f. angew. ch. 1906, 1646.

Въ біологическомъ смыслѣ, по моему мнѣнію, хлорофилу надо приписать слѣдующія роли: во 1) поглотителя углекислоты, съ которой онъ образуетъ продукты присоединенія въ присутствіи щелочноземельныхъ основаній (CaO, MgO), подобно амидокислотамъ; во 2) катализатора-возстановителя и въ 3) трансформатора свѣтовой энергіи въ химическую. Наконецъ 4-ая роль: формалдегидъ, какъ продуктъ возстановленія CO^2, долженъ образовать съ хлорофиломъ непрочный продуктъ присоединенія. На роль хлорофила, какъ поглотителя углекислоты, я указываю послѣ опубликованной недавно работы М. Зигфрида [Z. f. physiol. Ch. 44, 85; Ber. 39 (1906), 398]: „Ueber. die Abscheidung von Amidosäuren", принимая во вниманіе, что 1) реакція протоплазмы, въ средѣ которой всегда находятся зерна хлорофила внутри растительной

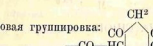
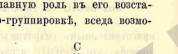
клѣтки,—щелочная; 2) среди основаній, встрѣчающихся въ золѣ отъ сжиганія хлорофила, найдена въ преобладающемъ количествѣ магнезія, и 3) хлорофилъ—тѣло не простого, а сложнаго, измѣняющагося состава, находящееся въ близкой связи съ бѣлковыми веществами, слѣдов. въ частицу его входятъ и аминокислоты, съ характеромъ м. б. полипептида Е. Фишера. Аминокислоты въ присутствіи извести и магнезіи образуютъ продукты присоединенія CO^2 въ видѣ солей Зигфрида по типу

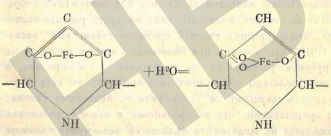
$$R\begin{cases} NH.\ COOM' \\ COOM' \end{cases} \quad \text{и} \quad R\begin{cases} NH.COO \\ COO-M'' \end{cases}, \text{ гдѣ}$$

$R = -CH^2-$; $-CH^2.\ CH^2-$; $-CH^2.\ CH(OH)-$ и т. д.

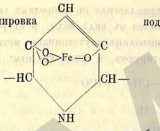
$M' = Na$, K; $M'' = Ca$, Ba и т. д.

Мои опыты съ гликоколомъ $CH^2\begin{cases} NH^2 \\ COOH \end{cases}$, усредненнымъ свѣжеприготовленнымъ гидратомъ окиси магнія, подтверждаютъ мои предположенія, что $Mg(OH)^2$ играетъ такую же роль, какъ $Ba\ (OH)^2$ и $Ca\ (OH)^2$ въ опытахъ Зигфрида. А потому я полагаю, что поглощеніе углекислоты живыми клѣтками надо разсматривать не какъ простое раствореніе газа въ жидкости клѣтки (въ плазмѣ), а какъ процессъ присоединенія CO^2 въ присутствіи основаній къ амино-кислотамъ, входящимъ въ составъ хлорофила, въ результатѣ получаются дикарбоновыя соли ихъ, прочныя при обыкновенной температурѣ, но легко разлагаемыя при нагрѣваніи. Теперь обратимся къ роли хлорофила, какъ катализатора-возстановителя. Въ виду того факта, что вещество хлорофила, при перегонкѣ съ цинковой пылью, даетъ пирролъ, а также въ виду установленной связи (въ строеніи) его съ веществомъ крови, мы должны въ сложной химической природѣ хлорофильнаго вещества различать нѣкоторое основное ядро съ такой группировкой атомовъ угля, чтобы при возстановленіи цинковой пылью изъ нея непремѣнно образовался пирролъ; въ составъ желатины, какъ продукта распада бѣлковыхъ веществъ, между прочимъ входитъ пролинъ—глициновый ангидридъ состава $C^7H^{10}N^2O^2$, который при обработкѣ соляною кислотою въ запаянныхъ трубкахъ, распадается на гликоколлъ и α—пролинъ, а также въ составѣ желатины обнаруженъ окси-пролинъ; въ виду близкой связи кровяныхъ шариковъ и хлорофила съ бѣлковыми тѣлами, я высказываю предположеніе, что α—пролиновая и окиси—пролиновая группы, содержащіяся въ желатинѣ и бѣлковыхъ веществахъ, должны находиться въ формѣ близкихъ группировокъ и въ хлорофилѣ, и

кровяныхъ шарикахъ. Этимъ группамъ, соотвѣтственно измѣненнымъ, надо приписать возстановительную роль. Какъ катализаторъ-возстановитель, хлорофиллъ долженъ разлагать воду на H^2 и O; водородъ же въ моментъ образованія—возстановлять CO^2 въ CH^2O. Содержаніе желѣза, какъ это доказано, играетъ существенную роль въ функціи хлорофила. Въ виду всѣхъ этихъ соображеній, я высказываю предположеніе, что въ хлорофильное ядро, около котораго группируются амино-кислотныя группы въ родѣ полипептидовъ, входитъ дикето-пиперидиновая группировка:  . Въ сложной химической природѣ хлорофила эта группа NH играетъ главную роль въ его возстановительной способности: благодаря ди-кето-группировкѣ, всегда возможенъ переходъ дикето-ядра въ энольную форму  , которая въ видѣ желѣзной соли въ щелочной средѣ расщепляетъ воду на H и группу OH. Аналогію находимъ въ органической химіи въ закисномъ желѣзѣ, которое въ щелочной средѣ въ присутствіи возстановляемаго индиго расщепляетъ воду на H^2 и O, при чемъ водородъ возстановляетъ индиго въ бѣлое индиго, а кислородъ окисляетъ гидратъ закиси желѣза въ гидратъ окиси. Здѣсь же происшедшій вслѣдствіе расщепленія H^2O водородъ возстановляетъ углекислоту, присоединенную къ амино-кислотамъ сложнаго тѣла хлорофила. Реакцію можно представить такъ:



лившійся водородъ возстановляетъ группу CO^2; но получившаяся окисная

группировка  подъ дѣйствіемъ свѣта превращается въ первоначальную группу съ освобожденіемъ группы: (OH); послѣдняя даетъ происхожденіе H^2O^2. Продуктъ возстановленія углекислоты присоединяется къ имидной группѣ—NH; при чемъ продуктъ присоединенія не отличается прочностью: формалдегидная группа можетъ быть отщеплена при перегонкѣ, но въ живой протоплазмѣ съ слабо щелочной реакціей этотъ продуктъ быстро конденсируется въ углеводы. Въ разрушеніи окисной группировки должна играть роль свѣтовая энергія. Такимъ образомъ окисная группировка является трансформаторомъ свѣтовой энергіи въ химическую. Въ послѣдніе годы въ химической литературѣ появилось нѣсколько статей о химическомъ дѣйствіи свѣта, напр. Ціамиціана и Зильбера (Ber. 38, 1176, 1671, 3813); о фотохимическомъ отношеніи альдегидовъ и кетоновъ къ HCN [Z. für angew. Ch. 28 (1906), 1250]; объ окисляющемъ дѣйствіи $FeCl^3$ подъ вліяніемъ солнечнаго свѣта и о вліяніи катализаторовъ и флуоресцирующихъ веществъ [тамъ же, а также J. pr. Chem. (2), 72, 220]. Я изложилъ свое предположеніе о строеніи основного ядра хлорофильнаго вещества; такое строеніе удачно можетъ объяснить всѣ свойства хлорофила, какъ катализатора. Мои попытки синтезировать это дикето-пиперидиновое ядро до сего времени не удались, такъ что свое предположеніе я не могъ провѣрить на опытѣ. Этимъ я и оканчу § 13 объ ассимиляціи углекислоты растеніями и ея возстановленіи въ формалдегидъ.

§ 14. Продукты конденсаціи формалдегида съ тѣлами, не содержащими азота.

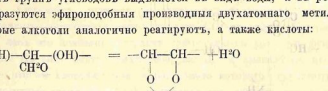
Формалдегидъ съ органическими водородосодержащими тѣлами реагируетъ двояко (Толленсъ) [1].

1. При дѣйствіи CH^2O на углеводы въ присутствіи солянокислаго газа, Толленсъ, Шульцъ и Геннебергеръ [2] получили продукты

[1] Ber. 1894; Ann. 276, 82.

[2] Annal. 289, 20; 292, 31—40.

конденсаціи, при чемъ кислородъ формальдегида съ водородами гидроксильныхъ группъ углеводовъ выдѣляется въ видѣ воды, и въ результатѣ образуются эфироподобныя производныя двухатомнаго метилена. Нѣкоторые алкоголи аналогично реагируютъ, а также кислоты:



Такъ при растореніи дульцита въ формальдегидѣ и пропусканіи HCl—газа образуется *диметиленъ-дульцитъ*: $C^6H^{10}(CH^2)^2O^6$ съ т. пл. 245°.

Получены также: дибензойный эфиръ его, съ точкой плавл. 231°, состава $C^6H^8O^4(CH^2)^2(C^7H^5O^2)^2$[1], иглы; ди-уксусный эфиръ съ точкой пл. 260°, иглы состава $C^6H^8O^4(CH^2)^2(C^2H^3O^2)^2$.

Диметиленъ-рамнитъ $C^6H^{10}(CH^2)^2O^5$, т. п. 139°[2]).

Маннитъ-триформацеталь, $C^6H^9O^6(CH^2)^3$, съ т. пл. 227°, лѣво вращающій, растворимый въ $CHCl^3$.

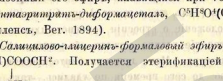
Сорбитъ-триформацеталь, $C^6H^9O^6(CH^2)^3$, плавящійся при 206°.

Глицеринъ формалъ или *глицеринъ-формацеталь* $C^3H^5O^2.CH^2(OH)$, кипящій при 191° (Толленсъ)[2]).

Бензойный его эфиръ, плавящійся при 70°.

Пентаэритритъ-диформацеталь, $C^5H^8O^4(CH^2)^2$, плавящійся при 50° (Толленсъ, Вег. 1894).

Салицилово-глицеринъ-формаловый эфиръ (протозоль):

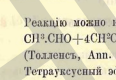


салициловой кислоты подъ дѣйствіемъ HCl.

Маслянистая жидкость, кипящая при 12 мм.давленіи около 200° съ незначит. разложеніемъ, легко растворима въ эфирѣ, спиртѣ, нерастворима въ водѣ, петролейномъ эфирѣ и вазелинѣ. Разлагается кислотами и щелочами на глицеринъ, салициловую кислоту и муравьиный альдегидъ. (D. R. P. № 163518. Zeitschr. f. angew. Ch. 1906, 194).

2. Въ разбавленныхъ растворахъ, въ присутствіи извести и ѣдкаго барита, формальдегидъ реагируетъ какъ метиленъ-гликоль $CH^2(OH)^2$: одна изъ гидроксильныхъ группъ его съ водородомъ соотвѣтственныхъ веществъ выхолитъ изъ круга дѣйствія въ видѣ воды, такъ что въ результатѣ остается—$CH^2(OH)$. Чаще всего онъ реагируетъ такъ съ другими алдегидами. Примѣры:

Если оставить смѣсь CH^2O и уксуснаго аллегида, воды и извести стоять впродолженіи 2—3 недѣль, то получаютъ *пента-эритритъ*, плавящійся, при 250—255°; тетрогональной системы $C^5H^{12}O^4$ или:



Реакцію можно изобразить такъ:

$CH^2.CHO+4CH^2O+H^2O=C(CH^2OH)^4+H^2CO^2$.

(Толленсъ, Ann. 265, 316—340).

Тетрауксусный эфиръ пентаэритрита плавится при 84°. Тетрабензойный эфиръ его, образующій иглы: $C^5H^4(C^7H^5O^2)^4$, плавится при 99°. Три-бромгидринъ его плавится при 60°.

Тетра-бромгидринъ „ „ „ 154°.

При окисленіи пента-эритрита концентрирован. азотною кислотою получается вещество въ видѣ студнеподобныхъ хлопьевъ. (Ann. 276, 58. Толленсъ).

Изъ формалдегида, пропіоноваго алдегида и извести образуется *пентальцитъ*:

$CH^3.CH^2.CHO+3CH^2O+H^2O=CH^3.C(CH^2OH)^3+H^2CO^2$.

Пентальцитъ плавится при 199°. Три-уксусный эфиръ его $C^{11}H^{18}O^6$ плавится при 165°. Три-бензойный $C^{26}H^{24}O^6$ образуетъ иглы (Hosaeus, Ann. 276, 75).

Пентанолъ: $(CH^2)^2C\begin{matrix}CH^2OH\\CH^2OH\end{matrix}$ изъ CH^2O, изомаслянаго алдегида и извести, плавится при 129° (Толленсъ). Ди-уксусный эфиръ плавится при 85°

ди-бензойный „ „ „ 53°.

Кохъ и Церперъ работали надъ конденсаціей формалдегида и пропіоноваго алдегида (Monatshefte f. Ch. 22, 443): имъ удалось конденсировать 1 мол. пропіоноваго алдегида и 2 мол. CH^2O при помощи K^2CO^3; образуется алдолъ $CH^3.C(CH^2OH)^2.CHO$; послѣдній былъ возстановленъ Гозеусомъ (Hosaeus) въ пентаглицеринъ.

При конденсаціи 1 мол. пропіоноваго алдегида и 2 мол. CH^2O со

[1]) Ann. 299, 316.

[2]) Ann. 289, 35.

спиртов. KOH, получена была бездвѣтная густая жидкость формулы: $C^7H^{16}O^3$, именно образовался алдолъ:

$$CH^3.CH\begin{cases}CH(OH).CH^2.CH^3\\CH^2(OH)\\CHO.\end{cases}$$

Послѣдній переходитъ съ CH^2O и KOH въ *пентаноль* (3)—*диметилоль* (2):

$$CH^3.C\begin{cases}CH(OH).CH^2.CH^3\\CH^2(OH)\\CH^2(OH).\end{cases}$$

Его удалось возстановить.

Изъ ацетона, CH^2O и извести образуется *ангидро-эннеагептитъ*

$$C\begin{cases}CH^2OH\\CH^2OH\\CH^2OH\\CH(OH).C\begin{cases}CH^2OH\\CH^2OH\\CH^2OH\end{cases}\end{cases}$$ съ т. пл. 156°.

(Ber. 27, 1089; Ann. 289, 50 Толленсъ).

Пента-уксусный эфиръ его плавится при 84°.

Тетра-бензойный „ „ „ „ 154°.

Пентагликолъ: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}CH^2OH\\CH^2OH\end{matrix}$, о которомъ было упомянуто выше, окисляется хромовою кислотою въ муравьиную и уксусную кислоты. Кипяченіемъ съ HJ и P превращается въ масляный іодгидринъ, $C^5H^{11}OJ$, а нагрѣваніемъ (до кипѣнія) съ CH^2O и HCl переводится въ *пентагликолъ-формолъ*: $C^5H^{10}O^2CH^2$, плавящійся при 126°.

Изъ ангидро-эннеагептита, CH^2O и HCl образуется ангидро-эннеагептитъ-диформалъ: $C^{11}H^{18}O^6$, плавящійся при 153—155°; онъ существуетъ въ двухъ формахъ:

Иглы, плавящіяся при 165°.

Таблички, „ „ 206°.

Приготовленъ также уксусный эфиръ этого производнаго, съ точкой плавл. 107°.

При вышеупомянутыхъ конденсаціяхъ нѣсколько группъ—CH^2OH вступаютъ вмѣсто водородныхъ атомовъ при тѣхъ угляхъ, которыя находятся по сосѣдству съ алдегидною или кетонною группою. Одновременно происходитъ какъ бы гидронезицація CH^2O (Толленсъ, Ann. 276, 82).

Не только алдегиды и кетоны подвергаются уплотненію съ CH^2O и известью, но и нѣкоторыя кетокислоты, напр.: если на левулиновую

кислоту подѣйствовать формалдегидомъ и гидратомъ извести (Ann. 276, 69), оставивъ смѣсь стоять въ теченіи 2—3 недѣль, то получимъ лактонъ-формалдегидъ-левулиновой к. $C^{10}H^{16}O^6$, съ точкой плавл. 174—176°, три-уксусный эфиръ его плавится при 161°.

Точно также изъ пировиноградной (ацетилъ-муравьиной) к. $CH^3.CO.CO^2H$ при 20 часовомъ нагрѣваніи на водяной банѣ съ CH^2O и гидратомъ извести образуется лактонъ-формалдегидъ-пировиноградной к., представляющій иглы съ т. плавл. 184°. Формула этого лактона:

$$\begin{matrix}CH^2(OH)\\CH^2(OH)\end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix}C\\|\\CH(OH)CO\end{matrix}\!\!-\!\!\begin{matrix}CH^2\\ \\ \end{matrix}\!\!>O.$$

§ 15. Формалдегидъ и карбоновыя кислоты окси—и кетокислоты и ихъ эфиры.

Многія карбоновыя кислоты съ формалдегидомъ образуютъ метиленовыя соединенія, такъ напр.: если нагрѣвать на водяной банѣ молочную кислоту и $CH^2(OH)$, то образуется метиленъ-лактатъ, съ точкой кипѣнія 153—154° (Генри) [1].

$$\begin{matrix}CH^3.CH(OH).COOH\\+CH^2O\end{matrix} = \begin{matrix}CH^3.C(OH).COOH\\|\\CH^2(OH)\end{matrix} = \begin{matrix}CH^3.C(OH)-CO\\|\quad\quad\quad/\\CH^3-O\end{matrix} + H^2O.$$

Точно также гликолово-метиленовый эфиръ получается изъ гликоловой кислоты и формалдегида: [2]

$$\begin{matrix}COO\\|\\CH^2\end{matrix}\!\!>CH^2.$$

Изъ ацетоуксуснаго эфира и формалдегида Кнёвенагель получилъ метиленъ-ди-ацетонъ-ди-карбоновый эфиръ, съ точ. пл. 105°. $C^{19}H^{28}O^{10}$ (Ann. 228, 330; D. R. P. 74885). Приготовленіе производится такъ: смѣшиваютъ 3 кил. ацетоуксуснаго эфира съ 1 кил. воднаго формалдегида (40%), охлаждаютъ смѣсь до 5°, приливаютъ 10 гр. ди-этиламина и держатъ реакціонную смѣсь не выше 15°.

$$H-CHO+2CH^2\begin{cases}CO.CH^3\\COOC^2H^5\end{cases} = H^2C\begin{cases}CH\begin{cases}CO^2C^2H^5\\CO.CH^3\end{cases}\\CH\begin{cases}CO.CH^3\\CO^2.C^2H^5\end{cases}\end{cases} + H^2O.$$

[1]) Compt. rend. 120, 333.

[2]) Ber. 27, Refer 180.

Оставляютъ стоять смѣсь при этой температурѣ впродолженіи 3 дней, потомъ отгоняютъ водянымъ паромъ ди-этиламинъ и избытокъ ацетоуксуснаго эфира и получаютъ очень густое масло, которое состоитъ почти изъ чистаго метиленъ-ди-ацетоуксуснаго эфира; послѣдній даже въ вакуумѣ кипитъ съ частичнымъ разложеніемъ (при 20 мм. давленія онъ перегоняется между 190—205°).

Изъ глюконовой к. $(HO)CH^2.[CH(OH)]^4.CO^2H$ при нагрѣваніи ея съ HCl и CH^2O происходитъ ди-метиленъ-глюконовая кислота съ т. пл. 222°. Иглы $C^8H^{12}O^7$. Образуетъ кристаллическія соли. [1])

Такимъ же образомъ получена была метиленъ-сахарная кислота $C^6H^8(CH^2)O^8$, плавящаяся при 145°.

Этиловый эфиръ ея, $C^7H^{12}O^2C^6H^5$, образуютъ длинныя иглы, плавящіяся при 192—194°.

Толленсу [2]) удалось лишь съ большимъ трудомъ перевести винную кислоту въ метиленовое соединеніе нагрѣваніемъ до 150° въ трубкѣ съ CH^2O и соленой кислотою (Ann. 292, 53—55).

При обработываніи пировиноградной к., $CH^3CO.COOH$, параформалдегидомъ и концентрированной H^2SO^4, происходитъ $C^6H^8O^6$.

Тетраметиленъ—1,3-ди-оксалиловая кислота—листочки, съ т. пл. 239—240° (Кальтвассеръ) [3]).

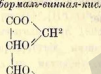
Де-Брюинъ и Экенштейнъ работали надъ формолъ и метиленовыми производными оксикислотъ [4]).

Они думали получить конденсаціонные продукты въ отсутствіи кислотъ (HCl, H^2SO^4): для этого они упаривали оксикислоту 10—12 разъ съ CH^2O на водяной банѣ или нагрѣвали въ запаянной трубкѣ съ триоксиметиленомъ до 150°. Здѣсь вступаютъ въ реакцію съ $CH^2<^{OH}_{OH}$ водородъ карбоксильной группы (съ одной стороны) и водородъ при углѣ, сосѣдній съ—OH (съ другой).

При кипяченіи съ водою или щелочами, полученные продукты расщепляются на первоначальные:

[1]) Annal. 292, 31—39, 40—53.
[2]) Ber. 30, 2513.
[3]) 1896, 2273.
[4]) Centbl. 1901, II, 1261; Rec. Chim. Pays Bas 20, 331.

Ди-формалъ-винная-кислота, $C^6H^6O^6$:



представляетъ длинныя иглы изъ бензола, плавящіяся при 117° и легко сублимирующіяся; при 40° продуктъ распадается.

Ди-формалъ l—винная к., съ т. пл. 116—117°.

Ди-формалъ r—винная к., съ т. п. 105°.

Ди-формалъ-мезовинная к., съ т. п. 106°.

Ди-формалъ-лимонная к., съ т. п. 200°.

При этихъ и слѣдующихъ конденсаціяхъ метиленъ-гликолъ дѣйствуетъ съ одной стороны какъ спиртъ, а съ другой какъ кислота, давая производное формала и кислотнаго эфира со спиртовой группой.



Формалъ—яблочная к. $C^5H^6O^5$:

Формалъ-изо-яблочная к.—жидкость.

Три-формалъ-ди-глицериновая к.

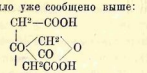
Три-формалъ-d-сахарная к.

Три-формалъ-l-гулоновая к.

Въ герман. пат. № 129255 описано полученіе метиленъ-лимонной кисл. слѣдующимъ образомъ:

21 кил. лимонной к. съ 4 кил. параформалдегида (триоксиметилена) нагрѣваютъ до 140—160° до тѣхъ поръ, пока происшедшій въ началѣ прозрачный растворъ не начнетъ давать муть и выдѣлять кристаллы. Продуктъ реакціи охлаждаютъ мало-по-малу до 100°, растворяютъ въ 25—30 кил. воды и фильтруютъ. Выдѣлившіеся на холоду кристаллы отсасываются, промываются и высушиваются. Хотя и съ меньшимъ выходомъ, можно и такъ поступить: на лимонную кислоту въ присутствіи конденсаціонныхъ веществъ, напр. HCl, H^2SO^4 дѣйствуютъ формалдегиднымъ растворомъ. Метиленъ-лимонная к. плавится при

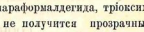
208°, довольно трудно растворима въ холодной, легко въ горячей водѣ. О строеніи было уже сообщено выше:



Изъ метиленъ-лимонной к. добыты очень цѣнные терапевтическіе препараты, напр. серебряная, ртутная, магніевая, гексаметиленъ-тетраминовая соли. Послѣдняя легко растворима въ водѣ, въ противоположность самой метиленъ-лимонной кислотѣ (см. 22 §). Натріевая соль метиленъ-лимонной кислоты находитъ примѣненіе въ медицинѣ, какъ средство при ломотахъ.

Для добиванія ди-метиленъ-тартрата фабрика Шеринга (D. R. P. № 130346) дѣйствуетъ обыкновеннымъ или полимеризованнымъ формалдегидомъ на винную кислоту съ употребленіемъ различныхъ уплотняющихъ веществъ (напр. HCl): 7 кил. винной к. нагрѣваютъ съ 3 кил. полимернаго CH^2O (параформалдегида, тріоксиметилена) при 140—150° до тѣхъ поръ, пока не получится прозрачный растворъ. Продуктъ реакціи при 60° обработываютъ 15 кил. сѣрной к. Такъ какъ эта обработка сопровождается нагрѣваніемъ, то для уменьшенія наступающаго обугливанія массы, не слѣдуетъ, чтобы температура переходила за 80°. Потомъ охлажденный вполнѣ растворъ смѣшиваютъ со льдомъ, послѣ чего выдѣляется соединеніе; оно отсасывается и промывается водою. Вмѣсто тріоксиметилена, можно пользоваться 40%-нымъ формалдегидомъ. Растворяютъ винную кислоту въ растворѣ формалдегида и потомъ прибавляютъ столько H^2SO^4, чтобы связать содержащуюся въ формалдегидѣ воду. Въ остальномъ поступаютъ такъ, какъ уже описано. Вмѣсто H^2SO^4, можно брать P^2O^5. Ди-метиленъ-тартратъ образуетъ тонкія иглы, которыя плавятся при 120° гладко безъ разложенія. Точ. кипѣнія соединенія 296°.

Совершенно иначе протекаетъ конденсація при дѣйствіи молекулой CH^2O на молекулу ацетоуксуснаго эфира въ присутствіи уксуснонатріевой соли, а именно: получается метиленъ-ацетоуксусный эфиръ:



(D. R. P. № 80216; 74885).

По Гаворту и Перкину (младш.) [1] изъ малоноваго эфира и CH^2O

[1] Proc. Chem. Soc. 1897 (8,189,46).

образуется главнымъ образомъ пропанъ-тетра-карбоновый эфиръ, кипящій при 235° $[H^5C^2O^2C]^2.CH.CH^2.CH\ [CO^2C^2H^5]^2$.

Кнёвенагель (Ber. 1894, 2345) конденсируетъ малоновый эфиръ съ CH^2O въ присутствіи незначительнаго количества ди-этиламина или пиперидина въ метиленъ-дималоновый эфиръ; масло, кипящее при 197—198°; при кипяченіи съ разбавленною HCl переходитъ въ глутаровую к.

Боттомлей и Перкинъ [1] (младш.) сдѣлали сообщеніе о пентанъ-гекса-карбоново-этиловомъ эфирѣ, съ т. пл. 154°, точка к. 255°, полученномъ ими при конденсаціи 2 мол. формалдегида и 2 мол. малонаго эфира при посредствѣ ди-этиламина



Смѣсь малоноваго эфира и CH^2O въ растворѣ охлаждаютъ льдомъ и прибавляютъ 1,5 гр. ди-этиламина; на слѣдующій день смѣсь нагрѣвалась вироделжении 7 часовъ и была поставлена въ охладительную смѣсь для кристализаціи. Отфильтрованный и отсосанный продуктъ фракціонируютъ при давленіи 15 мм. Длинныя иглы съ т. плавл. 53—55°.

Изъ бензоилъ-уксуснаго эфира $C^6H^5—CO—CH^2—CO^2C^2H^5$ и CH^2O происходитъ метиленъ-ди-бензоилъ-уксусный эфиръ:



плавящійся при 86° (Кнёвенагель, Ann. 281, 25, 126).

Если дѣйствовать 1 мол. CH^2O на 2 мол. карбоновой кислоты ароматическаго ряда въ присутствіи H^2SO^4 или конц. HCl, то реакція протекаетъ иначе, а именно такъ, какъ она имѣетъ мѣсто для ароматическихъ углеводородовъ, феноловъ, оксифеноловъ и т. д. (см. § 18,19)

Примѣры:

Бензойная кислота и формалдегидъ послѣ 3—4 дневнаго стоянія въ

[1] J. Ch. Soc. London, 73, 330; 77, 294—309; Centrbl. 1900, BdI, 802; Proceedings 1897—98, 189, 46.

присутствіи H^2SO^4 образуетъ дифенилъ-метанъ-*м*-дикарбоновую кислоту, съ точ. плавл. 254° (Вейль [1]), Шэпфъ [2]):

$$CH^2\begin{cases}C^6H^4CO^2H(3)\\C^6H^4CO^2H(3)\end{cases}$$

Изъ салициловой кислоты и CH^2O образуется ді-окси-дифенилъ-метанъ-дикарбоновая к.

$$2\ C^6H^4(OH).CO^2H+CH^2O=CH^2\begin{cases}C^6H^3(OH).CO^2H\\C^6H^3(OH).CO^2H\end{cases}+H^2O.$$

Бѣлый порошокъ съ т. пл. 238°.

Орто-крезотиновая к. и CH^2O при такой же конденсаціи даетъ ді-окси-дитолилъ-метанъ-дикарбоновую к., съ т. плавл. 290°. Конденсирующими веществами могутъ служить какъ H^2SO^4, такъ и HCl.

Послѣдніе два соединенія составляютъ промежуточные продукты конденсаціи слѣдующихъ карбоновыхъ производныхъ.

3 мол. салициловой к., или 2 мол. ея и 1 мол. крезотиновой к. и 1 мол. метиловаго спирта (или формалдегида, или метилала) съ помощью концентр. H^2SO^4, при одноврем. окисленіи происходящаго продукта нитритомъ натрія, конденсируется въ ауринъ-трикарбоновую к. по равенству:

$$3\ C^6H^4(OH)CO^2H+CH^2O+O^2=$$
$$=\begin{array}{l}C\begin{cases}C^6H^3(OH)CO^2H\\C^6H^3(OH)CO^2H\\O\begin{cases}C^6H^3(OH)CO^2H\end{cases}\end{cases}\end{array}+3H^2O$$

(Герман. пат. № 49970. Способъ полученія протравныхъ трифенилметановыхъ пигментовъ. Научно былъ разработанъ онъ изслѣдователемъ Каро, Ber. 25, 939).

Но можно получить этотъ препаратъ иначе: сначала приготовляютъ метиленъ-ди-салициловую кислоту: $CH^2\begin{cases}C^6H^3(OH).CO^2H\\C^6H^3(OH).CO^2H\end{cases}$ смѣшиваютъ ее съ салициловой к. и вводятъ въ нитрозу [2 вѣс. ч. метиленъ-ди-салициловой к., 1 ч. салициловой при тщательномъ помѣшиваніи въ ступкѣ вводятъ въ нитрозу, приготовленную изъ 13 ч. концентр. сѣрной к. и 1 ч. $NaNO^2$]. Густая, отливающая металлическимъ блескомъ реакціонная масса выливается въ холодную воду, отсасывается, повторно кипятится съ водою, растворяется въ щелочахъ и осаждается соляною кислотою. Осажденный продуктъ очищается по способу Пулковскаго (выработан-

[1]) Ber. 1894, 3394.
[2]) Ber. 1894, 23—24.

ному имъ для аурина; [Ann. 202, 200]. Для этого соединеніе растворяется въ щелочи, растворъ смѣшивается съ бисульфитомъ натрія до обезцвѣчиванія и усредняется соляною кислотою. При этомъ прежде всего осаждается сѣрнистое соединеніе ауринтрикарбоновой кислоты въ формѣ свѣтлаго, аморфнаго порошка, между тѣмъ какъ смолы остаются въ растворѣ. При лежаніи на воздухѣ, сѣрнистое соединеніе теряетъ отчасти свою сѣрнистую кислоту, при чемъ она краснѣетъ. Нагрѣваніемъ до 100° сѣрнистая кислота вполнѣ удаляется, при чемъ ауринтрикарбоновая кислота остается въ видѣ краснаго, отливающаго металлически порошка. Изъ горячаго 50%-наго спирта выдѣляется кислота въ чистомъ состояніи при охлажденіи. Этотъ способъ добыванія и очищенія примѣнимъ для всѣхъ ауриновъ. Такъ получаютъ, напр., діокси-ауринъ-трикарбоновую кислоту конденсаціей 1мол. метиленъ-дирезорциловой кислоты съ 1 мол. салициловой к. при одновременномъ окисленіи.

$$CH^2\begin{cases}C^6H^2(OH)^2.CO^2H\\C^6H^2(OH)^2.CO^2H\end{cases}+C^6H^4(OH)CO^2H+O^2=$$
$$=\begin{array}{l}C\begin{cases}C^6H^2(OH)^2.CO^2H\\C^6H^2(OH)^2.CO^2H\\\|\\O\end{cases}\end{array}+2H^2O$$
$$\begin{cases}C^6H^2(OH)^2.CO^2H\\C^6H^3(OH)^2.\end{cases}$$

Каро получилъ и другіе ауриновые пигменты, пользуясь въ качествѣ исходнаго матеріала, отчасти вышеупомянутою діокси-дифенилъ-метандикарбоновой к., отчасти метиленъ-дигалловой к. (Baeyer, Ber. 5, 1094), которая также способна при конденсаціи съ щавелевою к. и феноломъ образовать ауриновые пигменты. Въ герман. патентѣ № 113723 описанъ опытъ полученія галогенъ-метильныхъ производныхъ ароматическихъ оксикарбоновыхъ к., а также ихъ эфировъ, напр.

$$\begin{array}{ll}C^6H^3\begin{cases}COOH\\OH\\CH^2Cl(Br,I)\end{cases} & \text{или} \quad C^6H^3\begin{cases}COOCH^3\\OH\\CH^2Cl(Br,I)\end{cases}\end{array}$$

1,5 кил. салициловой к. въ видѣ порошка перемѣшивается на холоду со смѣсью ¾ кил. формальдегида и 10 кил. крѣпкой бромисто-водородной кисл.; чрезъ смѣсь пропускаютъ струю сухого бромистаго водорода до тѣхъ поръ, пока въ началѣ разогрѣвшаяся жидкость вполнѣ не охладится. Продуктъ реакціи отфильтровываютъ, освобождаютъ струей сухого воздуха отъ находящейся въ кристаллахъ HBr и перекристаллизовываютъ изъ бензола. Получаются блестящіе листочки, которые плавятся при 187° и содержатъ группу $—CH^2Br$. Аналогичнымъ

образомъ можно ввести и группу $-CH^2J$ и добыть продуктъ, плавящійся при 184° и кристаллизирующійся въ слабо желтоватыхъ табличкахъ; также получаются и другіе галогенъ-метиловые продукты.

Реакцію можно объяснить такъ: при дѣйствіи концентр. галоидоводородовъ на формалинъ образуется рядъ продуктовъ въ родѣ метиламиловъ, напр.: окси-хлоръ-метиловый эфиръ и др., очень способныхъ въ реакціямъ замѣщенія:

$CH^2\langle^{Cl}_{OCH^3}$, $CH^2\langle^{Br}_{OCH^3}$, $CH^2\langle^{Cl}_{OCH^3}$ и т. д.

Если къ 1600 ч. сухого салициловаго натрія, суспендированнаго въ 5000 ч. бензола, будемъ мало-по-малу примѣшивать смѣсь 805 моно-хлоръ-ди-метиловаго эфира (см. § 9) въ 800 ч. бензола, при чемъ наблюдать, чтобы температура не поднималась выше 40° и все время перемѣшивать, то, по окончаніи реакціи, въ растворѣ бензола перейдетъ образовавшійся продуктъ.

Онъ промывается очень разбавленнымъ содовымъ растворомъ для удаленія происшедшаго Na Cl и малыхъ количествъ непрореагировавшей салициловой кислоты. Затѣмъ бензоловый растворъ высушивается надъ хлористымъ кальціемъ, бензолъ отгоняется и остатокъ перегоняется въ вакуумѣ. Полученный такимъ образомъ ω-метилъ-окси-метилъ-салицилатъ образуетъ жидкость, безцвѣтную и безъ запаха, кипящую при 32 мм. давленія при 153°. Если эфиръ нагрѣвать при обыкновенномъ давленіи, то отщепляется формальдегидъ. При обработкѣ разбавленными кислотами происходитъ гидролитическое расщепленіе на салициловую кислоту, формальдегидъ и метиловый алкоголь. Аналогично поступаютъ и для полученія другихъ алкилъ-оксиметиловыхъ эфировъ.

Реакцію можно представить такъ:

$$C^6H^4\langle^{OH}_{COOH} + CH^2\langle^{Cl}_{OCH^2R} = C^6H^4\langle^{OH}_{COOCH^2OCH^2R} + HCl.$$

(Герм. патентъ № 137585 выданъ фабрикамъ Байеръ и К°).

Приготовленіе ацетилъ-метиленъ-салициловой кислоты (Rev. de chimie industr. 1905, 231):

Смѣшиваютъ салицилоуксусную кислоту, плавящуюся при 135°, свободную отъ салициловой и уксусной кислотъ, съ половиной своего вѣса (1 мол.) 40%—раствора формальдегида и смѣсь нагрѣваютъ на песчаной банѣ въ колбѣ, пока все не растворится. Тогда содержимое реторты выливаютъ въ фарфоровую чашку, измельчаютъ кристаллич

сплавъ и перекристаллизовываютъ изъ воды. Получается новое соединеніе, мало растворимое въ водѣ на холоду, но легко при нагрѣваніи, растворимое въ спиртѣ, но мало въ эфирѣ. Кристалл. въ мелкихъ иглахъ, съ пріятнымъ запахомъ, плавится при 108°. Вещество имѣетъ составъ $C^{10}H^{10}O^5$. Слѣдовательно реакція протекаетъ по слѣдующему равенству:

$$C^6H^4\langle^{O—COCH^3}_{COOH} + CH^2O = C^6H^4\langle^{O—CH^2O—CO—CH^3}_{COOH}$$

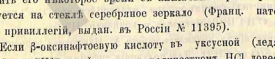
Въ фармаціи соединеніе нашло примѣненіе подъ названіемъ *индоформа* (*іеноформа*): прописывается при ревматизмѣ и ломотахъ.

Уже давно было извѣстно, что ангидриды органическихъ кислотъ реагируютъ съ аллегизами аналогичнымъ способомъ, но до сихъ поръ не знали (и этого нельзя было предвидѣть), что салицилоуксусная кислота (или ея эфиръ) дѣйствуетъ такимъ же образомъ на альдегиды.

Полученное вещество имѣетъ возстановительныя свойства: если кипятить его нѣкоторое время съ амміачнымъ растворомъ серебра, то образуется на стеклѣ серебряное зеркало (Франц. патентъ 350.623; сводъ привилегій, выдан. въ Россіи № 11395).

Если β-оксинафтоевую кислоту въ уксусной (ледяной) кислотѣ имѣетъ съ CH^2O и нѣкоторымъ количествомъ HCl довести до кипѣнія то выдѣляется желтоватое вещество, въ видѣ иголъ; это—метиленъ-ди β-оксинафтоевая к.

Подобно оксикислотамъ въ родѣ лимонной и винной к., реагируетъ съ CH^2O окси-увитиновая кислота:



Образуется метиленъ-окси-увитиновая к. (Z. f angew. Ch. 1907, 648).

§ 16. Формальдегидъ и ароматическіе углеводороды.

Изъ бензола и формальдегида образуются 3 тѣла, между которыми найденъ дифенилметанъ. Вмѣсто CH^2O, Байеръ бралъ уксуснокислый метиленъ и метилалъ. При употребленіи послѣдняго, въ числѣ продуктовъ конденсаціи былъ ясно открытъ дифенилметанъ [1]).

Также изъ CH^2O и дифенила происходятъ углеводороды, подобные дифенилметану. При этихъ реакціяхъ въ качествѣ уплотняющаго

[1]) Ber. 6, 221.

средства необходимо присутствіе концентрированной H^2SO^4. Изъ мезитилена и уксуснокислаго метилена происходитъ ди-мезитиленъ-метанъ, плавящійся при 130° [1]).

При дѣйствіи метилала въ присутствіи H^2SO^4 (конц.) на толуолъ въ ледяномъ уксусѣ виродолженіи 12 часовъ, получена была безцвѣтная жидкость, кипящая при 291°: ди-метилъ-дифенилъ-метанъ $C^{15}H^{16}$ или $CH^2\langle C^6H^3CH^3\rangle^2$. Изслѣдованы его производныя: ди-бромъ-ди-метилъ-дифенилъ-метанъ $C^{15}H^{14}Br^2$, плавящійся при 115°; ди-нитро-диметилъ-дифенилъ-метанъ $C^{15}H^{14}(NO^2)^2$, плавящійся при 164° (Вейлеръ, Ber. VII, 1181).

Если дѣйствовать метилаломъ и H^2SO^4 на растворенный въ хлороформѣ нафталинъ, то получаютъ динафтилъ-метанъ, плавящійся при 109°; призмы; растворимъ въ растворителяхъ. Составъ: CH^2 ($C^{10}H^7$)^2. [Гробовскій, Ber. VII, 1605].

Дифенилъ фенилъ-метанъ, $C^{25}H^{20}$, образуется изъ дифенила, раствореннаго въ уксусной к.; При дѣйствіи на него метилаломъ и сѣрной к. плавится при 162°.

Дихлоръ-диметилъ-фенилъ-метанъ, плавящійся при 106°; изъ хлористаго бензола $C^6H^5CH^2Cl$, метилала и концентр. H^2SO^4.

Въ послѣднее время появилась работа А. Настюкова относительно конденсаціи бензола съ CH^2O. Для полученія дифенилъ-метана изъ бензола и формалина (а не метилала), онъ поступаетъ такъ: 100 куб. с. формалина (40%) смѣшиваются при охлажденіи съ 200 куб. с. крѣпкой сѣрной к., затѣмъ прибавляются 200 куб. с. ледяной уксусной к. и 200 куб. с. бензола. Вся смѣсь взбалтывается въ колбѣ и осторожно подогрѣвается на водяной банѣ 15—20 минутъ; затѣмъ выливается въ воду; получающееся при этомъ на днѣ сосуда съ водою тяжелое масло промывается водою и содой, затѣмъ извлекается эфиромъ, сушится Ca Cl и, по отгонкѣ эфира и бензола, фракціонируется. При фракціонировкѣ получено было около 20 гр. дифенилметана, выдѣленнаго изъ фракціи 255—280°.

Затѣмъ Настюковъ замѣтилъ, что при нагрѣваніи смѣси дольше и сильнѣе, получается другой продуктъ, названный имъ фенилъ-формоломъ, а количество дифенилъ-метана сильно уменьшается.

Что же касается фенилъ-формола, Настюковъ получилъ его такъ: при охлажденіи смѣшивается одинъ объемъ формалина (40%) съ двумя объемами концентр. H^2SO^4 и прибавляется къ смѣси 2 объема

[1]) Ber. 5, 1098.

бензола; при взбалтываніи начинается реакція, сопровождающаяся сильнымъ саморазогрѣваніемъ смѣси, такъ что смѣсь необходимо по временамъ охлаждать.

Чрезъ нѣкоторое время масса разбавляется водою, твердый продуктъ отфильтровывается и промывается водою, аммякомъ, опять водою и, наконецъ, спиртомъ и эфиромъ. Твердый продуктъ реакціи бензола съ формалиномъ, названный фенилъ-формоломъ, аморфенъ, неплавокъ, перастворимъ во всѣхъ обычныхъ растворителяхъ, имѣетъ свѣтложелтый цвѣтъ. Очень постоненъ относительно окислителей, даже хромовой к., такъ что въ этомъ отношеніи онъ напоминаетъ парафины. При сухой перегонкѣ его, Настюковъ въ отдѣльныхъ фракціяхъ подвергнутаго фракціонировкѣ тяжелаго масла (продукта перегонки) выдѣлилъ нѣсколько ароматическихъ углеводородовъ (Настюковъ, „О конденсаціи циклич. углеводородовъ", 1906).

§ 17. Формальдегидъ и другіе углеводороды (не ароматическіе).

О конденсаціи ацетиленовыхъ углеводородовъ съ CH^2O.

Извѣстно, что прибавленіе формальдегиднаго раствора къ карбиду кальція, облитому водою, замедляетъ выдѣленіе ацетилена (Ch. C. 1900, II, 1150). Это уже наводитъ на предположеніе, что между C^2H^2 и CH^2 (OH)^2 возникаютъ нѣкоторыя устойчивыя отношенія. Первые Муравъ и Демо обратили вниманіе на конденсацію ацетиленовыхъ углеводородовъ съ CH^2O, приготовивъ изъ натріеваго соединенія углеводорода CH^3 (CH^2)^3 $CCNa$ и CH^2O гексилъ-пропіоловый спиртъ, кипящій при 115° (Bull. Soc. Chim. 27, 360). Въ журн. Рус. Ф. Х. О. за 1906 появилась статья Іоцича подъ названіемъ: „Полученіе моно-магній-ацетилена и синтезы при его помощи". Исходными матеріалами для синтеза пропаргиловаго спирта, $CH{\equiv}C{-}CH^2$ (OH), и γ—двуэтиленоваго гликола, $CH^2{-}C{\equiv}C{-}CH^2$ (OH), съ т. плав. 58°, Іоцичъ бралъ ди-бромъ-димагній-ацетиленъ и тріоксиметиленъ. Такъ какъ реакція идетъ медленно, то для предохраненія магніеваго соединенія отъ вліянія воздуха, все время въ колбу, въ которой велась реакція, пропускался токъ ацетилена. Такимъ образомъ вироддолженіе пяти сутокъ продуктъ реакціи находился въ атмосферѣ ацетилена. Послѣ этого продуктъ былъ разложенъ водою, и сдѣлано экстрагированіе эфиромъ вироддолженіе однихъ сутокъ; эфиръ отогнанъ на водяной банѣ, оставшійся продуктъ перегнанъ подъ уменьшеннымъ давленіемъ; при чемъ пріемникъ охлаждался охладительною смѣсью.

БІБЛІОТЕКА
Харківського Медичн. Інст
№
1911 р.

Выдѣлены два продукта: первый съ темп. кипѣнія 110—113°; онъ представляетъ пропаргиловый спиртъ, и второй, съ т. плавл. 58°, γ-двупервичный гликолъ. (Продолженіе изученія этой реакціи см. Ж. Р. Ф.-Х. О. (1907) 39, вып. 4).

О дѣйствіи CH^2O на нефть, ея погоны и терпены.

Надъ дѣйствіемъ формалина на нефть и ея погоны занимался А. М. Настюковъ (Ж. Р. Ф.-Х. О., 1904 (36) стр. 881; диссерт. его: „О конденсаціи циклическихъ углеводородовъ"). Реакція производилась въ кислой средѣ (концентр. H^2SO^4): „если мы возьмемъ какую-либо нефть, очищенную крѣпкой сѣрной к. и ѣдкимъ натромъ, или какой-либо изъ ея погоновъ, смѣшаемъ съ равнымъ объемомъ концентр. сѣрной кислоты, и будемъ осторожно прибавлять къ этой смѣси формалинъ въ количествѣ ½ объема, то въ большинствѣ случаевъ сейчасъ же, при взбалтываніи, начинается реакція: смѣсь чернѣетъ и дѣлается настолько густой, что можно бываетъ безопасно опрокинуть сосудъ. Формалинъ приливается по частямъ, чрезъ извѣстные промежутки времени и т. д.". Послѣ реакціи, продуктъ разбавлялся большимъ количествомъ воды, приливался избытокъ амміака, твердый продуктъ отфильтровывался и промывался сперва водой, затѣмъ бензиномъ. Осадокъ отжимался при помощи пресса. Получающееся вещество имѣло желтый и желто-бурый цвѣтъ, аморфно, неплавко, нерастворимо, насколько пока извѣстно, въ обычныхъ растворителяхъ. Названо оно *формолитомъ*. Оказывается, что образцы нефти различнаго происхожденія, очищенные сѣрною кислотою, даютъ неодинаковыя количества формолита, такъ напр., техасская нефть (Сѣверная Америка) даетъ лишь незначительное количество формолита, менѣе 1%; сураханская и тифлисская менѣе 5%, челекенская около 17%—18%; грозненская 23—24%; биби-эйбатская 37—38% и т. д.

Затѣмъ Настюковымъ продѣланы были пробы не надъ сырой нефтью, а надъ фракціями одной и той же нефти, при этомъ имъ установлено, что формолита получается изъ даннаго образца нефти или керосина тѣмъ больше, чѣмъ выше точка кипѣнія взятой изъ нихъ фракціи.

На основаніи своихъ изслѣдованій, Настюковъ установилъ, что въ реакціи нефти и ея погоновъ съ формалиномъ принимаютъ участіе циклическіе непредѣльные и ненасыщенные углеводороды; предѣльные и насыщенные углеводороды, какъ алифатическіе, такъ и циклическіе

въ реакцію съ формалиномъ не вступаютъ, не реагируютъ также и этиленовые углеводороды.

Что касается терпеновъ и дигидротерпеновъ, таковые съ ациклической или полуциклической двойной связью не должны были бы, согласно теоріи, реагировать съ формалиномъ; на самомъ же дѣлѣ нѣкоторые изъ нихъ все-таки реагируютъ, такъ, напр., установлено это для ментена Δ^4: объясняется послѣднее явленіе изомеризаціей такихъ углеводородовъ подъ дѣйствіемъ крѣпкой H^2SO^4 въ углеводороды съ циклической связью. По крайней мѣрѣ, такое объясненіе надо признать наиболѣе вѣроятнымъ. Впрочемъ, для углеводородовъ съ ациклической двойной связью ряда C_nH^{2n-2}, вопросъ, будутъ ли они реагировать или нѣтъ съ формалиномъ въ присутствіи крѣпкой H^2SO^4, остался неразрѣшеннымъ Настюковымъ.

Реакція, предложенная послѣднимъ, представляетъ въ техническомъ отношеніи интересъ не только въ тѣхъ пунктахъ, на которые указываетъ самъ авторъ ея, но гораздо шире, и къ техническому значенію ея я еще вернусь позже во 2-й части моей книги.

§ 18. Формалдегидъ и фенолы (оксиалдегиды), ихъ эфиры (и ароматическіе гликолы).

Изъ феноловъ съ формалдегидомъ образуются, смотря по выбору уплотняющихъ веществъ ($NaOH$, $Ca(OH)^2$, Na^2CO^3, ZnO, PbO, цинковая пыль, ціанистое кали, уксуснонатріевая соль, кислоты и пр.):

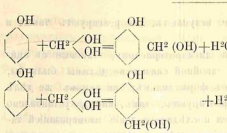
а) Фенолалкоголи.

(Ледереръ [1]), Манассе [2]), Байэръ [3]), Гейденъ [4]).

Въ щелочной средѣ формалдегидъ реагируетъ, какъ метиленъ-гликолъ: $CH^2\langle{}^{OH}_{OH}$

Въ результатѣ получаются орто- или паразамѣщенныя производныя, при чемъ водородъ фенола и гидроксильная группа метиленъ-гликола выдѣляются въ видѣ мол. воды. Процессъ между формалдегидомъ и феноломъ протекаетъ, напр., по слѣдующей схемѣ:

[1]) J. f. pr. Ch. 50, 223—226.
[2]) Ber. 1894, 2409.
[3]) D. R. P. № 85588.
[4]) D. R. P. № 56397.



При соотвѣтственныхъ условіяхъ можетъ получиться нѣкоторое количество соотвѣтственнаго анизола. Наблюденіе, сдѣланное Пихте и Бреслауэромъ (см. Ж. Р. Ф.-Х. О., 1907 (39), вып. 5, стр. 69; Beг. 40, 3785).

Для синтеза поступаютъ такъ: растворяютъ фенолъ въ количествѣ ѣдкаго натра, нѣсколько большемъ, чѣмъ 1 мол., прибавляютъ 1 мол. продажнаго формаддегидного раствора (40%) и оставляютъ стоять, пока не исчезнетъ запахъ формаддегида. Тогда уередняютъ продукт реакціи уксусною кислотою и, встряхивая съ эфиромъ, извлекаютъ изъ жидкости смѣсь фенолалкоголей и непрореагировавшаго фенола. Послѣдній удаляютъ водянымъ паромъ или при помощи растворителя. Фенолалкоголи могутъ быть раздѣлены между собою при помощи бензола, который на холоду растворяетъ по преимуществу ортосоединеніе. Въ нѣкоторыхъ же случаяхъ, какъ напр. при дѣйствіи на тимолъ и *о*-оксихинолинъ, достаточно простого уереденія на холоду, такъ какъ продукть реакціи здѣсь выдѣляется въ твердой формѣ. Такимъ образомъ изъ гваякола и CH^2O образуется ванилиновый алкоголь; если же примѣнять больше CH^2O, чѣмъ 1 мол. на 1 мол. фенола, получаются продукты не съ одной группой $CH^2(OH)$ въ мол., а съ большимъ количествомъ ихъ (2 мол. и т. д.).

Изъ крезола и CH^2O полученъ гомосалегенинъ съ т. пл. 105°. Равнымъ образомъ образуются *о*—и *п*—окси-бензиловые алкоголи: о—съ т. пл. 82°; п—съ т. пл. 110°.

1. 2—метоксибензиловый алкоголь съ т. пл. 110°.
1. 3—метоксибензиловый алкоголь „ „ „ 107; 133°.
1. 5. 2—оксиметилъ-пропилъ-бензиловый алкоголь 86°.
1. 2. 4—оксиметоксаллилъ-бензиловый алкоголь 37°.

Эти окси-алкоголи очень легко полимеризуются подъ дѣйствіемъ кислотъ въ аморфныя, высокомолекулярныя ангидросоединенія, которыя нерастворимы въ растворителяхъ и находятъ примѣненіе какъ антисептики для ранъ (Клесбергъ, Апп. 283).

Геншке (Герм. пат. № 157553) добылъ продуктъ конденсаціи фенола съ формаддегидомъ въ видѣ порошкообразнаго тѣла, растворимаго въ спиртѣ и ѣдкихъ щелочахъ; для этого онъ нагрѣвалъ 200 гр. фенола съ 100 гр. ѣдкаго каліевато щелока въ 40% и съ 400 гр. формаддегиднаго раствора въ автоклавахъ до 100°. Происходитъ сильная реакція, и поднимается давленіе до ½—1 атм. По окончаніи реакціи, получаютъ бурую жидкость, которая при смѣшиваніи съ водою, даетъ муть, однако, по прибавленіи ѣдкой щелочи, растворяется вполнѣ въ водѣ. Продуктъ реакціи нагрѣвается на водяной банѣ съ обратнымъ холодильникомъ до исчезновенія запаха фенола, разбавляется водою и осаждается соляною кислотою. Для очищенія растворяется въ спиртѣ и осаждается изъ раствора подкисленною водою.

б. Какъ на примѣръ конденсаціи подъ вліяніемъ кислотъ, съ которой мы уже познакомились раньше въ §§ 14 и 15, здѣсь я укажу на слѣдующій синтезъ искусственнаго жасминоваго масла (Герм. пат. 109176): Верлей для этого нагрѣвалъ на водяной банѣ 5 гр. фенилгликоля, 500 гр. воды, 125 гр. сѣрной кислоты 66% и 100 гр. формаддегида (40%). Спустя нѣкоторое время, на поверхность реакціонной смѣси всплываетъ масло, состоящее изъ метилендь-фенилъ-гликолеваго эфира, съ т. кип. 218°.

$C^6H^5—CH(OH)—CH^2(OH)+H^2CO=$ $C^6H^5—CH—CH^2+H^2O.$
(Beг. 32, 568). $\quad\quad\quad

бѣлыя иглы, съ т. пл. 103° (Ber. 35, 124—131; Centralbl. 1902, I, 465).

О добываніи параамидоальдегидовъ и ихъ производныхъ см. дальше § 28. (Герм. пат. №№ 103578, 105103, 105798).

Изъ о-нитрофенола, CH^2O, соляной кислоты происходитъ оксинитро-безиловый алкоголь, съ т. пл. 97°.

Изъ о-хлорфенола, CH^2O и соляной кислоты происходитъ алкоголь, который плавится при 123°; хлористое производное его плав. при 93°.

К. Гольдшмидту удалось получить также алкогольное производное изъ резацетофенона:

$$C^6H^3\begin{cases}COCH^3 & (1)\\ OH & (2)\\ OH & (4)\end{cases}$$

Такимъ образомъ мы видимъ, что конденсаціонная способность формальдегида очень велика и простирается не только на фенолы, но и на нитро-, амино-, хлорофенолы, оксикислоты и т. д.

Заслуживаютъ вниманія слѣдующіе частные способы полученія формальдегидныхъ соединеній изъ фенолозъ, нафтолозъ, формальдегида и амміака, предложен. Шпейеромъ (Герман. пат. № 99570).

Растворяютъ 50 гр. резорцина въ 100 куб. с. формалина и постепенно вливаютъ смѣсь безъ всякаго охлажденія при постоянномъ помѣшиваніи въ водный растворъ амміака (100 куб. с. амміака уд. в. 0,91 и 100 куб. с. воды); происходитъ тотчасъ количественное выдѣленіе аморфно-кристаллическаго, нерастворимаго во всѣхъ извѣстныхъ растворителяхъ, содержащаго CH^2O и NH^3 резорциноваго производнаго съ выдающимися антисептическими свойствами. Послѣ промыванія водою и высушиванія при умѣренной температурѣ, продуктъ легко истирается въ ступкѣ въ мельчайшій порошокъ желтовато-коричневаго цвѣта. При кипяченіи съ щелочами вещество разлагается съ выдѣленіемъ CH^2O. Оно находитъ примѣненіе, какъ антисептикъ. Аналогичная реакція протекаетъ съ пирогалломъ, бетанафтоломъ и т. д. Состава резорциноваго производнаго Шпейеръ не указываетъ.

Геннингъ взялъ привилегію на іодъ-тимол-формальдегидъ, какъ антисептикъ. (Герм. пат. 99610).

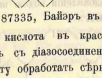
При перемѣшиваніи нагрѣваютъ смѣсь 100 гр. тимола съ 100 куб. с. формалина и, по прошествіи нѣкотораго времени, приливаютъ 100 гр. концентр. соляной кислоты, тотчасъ же наступаетъ сильная реакція, и выдѣляется тягучее (густое) масло, затвердѣвающее при охлажденіи въ твердую кристаллич. массу; измельчаютъ ее, тщательно промываютъ для удаленія избытка CH^2O водою и высушиваютъ на воздухѣ. Растворяютъ 41,6 гр. тимоль-формальдегида въ 50 куб. с. спирта, прибавляютъ къ этому раствору 12 гр. измельченнаго въ порошокъ KJ и 32,8 гр. іода и слабо нагрѣваютъ смѣсь въ продолженіе часа съ обратнымъ холодильникомъ. Можно примѣнить также и другой изъ извѣстныхъ способовъ іодированія (JCl^3). По истеченіи этого времени, реакціонная жидкость охлаждается и затѣмъ обрабатывается амміакомъ въ избыткѣ, при чемъ выдѣляется новое іодное соединеніе въ видѣ аморфно-кристаллическаго продукта съ количественнымъ выходомъ; отсасываетъ его при помощи насоса и основательно промываетъ. Состава соединенія Геннингъ не указываетъ.

Геншке (Герм. пат. 157554) производитъ іодированіе продукта конденсаціи фенола съ формальдегидомъ въ щелочной средѣ при помощи раствора іода въ іодистомъ каліи. Составъ продукта имъ не указанъ.

Извѣстно, что при смѣшиваніи CH^2O въ растворѣ съ растворомъ сѣрнистонатріевой соли происходитъ слѣдующая реакція:

$$CH^2O + Na^2SO^3 = H^2O = CH^2\begin{cases}OH\\ SO^3Na\end{cases} + NaOH$$

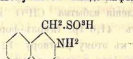
Количество ѣдкаго натра выдѣляется почти молекулярное, т. е. на 1 мол. CH^2O и 1 мол. Na^2SO^3 происходитъ 1 мол. NaOH; реакція настолько протекаетъ гладко, что по колич. ѣдкаго натра можно судить о количествѣ формальдегида. Если теперь этой смѣсью мы будемъ дѣйствовать на β-нафтолъ (и другіе фенолы), то выдѣляется 2—окси—1—нафтилъ-метанъ-сульфокислота состава:



(Герм. пат. № 87335, Байэръ въ Эльберфельдѣ).

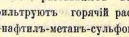
Но образовавшаяся кислота въ красочной промышленности не имѣла значенія, такъ какъ съ діазосоединеніями она не вступаетъ въ сочетаніе. Если эту кислоту обработать сѣрнистыми щелочами и амміакомъ по способу патента № 111771 (обработывать можно какъ одно-

временно, такъ и послѣдовательно), то она переходитъ съ большею легкостью въ соотвѣтственное амидопроизводное, не отщепляя и не обмѣнивая сульфогруппы. Получается амидо-нафтилъ-метанъ-сульфоновая кислота строенія:



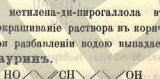
Послѣднее соединеніе уже можно примѣнить для добыванія красокъ, переводя его въ діазорастворъ и сочетая съ азопигментами или возстановляя послѣдній въ соотвѣтственный гидразинъ: 100 гр. 2—окси—1—нафтилъ-метанъ-сульфоновой к. обрабатываютъ 135 ч. воды и замѣшиваютъ въ тѣсто съ 90 ч. амміака, потомъ въ смѣсь пропускаютъ до усредненія сѣрнистую кислоту; послѣ этого еще прибавляютъ 70 ч. амміака (20%-наго), нагрѣваютъ впродолженіе 8 час. до 150—160°. Происшедшее тѣсто разбавляютъ водою, потомъ послѣ оттонки NH^3 (избытокъ) фильтруютъ горячій растворъ и осаждаютъ соляной к. 2—амидо—1—нафтилъ-метанъ-сульфоновая к. получается въ формѣ слабожелтовато окрашеннаго кристаллич. порошка, который для очищенія растворяютъ въ горячей водѣ съ прибавленіемъ щелочи и снова осаждаютъ. Онъ трудно растворимъ въ водѣ и спиртѣ и образуетъ щелочныя соли, которыя легко растворимы въ горячей водѣ, соотвѣтст. трудно въ холодной; желто-окрашенное діазосоединеніе достаточно легко растворимо въ водѣ (герм. пат. № 132421).

Изъ анисоваго масла, метилала и концентр. H^2SO^4 образуется диметоксифенилъ-метанъ, съ плавл. 52°, состава:



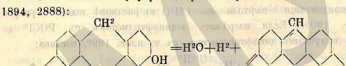
Каро приготовилъ метиленъ-ди-пирогаллолъ изъ CH^2O, пирогаллола и конц. HCl (Ber. XXV, 947).

При растореніи метилена-ди-пирогаллола въ холодной концентр. H^2SO^4, наблюдается окрашиваніе раствора въ коричнево-красный цвѣтъ и выдѣляется SO^2. При разбавленіи водою выпадаетъ черный пигментъ **формо-пиро-галлаурины**.



О конденсаціи гидрохинона съ формальдегидомъ подъ дѣйствіемъ концентр. соляной кислоты въ 3, 6, 3.[1] 6[1]—тетраоксидифенилментанъ см. ст. Шарыгина, Ж. Р. Х. О, 39 (1907), 1107 стр.

По даннымъ Каро метиленъ-ди-резорцинъ происходитъ изъ резорцина, CH^2O и соляной к. (Ber. 25, 947); при дѣйствіи $ZnCl^2$ превращается онъ въ оксифлуоронъ, кристализующійся изъ ацетона (Ber. 1894, 2888):



метиленъ-дирезорцинъ. оксифлуоронъ.

$C^{15}H^{16}O^4$

Метиленъ-ди-гидрорезорцинъ $CH^2(C^6H^4O^2)^2$, съ т. пл. 132°, получается изъ гидрорезорцина и формальдегида, даетъ при кипяченіи съ укусснымъ ангидридомъ октогидроксантенпонъ, а съ амміакомъ декагидроакридинпонъ (Ann. 309, 356).

Изъ формальдегида и нафторезорцина образуется метиленъ-динафторезорцинъ: $CH^2\langle C^{10}H^5(OH)^2 \atop C^{10}H^5(OH)^2$, безцвѣтный, плавящійся при 165° порошокъ; образуетъ оксинафтофлуоронъ (Каль. Ber. 1898, 144).

β - нафтолъ образуетъ въ щелочномъ растворѣ съ CH^2O ди-2-нафтолметанъ, состава:

$CH^2\langle C^{10}H^6(OH) \atop C^{10}H^6(OH)$, плавящ. при 194°.

Онъ при дѣйствіи $POCl^3$ отщепляетъ воду и переходитъ въ динафтоксантенъ (Вольфъ, Ber. 26, 83), состава:

$C^{10}H^6\langle CH^2 \atop O \rangle C^6H^6$, съ т. пл. 199°.

При кипяченіи β—нафтола съ CH^2O въ ледяномъ уксусѣ происходитъ такое же соединеніе. Пикратъ плавится при 178°; діуксусный эфиръ при 214° (Гозеусъ [1]); Абель [2]); Вольфъ [3]).

Полученіе ли-2-нафтолметана описано въ Ber. 1906, 439 по слѣдующему новому способу: 100 гр. β—нафтола въ 100 куб. с. спирта при обыкновенной температурѣ смѣшиваютъ съ 20 гр. кристаллич. укусснатріевой соли и 55 гр. 40%-наго формальдегиднаго раствора. Послѣ 4-хъ дневнаго стоянія, отсасываютъ выдѣлившуюся кристалли-

[1]) Ber. 1892, 3213. [2]) Ber. 25,3478. [3]) Ber. 26,83.

ческую кашку, которая состоитъ изъ чистаго динафтолметана. Изъ маточнаго раствора вода осаждаетъ еще часть конденсаціоннаго продукта. Перекристализованный изъ ледянаго уксуса продуктъ плавится при 200° [1]) (способъ Фриса и Гюбнера). О превращеніи этого тѣла въ 1-метилъ-2-нафтолъ и въ его производное метиленъ-хинонъ см. вышеуп. ст.

О конденсаціи α-нафтола съ CH^2O въ растворѣ ледянаго уксуса см. Ber. 1902. Если нагрѣвать α-динафтолметанъ съ $POCl^3$ до 110°, то получаютъ динафтоксантенъ, съ т. плав. 199°, состава:

$$CH^2 \begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix} > O$$

Нагрѣвая 28,8 гр. α—нафтола съ 22,5 гр. формалдегиднаго раствора (40%) и 10 гр. углекаліевой соли въ теченіе 1 часа на водяной банѣ, растворяя въ спиртѣ образовавшійся черный продуктъ реакціи, отфильтровывая растворъ и осаждая послѣдній водою, получаютъ свѣтлокрасное тѣло, которое послѣ высушиванія представляетъ темнокоричневый, аморфный, неплавкій порошокъ, растворимый въ спиртѣ, хлороформѣ и бензолѣ съ краснымъ цвѣтомъ, а въ щелочахъ съ синимъ. Составъ этого тѣла соотвѣтствуетъ формулѣ: $C^{23}H^{16}O^3$. Реакцію образованія можно представить такъ:

$$2C^{10}H^8O + 3CH^2O + O = C^{23}H^{16}O^3 + 3H^2O$$

[Бреслауеръ и Пихте, Ber. 40 (1907), 3789].

Пара-фенолъ-сульфокислота, CH^2O и концентр. соляная к. въ избыткѣ даютъ при одночасовомъ нагрѣваніи высокомолекулярный ангидроалкоголь, при чемъ соляная кислота отщепляетъ сульфогруппу (Герм. пат. № 101191. К. Гольшмидтъ).

1 кил. фенолъ-сульфокислаго натрія (смѣсь *о*—и—*п*—) впродолженіи часа поддерживается при кипѣніи съ 3 кил. 40%-наго формалдегиднаго раствора и 0,5 кил. соляной кислоты. Происходитъ сильная реакція: прозрачная въ началѣ жидкость мутнѣетъ, выдѣляется аморфный осадокъ, осадокъ отфильтровывается, промывается кипящимъ алкоголемъ и въ сухомъ видѣ представляетъ бѣлый порошокъ, который при долгомъ лежаніи на воздухѣ краснѣетъ и притягиваетъ влажность. Соединеніе нерастворимо въ щелочахъ въ противоположность конденсаціоннымъ продуктамъ изъ формалдегида и фенола въ присутствіи щелочей. Примѣняется какъ антисептикъ при лѣченіи ранъ; состава его Гольшмидтъ не указываетъ; во всякомъ случаѣ соединеніе это не содержитъ сѣры.

[1]) Ber. 1906 (39), 439.

О приготовленіи новыхъ искусственныхъ смолъ читаемъ мы въ Rev. de chimie industr. 1904, 268, а также въ Герман. пат. № 172877 [Zeitsch. F. angew Ch; 1907, 112] конденсаторомъ здѣсь служитъ винная кислота. 1) Слабо нагрѣваютъ въ пріемникѣ, обложеннымъ свинцомъ, 155 кил. винной кисл. (продажной) съ 150 кил. формалдегида (40%-наго) до полнаго растворенія.

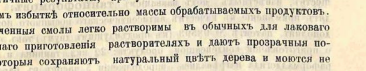
Прибавляютъ 195 кил. фенола, поддерживая легкое нагрѣваніе до начала реакціи. Тогда вся смѣсь начинаетъ сильно кипѣть впродолженіи 10 минутъ. На поверхность всплываетъ смола въ видѣ маслянистой массы; ее снимаютъ декантаціей и кипятятъ съ амміакомъ для освобожденія отъ фенола и формалдегида, которые упорно удерживаются массой. Потомъ промываютъ водою и получаютъ бѣлую массу.

II) Растворяютъ, какъ выше было упомянуто 155 кил. винной к. въ 150 кил. формалдегида (40%) и прибавляютъ 200 кил. α—нафтола. Происходитъ сильная реакція и быстро образуется красная смола, которая всплываетъ на поверхность и застываетъ. Она въ водѣ при нагрѣваніи не плавится, а для очищенія превращается въ порошокъ и промывается теплымъ разбавленнымъ амміакомъ: элементарный анализъ полученной бѣлой смолы изъ фенола далъ слѣдующія числа: С—76, 40—76, 48%; Н—6,25—6,78%; О—16,94—17,3%. Кажется, полученное соединеніе отвѣчаетъ формулѣ $(C^{21}H^{20}OH)^4$. И другія кислоты, какъ напр. щавелевая, сѣрная, соляная и т. д. даютъ аналогичные результаты, при условіи, чтобы кислота была взята въ большомъ избыткѣ относительно смолы обрабатываемыхъ продуктовъ.

Полученныя смолы легко растворимы въ обычныхъ для лакового и политурнаго приготовленія растворителяхъ и даютъ прозрачныя политуры, которыя сохраняютъ натуральный цвѣтъ дерева и моются не только мыломъ, но и содою.

§ 19. Формалдегидъ и галловая кислота, таннинъ.

Первый Бэйеръ показалъ, что формалдегидъ и галловая кислота дѣйствуютъ другъ на друга въ присутствіи концентрир. сѣрной кислоты по слѣдующему равенству:



Но предшедшій продуктъ отщепляетъ воду и переходитъ въ ангидридоподобныя тѣла: $C^{15}H^{12}O^{10}$ и $C^{15}H^{14}O^{11}$ (Ber. 5,1095).

Изученіемъ продуктовъ конденсаціи при этой реакціи позже занимался Мелау [1]. По нему происходятъ:

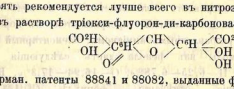
1) труднорастворимая кристаллич. метиленъ-галловая кислота изъ CH^2O+2 мол. галловой к.+HCl; кипяченіемъ щелочнаго раствора получается ангидридъ $C^{15}H^{10}O^9$;

2) легко растворимая кристаллич. метиленъ-ди-галловая кислота, бѣлыя длинныя иглы, $C^{30}H^{22}O^{19}$, ангидридъ.

3) легко растворимая, аморфная метиленъ-галловая к. $C^{15}H^{10}O^9$, ангидридъ.

4) труднорастворимая, аморфная метиленъ-галловая кислота, $C^{30}H^{22}O^{19}$.

Если растворимую въ водѣ кристаллич. метиленъ-галловую кислоту растворить въ конц. H^2SO^4 на холоду и нагрѣвать, то растворъ раньше всего окрашивается въ зеленый, а потомъ въ голубой цвѣтъ (растворять рекомендуется лучше всего въ нитрозилъ-сѣрной к.); получается въ растворѣ тріокси-флуорон-ди-карбоновая кислота:



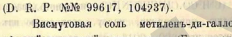
Герман. патенты 88841 и 88082, выданные фирмѣ Мерка въ Дармштадтѣ, описываютъ способы полученія конденсаціонныхъ продуктовъ изъ формальдегида и таннина, галловой к. и другихъ дубильныхъ веществъ, извѣстныхъ подъ названіемъ **танноформовъ**; они находятъ примѣненіе въ качествѣ антисептическаго посыпного порошка. Въ дополнит. патентѣ № 93593 (къ предъидущимъ двумъ) такъ сообщается о приготовленіи конденсаціон. продукта: 22 кил. таннина и 1 кил. параформальдегида нагрѣвались впродолженіи 5 часовъ въ паровомъ котлѣ до 100°. Послѣ чего охлажденный продуктъ былъ замѣшанъ въ тѣсто съ водою, отпрессованъ при помощи фильтрпресса, промытъ и высушенъ. Въ Герман. патентѣ № 95188 (К. Гокгъ): таннинъ и другія дубильныя вещества предложено конденсировать съ гексаметилентетраминомъ или формальдегидомъ и амміакомъ; получаются препараты, примѣняемые при кишечныхъ заболѣваніяхъ (подъ названіемъ **таннопина**).

[1] Ber. 1898, 1095.

Соединенія таннинъ формальдегида съ бѣлковыми веществами составляютъ предметъ привилегій, полученныхъ Бэйромъ и Кюолемъ (D. R. P. №№ 99617, 104287).

Висмутовая соль метиленъ-ди-галловой к. представляетъ очень цѣнный наружный антисептикъ (Герм. пат. 87099).

Фосвинкель (Герм. пат. № 160273) получилъ продуктъ конденсаціи таннина съ формальдегидомъ и мочевиной или съ формальдегидомъ и уретанами; въ качествѣ уплотняющихъ веществъ онъ употребляетъ соляную и сѣрную кислоту; напр.



§. 20. Формальдегидъ и хлорангидриды кислотъ.

Отношеніе между CH^2O и хлорангидридами кислотъ было предметомъ изученія Декоде. Оно выражается слѣдующими уравненіями:

$$C^6H^5COCl+CH^2O=C^6H^5COOCH^2Cl$$

$$2C^6H^5COOCH^2Cl=(C^6H^5CO)^2O+ClCH^2OCH^2Cl$$

$$[C^6H^5CO)^2O+CH^2O=(C^6H^5CO)^2CH^2$$

(M. Descudé Compt. rend. 134, 1065—1067; Centralblatt, 1319 (1902 г.); Bull. soc. ch. 27, 867).

§. 21. Совершенно особникомъ должна быть поставлена работа Шефера и Толленса: **Образованіе основаній изъ ацетофенона, формальдегида и хлористаго аммонія.** (Ber. 39 (1906) 2181).

При нагрѣваніи въ широкихъ пробиркахъ на водяной банѣ смѣси изъ 25 гр. ацетофенона, 37,5 гр. 33%-наго формальдегида и 7,5 гр. сублимированнаго, истертаго въ порошокъ NH^4Cl (при чемъ CH^2O и NH^4Cl были взяты въ избыткѣ сравнит. съ $C^6H^5COCH^3$) съ помѣшиваніемъ содержимаго, наблюдается очень сильная реакція со вскипаніемъ; реакцію приходится умѣрять, вынимая трубки изъ ванны; по прошествіи часа, операція кончается. Продуктъ реакціи обрабатываетъ водою и оставляется до слѣдующаго дня, при чемъ время отъ времени смѣсь помѣшивается. Затѣмъ масса отсасывается на фарфоровомъ фильтрѣ (при помощи фарфоровой пластинки съ дырочками). Послѣ этого продуктъ реакціи въ стаканѣ подвергается промыванію эфиромъ для освобожденія отъ маслянистыхъ частей; кристаллическая кашка нагрѣвается съ нѣкоторымъ количествомъ спирта до плавленія и послѣ застыванія помѣщается на пористую глиняную пластинку.

Продуктъ реакціи содержитъ главнымъ образомъ: симм. трифена-

цилометиламинъ-хлоргидратъ ($C_6H_5COCH_2CH_2)_2N.HCl$, рядомъ съ нимъ содержатся также хлористоводородныя соли ди—и моно-аминовъ; хлористоводородный три-аминъ: $(C_6H_5CO.CH_2CH_2)_2NHCl$, выкристаллизовъ. изъ $CHCl_3$, представляетъ бѣлую кристаллич. массу, состоящую изъ мелкихъ бѣлыхъ иголъ, плавится при 200—201°, мало растворимъ въ водѣ, легче въ спиртѣ, нерастворимъ въ эфирѣ и хорошо растворимъ въ C_6H_6 и хлороформѣ.

Реакцію образованія можно представить такъ:

$$3C_6H_5.COCH_3+3CH_2O+NH_4Cl=(C_6H_5CO.CH_2CH_2)_2N.HCl+3H_2O.$$

Растворъ хлористоводороднаго три-амина въ разбавленномъ спиртѣ даетъ съ KJ_2, $2KJ.HgJ_2$, $_2PtCl_4$ и фосфорновольфрамовой к. осадки (подобно алкалоидамъ). Свободное основаніе, $(C_6H_5)_2N$, симм. трифенацилометиламинъ осаждается изъ суспендированнаго въ водѣ хлористоводороднаго три-амина дѣйствіемъ раствора ѣдкаго натра въ видѣ масла; масло это подвергалось непродолжительной перегонкѣ въ присутствіи Na_2CO_3 въ струѣ водянаго пара; послѣднимъ уносились нѣкоторыя летучія части, мѣшающія кристаллизаціи; при встряхиваніи этого масла съ эфиромъ, въ послѣдній перешла нѣкоторая часть, которая, по испареніи растворителя, выдѣлилась въ видѣ тонкихъ иголъ. Основаніе сама разборимо въ водѣ, но въ тепломъ спиртѣ, эфирѣ и хлороформѣ легко, пока оно не кристаллизуется; кристаллическое же основаніе, напротивъ въ эфирѣ трудно растворимо.

Приготовлены были $(C_6H_5O)_2N).H_2SO_4$, $(C_6H_5O)N.HNO_3+{}^1/_2H_2O$ въ видѣ красивыхъ микроскоп. иголъ; хлоронлатинатъ: $[(C_6H_5O)_2N.HCl]_2.PtCl_4$. Съ фенилъ-гидразиномъ оно даетъ фенилъ-гидразонъ (фенилъ-винилъ-кето-фенилъ-гидразонъ)

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N^2HC_6H_5\\ \diagdown CH{:}CH^2\end{matrix}$$

Такимъ образомъ, при дѣйствіи фенилъ-гидразона основаніе разрушается съ выдѣленіемъ NH_3:

$$[C_6H_5COCH_2CH_2]_2N+3NH^2NH.C_6H_5=3C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N{:}NH.C_6H_5\\ \diagdown CH{:}CH^2\end{matrix}+3NH_3+3H_2O$$

Фенилъ-гидразонъ мало растворимъ въ спиртѣ, эфирѣ и лигроинѣ, легче въ бензолѣ и очень легко въ $CHCl_3$. Растворы въ эфирѣ, лигроинѣ и бензолѣ обнаруживаютъ синюю флуоресценцію; растворы же въ спиртѣ—флуоресцируютъ зеленовато-сине.

Полученіе чистаго **фенилъ-винилъ-кетона**, $C_6H_5COCH:CH^2$.

Если хлористоводородный трифенацилометиламинъ, а также сырой продуктъ перегонять съ водянымъ паромъ, то получаютъ дистилятъ въ видѣ молочной жидкости, съ запахомъ, раздражающимъ слизистыя оболочки; изъ жидкости отстаиваются капли масла. При взбалтываніи дистиллята съ эфиромъ, въ послѣдній переходитъ масло, которое и остается, по испареніи эфира. Опыты закристаллизовать это масло не удались. Масло способно давать съ Br^2 продукты присоединенія, напр. $C_6H_5COCHBr.CH^2Br_2$, кристалл. тѣло. Полученъ также фенилъ-гидразонъ состава

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N^2HC_6H_5\\ \diagdown CH{:}CH^2\end{matrix}$$

въ видѣ желтыхъ иголъ съ т. пл. 152—153°.

При перегонкѣ водянымъ паромъ солянокислой соли три-амина до тѣхъ поръ, пока не станетъ получаться вполнѣ прозрачный дистиллятъ, въ колбѣ остается растворъ, содержащій двѣ соли моно-амина и ди-амина. При упариваніи остатка въ ретортѣ, получаютъ обѣ соли въ кристалл. видѣ. Приготовленъ былъ хлороплатинатъ состава

$$(C_{18}H_{19}O)^2N.HCl)^2\ PtCl^4.$$

Этотъ §, изложенный подробно, находится въ связи съ **§ 23**, а потому было бы лучше отнести его туда.

Азотосодержащіе конденсаціонные продукты формальдегида.

§ 22. Амміакъ, аммоніевыя соли и формалдегидъ.

Гексаметилентетраминъ, $C_6H_{12}N_4$, (въ формац. *уротропинъ*).

Добываніе. Пропускаютъ формалдегидные пары въ концентр. водный растворъ NH_3, растворъ упариваютъ до сиропа (онъ все время реагируетъ слабо амміачно) и выливаютъ въ горячій абсолютный спиртъ (Воль [1]); изъ спирта онъ кристаллизуется въ блестящихъ ромбоэдрахъ и сублимируется въ вакуумѣ безъ разложенія; нерастворимъ въ эфирѣ, легко растворимъ въ водѣ и хлороформѣ, нѣсколько менѣе растворимъ въ сѣроуглеродѣ. При кипяченіи съ растворомъ КОН не измѣняется (Толленсъ [2]). Одноки слотное основаніе, не реагирующее на лакмусъ [3]). При кипяченіи съ разбавленною соляною кислотою распадается на NH_3, CH^2O и метиламинъ. А также при обработкѣ азотистою кислотою, въ присутствіи ледянаго уксуса, образуется NH_3, CH^2O и CH^2NH^2.

При обработкѣ небольшимъ количествомъ HNO^2, получается тѣло $C^6H^{10}N^6O^2$, труднорастворимыя иглы, плав. при 203°, избытокъ HNO^2

[1]) Ber. 19, 1892.
[2]) Ber. 17, 653.
[3]) Ber. 22, 1929.

даетъ *тринитрозотриметилентріаминъ* $C_3H_6N_6O_3$, желтыя иглы, плавящіяся при 105°. Оба нитрозосоединенія возстановляются въ амидотѣла цинкомъ и натровымъ щелокомъ (Дуденъ и Шоффъ [1]).

При пропусканіи SO_2 въ растворъ $C_6H_{12}N_4$ въ кипящемъ бензолѣ, образуется $C_6H_{12}N_4SO_2$; въ кипящемъ спиртѣ получается $C_6H_{11}N_4SO_3$.

Съ H_2S при нагрѣваніи происходитъ тіофирмалдегидъ.

Гексаметилентетраминъ былъ открытъ Бутлеровымъ при пропусканіи NH_3 надъ тріоксиметиленомъ. Гофманомъ это соединеніе было добыто изъ CH_2O и избытка амміака. Толлепсъ опредѣлилъ плотность его паровъ, а также двойную платиновую соль.

Гексаметилентетраминъ получается также изъ хлористаго метилена и амміака при 125°.

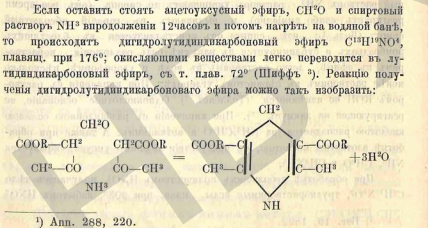
Основаніе присоединяетъ 2 и 4 брома, а равно и J:

$C_6H_{12}N_4Br_2$
$C_6H_{12}N_4Br_4$
$C_6H_{12}N_4J_2$
$C_6H_{12}N_4J_4$.

Если нагрѣвать гексаметилентетраминъ въ трубкѣ впродолженіи 10 мин. при температурѣ 100° съ 1 мол. CH_3J и абсолютнымъ спиртомъ, то происходитъ $C_6H_{12}N_4$. CH_3J (длинныя иглы, плавящіяся при 90°). Соединеніе растворимо въ водѣ, нерастворимо въ эфирѣ (Воль [2]).

При нагрѣваніи $C_6H_{12}N_4$ съ избыткомъ хлоруксусной (сухой) К. до 110—140°, происходитъ тѣло состава $C_{14}H_{25}N_8OCl$.

Если оставить стоять ацетоуксусный эфиръ, CH_2O и спиртовый растворъ NH_3 впродолженіи 12часовъ и потомъ нагрѣть на водяной банѣ, то происходитъ дигидролутидиндикарбоновый эфиръ $C_{13}H_{19}NO_4$, плавящ. при 176°; окисляющими веществами легко переводится въ лутидиндикарбоновый эфиръ, съ т. плав. 72° (Шиффъ [3]). Реакцію полученія дигидролутидиндикарбонового эфира можно такъ изобразить:



[1]) Ann. 288, 220.
[2]) Ber. 19, 1843.
[3]) Gazz. Chim 25,2[65]/90.

Дигидролутидиндикарбоновый эфиръ происходитъ также при нагрѣваніи $C_6H_{12}N_4$ съ ацетоуксуснымъ эфиромъ и хлористымъ цинкомъ.

Съ іодистымъ этиломъ получается $C_6H_{12}N_4$. C_2H_5J, съ т. пл. 133° (Воль).

Съ CH_2J_2 получается ($C_6H_{12}N_4$)$_2$.CH_2J_2, иглы съ т. пл. 165°, растворимыя въ водѣ, нерастворимыя въ спиртѣ. Гексаметилентетраминъ конденсируется въ бензольномъ растворѣ съ бромэтилфталимидомъ, іодэтилфталимидомъ въ твердыя тѣла (въ видѣ бѣлаго порошка). (Герм. пат. № 164510).

При обработкѣ алкиламміевыхъ производныхъ гексаметилентетрамина концентрированными ѣдкими щелочами (КОН) получаются свободныя алкилъ-гексаметилентетраминовыя основанія, такъ напр.:

$C_6H_{12}N_4$. $CH_3J + KOH = C_6H_{12}N_4$. $CH_3(OH) + KJ$

1 ч. гексаметилентетраминъ-іодъ-метана растворяется въ равномъ почти по вѣсу количествѣ воды и потомъ обрабатывается 1—2 ч. концентр. ѣдкаго кали или ѣдкаго натра и нагрѣвается непродолжительное время. Затѣмъ прилизаютъ еще столько же раствора NaOH или КОН для выдѣленія основанія въ видѣ масленистаго слоя. Смотря по продолжительности кѣйствія, получаютъ или въ видѣ гидрата, или въ безводномъ видѣ. Гидратъ можно, нагрѣвая съ твердымъ КОН или NaOH, сдѣлать безводнымъ и перевести въ растворъ при помощи эфира. Чистое основаніе—безцвѣтное, растворимое въ водѣ масло, своеобразнаго запаха. Съ іодистымъ метиломъ, іодистымъ этиломъ, хлористымъ бензиломъ, сѣрнокислымъ метиломъ оно даетъ красиво кристаллизующіяся аммоніевыя соединенія. Если чистое основаніе осторожно нагрѣвать, то получаютъ гексаметилентетраминъ, немного амміака и кипящее при 160—164° масло, соотвѣтствующее по составу $(CH_2)_2N_2$ ($CH_2)_3$—триметилтриметилентетрамину. Полученіе свободныхъ основаній привилегировано Гоккомъ (Герм. пат. 139394).

Гексаметилентетраминовыя соли:

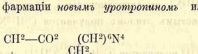
$C_6H_{12}N_4$. HCl, иглы, т. п. 188° (Бутлеровъ); раств. въ водѣ, трудно раствор. въ спиртѣ.

Хлороплатинатъ желтаго цвѣта, состава $(C_6H_{12}N_4$. $HCl)_2$ $PtCl_4 + 4H_2O$.

Получены также:

$C_6H_{12}N_4$. $2HNO_3$; $2C_6H_{12}N_4$. $2Ag.NO_3$; $C_6H_{12}N_4$. H_3PO_4, иглы; $C_6H_{12}N_4$. $C_4H_6O_6$ (виннокислая с., тартратъ); $C_6H_{12}N_4$. $2HgCl_2$. H_2O плавится при 208°; $C_6H_{12}N_4$. $2Ag$. J_2. H_2O плавится при 165°.

Метиленлимонная кислота съ гексаметилентетраминомъ дастъ соединеніе, названное въ фармаціи *новымъ уротропиномъ* или *гельмитолемъ*, состава:



Гексаметилентетраминъ образуетъ конденсаціонные продукты съ хлоралоломъ (D. R. P. 87953); съ іодоформомъ—*іодформинъ* (D. R. P. 87812; 89243); подобное же соединеніе съ іодоломъ; съ хинадибильною кислотой *хиноформъ*; съ салициловою кислотою *салиформъ*; съ бромистымъ этиленомъ ($C^6H^{12}Br^2$) *бромалинъ*; съ діоксисбензоломъ—*тетралинъ*, съ кавасанталомъ—*уросзанъ* (антигонорроикъ). Всѣ эти препараты имѣютъ медицинское значеніе.

Іодистовисмутовыя соли:

$2(C^6H^{12}N^4HJ)$. BiJ^3
$3(C^6H^{12}N^4HJ)$. BiJ^3
$C^6H^{12}N^4HJ$. BiJ^3.

Съ фенолами соединяется: $C^6H^{12}N^4$. $3C^6H^5O$, иглы (Толленсъ [1])

По Эшвейлеру (Ann. 278, 230) $C^6H^{12}N^4$ и HCN съ небольшимъ количествомъ соляной к. даютъ *имидо-ацетонитрилъ* $C^6H^{12}N^4+6HCN=3NH(CH^2CN)^2+NH^3$. Кристаллиз. изъ эфира въ листочкахъ, плавящ. при 75°.

Ѣдкимъ баритомъ это соединеніе омыляется въ тригликоламидокислоту.

Дѣйствуя значительнымъ количествомъ крѣпкой HCl на HCN и $C^6H^{12}N^4$ получаютъ нитрилацетонитрилъ $N(CH^2CN)^3$, плавящійся при 126° и омыляемый ѣдкимъ баритомъ въ тригликоламидокислоту.

Деленинъ получилъ $C^6H^{12}N^4$ изъ хлористаго метилена NH^3, CH^4O при 100°.

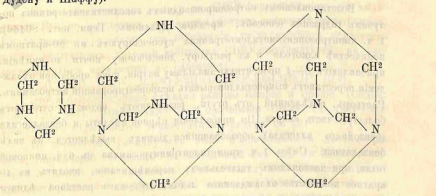
Тотъ же изслѣдователь опредѣлилъ теплоту горѣнія въ 1005 К (Compt. rend. 123, 650—653).

Теплота растворенія равняется 4,8 К.

Геннингъ (Герм. пат. № 104280) приготовилъ нитрососоединеніе гексаметилентетрамина. Сначала приготовляютъ азотнокислую соль его, растворяя $C^6H^{12}N^4$ въ 3 ч. воды и охлажденный при 0° растворъ вливая въ охлажденную крѣпкую азотную кислоту; тотчасъ же наступаетъ богатая кристаллизація азотнокислой соли $C^6H^{12}N^4$. $2HNO^3$. Отфильтровавъ и быстро промывъ ее ледяною водою и холоднымъ спиртомъ, высушиваютъ по возможности быстро (такъ какъ соль эта разлагается при этомъ). 10 ч. вполнѣ сухой соли помѣщаютъ малыми порціями въ 50 ч. охлажденной до—5° азотной кислоты уд. в. 1,52 (кислота не должна содержать бурыхъ окисловъ азота). Прежде чѣмъ вводить новое количество соли, даютъ возможность, при помѣшиваніи, пройти реакціи. Послѣ введенія всей соли, оставляютъ стоять впродолженіи $^1/_2$ часа и затѣмъ медленно выливаютъ смѣсь въ ледяную воду. Выдѣляются бездѣтные кристаллы, которые послѣ промыванія водою высушиваются на воздухѣ. Новое нитрососоединеніе не имѣетъ ни запаха, ни вкуса, по подъ дѣйствіемъ возстановительныхъ и окислительныхъ веществъ легко отдаетъ формальдегидъ. Геннингъ полагаетъ, что это вещество должно найти техническое и медицинское примѣненіе.

При дѣйствіи формальдегида на NH^3, раньше всего образуется триметилентріаминъ; получено производное послѣдняго, трибензилтриметилентріаминъ съ т. п. 22°; затѣмъ пентаметилентетраминъ, (Дуденъ и Шаффъ, Ann. 288, 220; Вег. 1895, 939).

Такому отношенію къ NH^3 соотвѣтствуютъ формулы строенія (по Дудену и Шаффу):

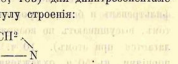


Триметилентріаминъ. Пентаметилентетраминъ. Гексаметилентетраминъ.

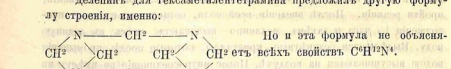
Впрочемъ эта формула строенія $C^6H^{12}N^4$ не объясняетъ реакціи присоединенія 2 Br., 2 J, 4 Br., 4 J и многихъ другихъ свойствъ соединенія.

[1]) Ann. 272, 280.

Камбье и Броше (Compt. rend. 120, 105) для динитрозопентаметилентетрамина предложили такую формулу строенія:



Деленинъ для гексаметилентетрамина предложилъ другую формулу строенія, именно:



Но и эта формула не объясняетъ всѣхъ свойствъ.

При возстановленіи гексаметилентетрамина цинкомъ, получается метиламинъ (Герм. пат. № 73812; Trillat, Compt. rend. 117, 128): 100 ч. $C^6H^{12}N^4$ (или смѣсь соотвѣтствующаго количества NH^3 и CH^2O) разбавляютъ водою, потомъ прибавляютъ необходимое количество цинковой пыли и соляной кислоты; введеніе цинковой пыли продолжается малыми порціями впродолженіе 5—4 часовъ; послѣ сутокъ стоянія усредняютъ жидкость щелочью, прибавляютъ избытокъ осадѣдей и отгоняютъ аминовое основаніе водянымъ паромъ. Для полученія диметиламина подвергаютъ возстановленію смѣсь формальдегида и метиламина и т. д.

Возстановленіемъ нитрозопроизводныхъ гексаметилентетрамина полученъ гидразинъ (способъ, предлож. Дуденомъ, Герм. пат. 80466): 1 ч. динитрозопентаметилентетрамина суспендируютъ въ 50-кратномъ количествѣ алкоголи и къ раствору, доведенному почти до кипѣнія, прибавляютъ 3—4 процентную амальгаму натрія, пока проба при охлажденіи перестанетъ выкристаллизовывать непрореагировавшій нитрозаминъ. Растворъ, отдѣленный отъ ртути, разбавляютъ водою и отгоняютъ большую часть спирта. По прибавленіи сѣрной кислоты и бензальдегида (бензойнаго алдегида), образовавшійся діамидъ выдѣляется въ видѣ бензальазина. — Смѣсь 1 ч. триметилентринитрозамина съ 6 ч. цинковой пыли, при постоянномъ тщательномъ перемѣшиваніи, вводятъ въ 40 кратное количество охлаждаемаго льдомъ 10%-наго раствора ѣдкаго натра, при чемъ стараются, чтобы температура лишь мало по малу поднималась до 20°. Какъ только нитрозотѣло исчезнетъ, фильтратъ отъ цинковой пыли подкисляютъ сѣрной кислотой и выдѣляютъ содержащійся въ растворѣ гидразинъ или тотчасъ въ видѣ сѣрнокислой соли, или въ видѣ той же соли послѣ упариванія раствора. Подобнымъ же образомъ поступаютъ и при переработкѣ динитрозопентаметилентетрамина.

Интересное соединеніе представляетъ гексаметилентетраминъ съ четырехокисью хрома; получено оно К. Гофманомъ [1]): растворяютъ 0,5 гр. хромовой кислоты и 1,5 гр. гексаметилентетрамина въ 17 куб. с. воды, потомъ охлаждаютъ льдомъ, фильтруютъ и прибавляютъ 1 куб. с. чистой 30%-ной перекиси водорода. Тотчасъ выдѣляются красновато-коричневые кристаллы, Cr O^4. $C^6N^4H^{12}$; подъ микроскопомъ они имѣютъ видъ толстыхъ шестизубчатыхъ колесиковъ. При нагрѣваніи сухихъ кристалловъ, они не очень сильно взрываютъ. Въ водѣ обыкновенной температуры вещество это очень мало растворимо, при кипѣніи образуется краснозеленый растворъ съ выдѣленіемъ кислорода. Амміакъ въ растворѣ переводитъ Cr O^4 въ хромокислую соль, при чемъ наблюдается выдѣленіе газа. То же производитъ сѣрная кислота, т. е. разрушаетъ соединеніе съ сильнымъ выдѣленіемъ кислорода.

Въ медицинѣ гексаметилентетраминъ нашелъ примѣненіе подъ названіемъ *уротропина*, какъ растворитель мочевой кислоты; также наблюдалось благопріятное дѣйствіе его на ростъ растеній (герм. п. № 83058). Вышеупомянутый *новый уротропинъ* находитъ аналогичное примѣненіе въ качествѣ растворителя мочевой к.

§ 23. О метилированіи амміака съ помощью формальдегида и добываніи триметиламина

появились двѣ работы въ Вег. 38 (1905), 880—882.

Если дѣйствовать на холоду на NH^4Cl формалдегидомъ, то выдѣляется HCl; но усредненіи, получается растворъ гексаметилентетрамина. Ежели реакція протекаетъ при нагрѣваніи, то въ растворѣ образуется триметилентріаминъ, который избыткомъ CH^2O преобразуется въ хлористоводородный метиламинъ по равенству:

$$2(CH^2NH.\ HCl)^3+3CH^2O+3H^2O=3CO^2+6(CH^3NH^2.\ HCl).$$

Это наблюденіе было сдѣлано раньше Камбье и Броше (Compt. rend. 120, 557). Точно также при нагрѣваніи CH^2O съ $(NH^4)^2SO^4$ происходитъ сѣрнокислый триметиламинъ рядомъ съ CO^2

Въ первой изъ упомянутыхъ выше и помѣщенныхъ въ Вег. работъ, Эшвейлеръ, ссылаясь на заявленный имъ еще въ 1893 г. патентъ № 80520 подъ названіемъ: „Способъ полученія метилированныхъ при азотѣ діаминовъ, отличающійся тѣмъ, что діамины или ихъ соли нагрѣваются съ CH^2O и водою, или безъ нея“ и оговариваясь, что ограниченіе этимъ классомъ соединеній воспослѣдовало съ его стороны изъ-за патентныхъ соображеній,—сообщаетъ, что первоначальный способъ

[1]) Вег. 1906, 3183.

относится не только къ діаминамъ, но и также къ амміаку, аммоніевымъ солямъ и цѣлому ряду азотистыхъ соединеній, какъ напр. этиламину, пиперидину, бензиламину и т. д.

Многократныя изслѣдованія (Колотовъ, Генри, Трилла) показали, что CH^2O съ первичными и вторичными аминами уже на холоду соединяется съ выдѣленіемъ воды въ ангидросоединенія. Иначе протекаетъ реакція, если тѣ же самыя основанія, или ихъ соли, или самыя основанія въ присутствіи избытка кислотъ нагрѣвать съ избыткомъ формальдегида до высокихъ температуръ. Тогда легко и гладко происходитъ замѣщеніе водородныхъ атомовъ, связанныхъ съ N, на метилъ. Соотвѣтственно возстановленія CH^2O въ метилъ, часть формальдегида при этомъ окисляется въ CO^2.

Реакція замѣщенія начинается при простомъ нагрѣваніи, но идетъ медленно, для лучшаго окончанія рекомендуется нагрѣвать въ закрытыхъ сосудахъ (трубкахъ или автоклавахъ) до температуры 120—160°, при этомъ метилированіе оканчивается въ нѣсколько часовъ. И гексаметилентетраминъ даетъ съ избыткомъ формальдегида въ качествѣ окончательнаго продукта триметиламинъ. Этимъ же самымъ обстоятельствомъ объясняется появленіе запаха аминовыхъ основаній при добываніи гексаметилентетрамина.

Способъ добыванія триметиламина крайне удобенъ и доступенъ, если брать хлористый аммоній и CH^2O; такъ напр.:

$$2\ NH^3 + 3\ CH^2O = 2\ CH^3.\ NH^2 + CO^2 + H^2O$$
$$2\ NH^3 + 6\ CH^2O = 2\ (CH^3)^2\ NH + 2\ CO^2 + 2\ H^2O$$
$$2\ NH^3 + 9\ CH^2O = 2\ (CH^3)^3\ N + 3\ CO^2 + 3\ H^2O$$

Аналогично можно метилировать:

этиламинъ въ диметилэтиламинъ
бензиламинъ въ диметилбензиламинъ
этилендіаминъ въ тетраметилетилендіаминъ
пиперазинъ въ диметилпиперазинъ
пиперидинъ въ метилпиперидинъ.

Формальдегидъ рекомендуется Эшвейлеромъ употреблять въ видѣ 40%-наго продажнаго раствора. Можно употреблять для метилированія и другія полимерныя видоизмѣненія формальдегида.

Во второй изъ вышеупомянутыхъ работъ, Кешенъ съ подробностями описываетъ способъ приготовленія триметиламина изъ NH^4Cl и формальдегиднаго раствора. Въ автоклавъ (вмѣст. 1 л.), испытанный на 100 атм. давленія, помѣщенный для нагрѣванія въ маслянную ванну,

загружено было 50 гр. NH^2Cl и 440 гр. 40%-наго формалина, и, тщательно свинтивъ крышку автоклава (со свинцовымъ кольцомъ), нагрѣвали сосудъ сначала при помощи 1 бунз. горѣлки (въ 16 свѣчей), а потомъ (когда температура поднялась до 110°) при помощи 4-хъ свѣчной горѣлки. По прошествіи 2—4 часовъ, термометръ на крышкѣ показывалъ 120°, манометръ же, отмѣчавшій 4—5 атм., въ какихъ нибудь 10 минутъ поднялся до 35—40 атм. При дальнѣйшемъ нагрѣваніи давленіе больше не измѣнялось, т. обр. реакція, когда необходимая температура была достигнута, необыкновенно быстро дошла до конца; естественно предполагается, что формальдегидъ находится въ избыткѣ. Поэтому нагрѣваніе было прервано, какъ только получился максимумъ давленія. Послѣ охлажденія, осторожно бывъ открытъ клапанъ, выпущенъ весь газъ (CO^2), и продуктъ реакціи по прибавленіи небольшого количества соляной кислоты былъ упаренъ на водяной банѣ, при одновременномъ перемѣшиваніи турбиною. Изъ 50 гр. NH^4Cl въ среднемъ получилось 70—80 гр. солянокислаго триметиламина. Можно перевести послѣдній въ свободное основаніе, обработывая NaOH или KOH (въ видѣ порошка) и т. д.

Этотъ способъ метилированія амміака заслуживаетъ вниманія въ техническомъ отношеніи. Очень возможно, что онъ играетъ нѣкоторую роль и въ жизни растеній (Пихте, Bull. [3] 35, I—XXIII; Ж. Р. Ф. Х. О. 39, 2 от. 53 стр.).

§ 24. Метиламинъ, этиламинъ и т. д. и CH^2O.

При дѣйствіи CH^2O на метиламинъ происходитъ по Генри [1]) кипящій при 166° *метиленметиламинъ* $CH^3\ N{:}CH^2$. По Комбье и Броше ($CH^2{:}NCH^3$) даетъ съ пикриновою кислотою пикратъ, плавящійся при 128°, который при кипяченіи распадается на CH^2O и метиламинъ-пикратъ съ т. пл. 206°.

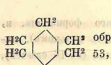
Съ этиламиномъ CH^2O даетъ метилэтиламинъ, кипящій при 208°.

Съ пропиламиномъ получается метилендипропиламинъ кипящій при 248°.

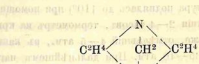
Также относятся къ CH^2O диметиламинъ и діэтиламинъ. Полученные метиленовыя соединенія нерастворимы въ щелочахъ; присоединяя воду, распадаются на основанія и CH^2O (Генри, Bull. Acad. Belg. 8, 200—208). Тетраэтилметилендіаминъ масло съ т. к. 168°.

Пиперазинъ, $NH\langle CH^2.\ CH^2\rangle NH$ съ CH^2O образуетъ метилендипиперазинъ (Ber. 29. R. 384); *пиперидинъ*.

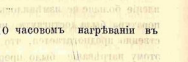
[1]) Bull. Acad. Belg. 8,200.



образуетъ метиленпиперидинъ (Henry, J. f. pr. Ch. CH^2 53, 20). Метиленпиперазину приписываютъ строеніе



Карбазолъ и CH^2O образуютъ при 10 часовомъ нагрѣваніи въ трубкѣ при 100° метиленкарбазолъ:



Кристаллизуется изъ анилина въ видѣ иголъ; постоянекъ; слабое основаніе, даетъ съ концентр. H^2SO^4 синее окрашиваніе. Полученъ также тетранитрометиленкарбазолъ $CH^2N^2C^{24}H^{12}(NO^2)^4$ (Пульвермахеръ, Ber. 1892, 2766).

Аспарагинъ по Шиффу даетъ два продукта съ CH^2O: моно и диметиленовое соединеніе.

Кіевенагель и Мерклинъ въ статьѣ: *„Ob alkinirovannych aminoacetonitrilach“* предлагаютъ новый способъ введенія въ амины метиленовой группы, состоящій въ слѣдующемъ: сначала они приготовляютъ *діэтиламинометансѣрнистокислый натрій*: $(C^2H^5)^2$ N. CH^2SO^2Na; для этого 1 мол. формалдегидъ-бисульфита была смѣшана съ 1 мол. діэтиламина; при значительномъ выдѣленіи тепла, образуется діэтиламинометансѣрнистокислый натрій. Изъ спирта кристаллизуется совершенно чистая соль; при нагрѣваніи съ разбавленною HCl, происходитъ расщепленіе соли по равенству:

$$2\,(C^2H^5)^2\,N.\,CH^2SO^3\,Na + 2\,HCl = [(C^2H^5)^2N]^2\,CH^2 + CH^2O + SO^2 + 2\,Na\,Cl + H^2O$$

Образуется солянокислая соль тетраэтилметилендіамина, которая послѣ перекристаллизаціи изъ ацетона получена въ тонкихъ иглахъ съ т. плав. 222—223°. Свободное основаніе представляетъ масло, съ т. к. 168°; получается оно дѣйствіемъ на сухую діэтиламинометансѣрнистонатріевую соль пятихлористымъ фосфоромъ и дальнѣйшей обработкою полученнаго соединенія абсолютнымъ спиртомъ.

Изъ высушенной тщательно соли $(C^2H^5)^2N.\,CH^2SO^3Na$ при нагрѣваніи съ уксуснымъ ангидридомъ (съ обратнымъ холодильникомъ)

и при послѣдующей обработкѣ сухимъ этиловымъ эфиромъ, по испареніи послѣдняго, получено масло, состава $(C^2H^5)^2$ N. CH^2OCOCH^3, уксуснокислый діэтиламинометиловый эфиръ, съ точ. кип. 81—82° при уменьшен. давл. 14,5 мм.

При смѣшиваніи водяного раствора діэтиламинометансѣрнистокислаго натрія (1 мол.) съ вычисленнымъ количествомъ KCN (1 мол.) въ концентрированномъ водномъ растворѣ, выдѣляется діэтиламиноацетонитрилъ въ видѣ масла, состава $(C^2H^5)^2$ N. CH^2. CN. Масло кипитъ при 62,5° подъ уменьшеннымъ давленіемъ 14 мм. Хлорогидратъ его маленькія бѣлыя иглы съ т. пл. 186°.

Этиламиноацетонитрилъ, C^2H^5NH. CH^2CN полученъ слѣдующимъ способомъ: 60 гр. 40%-наго раствора Na HSO³, 17 гр. 40%-наго формалдегиднаго раствора и 10 гр. этиламина были смѣшаны. Образовался легко въ водѣ растворимый этиламинометансѣрнокислый натрій. Прибавленіемъ KCN, высаливаніемъ поваренной солью и экстрагированіемъ эфиромъ получено было около 13 гр. нитрила. Масло кипящее при 81—83°, при уменьшенномъ давленіи 29 мм., а при обыкновенномъ давленіи около 165—167°.

Этиламино-ди-ацетонитрилъ, NC. CH^2. N (C^2H^5). CH^2.CN. 1 мол. этиламина (10 гр.) была обработана 2 мол. формалдегидъ-бисульфита (добытаго изъ 33 гр. 40%-проц. CH^2O и 122 гр. 40%-наго NaHSO³). Затѣмъ былъ прибавленъ KCN, и полученный динитрилъ былъ выдѣленъ высаливаніемъ и экстрагированіемъ при помощи эфира. Фракціонированной перегонкой въ вакуумѣ было получено безцвѣтное масло съ т. к. 141° при 13 мм. давленія. Солянокислая соль динитрила была приготовлена, пропусканіемъ HCl въ растворъ нитрила въ абсолютномъ эфирѣ. Бѣлыя иглы съ т. пл. 110—112°.

Ціанистая кислота и CH^2O.

Между тѣмъ какъ HCN при нагрѣваніи съ CH^2O на водяной банѣ даетъ нитрилъгликолевой кислоты по равенству:

$$CH^2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + HCN = HO.CH^2.CN + H^2O$$

(Henry [1]), ціанистый аммоній и CH^2O въ одномъ растворѣ образуютъ при самонагрѣваніи метиленамидоацетонитрилъ: $NH^4.CN + 2CH^2O = CH^2N.CN^2.CN + 2H^2O$, изъ воды кристаллизующійся въ призмахъ, плавящ. при 130° (съ частич. разлож.) [2].

[1] Compt. rend 110, 760.

[2] Ber: 1894, 59.

Въ присутствіи спиртового раствора соляной кислоты, при кипяченіи, распадается на NH^4Cl, CH^2O и хлористоводородную соль глицинового эфира:

$$CH^2{:}N.CH^2CN + C^2H^5OH + 2HCl + 2H^2O =$$
$$CH^2O + NH^4Cl + CH^2\begin{cases} NH^2.HCl \\ COOC^2H^5 \end{cases}$$

§ 25. CH^2O и гидразинъ, фенилгидразинъ и т. д.

Гидразинъ CH^2O даетъ соединеніе состава, $C^2H^4N^2$: $N^2H^4 + 2CH^2O = CH^2{=}N{-}N{=}CH^2 + 2H^2O$. $C^2H^4N^2$ названо Пульвермахеромъ формалазиномъ; представляетъ оно бѣлую, аморфную, нѣсколько гигроскопичную массу (Пульвермахеръ [1]), въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ нерастворимую. Столлэ [2]) въ надеждѣ, что при конденсаціи гидразинъ-гидрата съ формальдегидомъ въ молекулярныхъ отношеніи удастся получить триамидо-триметилентріаминъ, полученный Луденомъ и Шаффомъ въ формѣ конденсаціоннаго продукта съ салицилловымъ альдегидомъ, предпринялъ въ измѣненномъ видѣ соотвѣтственные опыты. Но они не увѣнчались ожидаемымъ успѣхомъ, а получился продуктъ иного строенія, а именно: полимерный формалгидразинъ, принадлежащій къ открытому Курціусомъ классу, несимметричныхъ алдегидъ-гидразиновъ $R.CH:N.NH^2$; судя по серебряному соединенію полученнаго продукта, ему надо приписать упроенную формулу $(CH^2{:}N.NH^2)^3$. Формальдегидъ-гидразинъ легко растворимъ въ водѣ, трудно растворимъ въ горячемъ спиртѣ, нерастворимъ въ эфирѣ. При упариваніи водныхъ конденсаціонныхъ растворовъ отчасти образуется нерастворимый въ водѣ формазинъ, что аналогично крайне легкому переходу бензалгидразина въ бензазинъ. Двойное соединеніе съ азотно-серебряною солью $(CH^2{:}N.NH^2)^2$. $2\,AgNO^3$ представляетъ бѣлый сухой порошокъ, который при нагрѣваніи воспламеняется. *Добываніе* $(CH^2{:}N.NH^2)^3$: если 1 мол. гидразинъ-гидрата приливать по каплямъ къ формалдегидному (40%) раствору (4/3 мол. CH^2O) и смѣсь затѣмъ упаривать на водяной банѣ, то остается бѣлый, аморфный остатокъ болѣе или менѣе растворимый въ водѣ.

[1]) Ber. 26 (1893), 2360.

[2]) Ber. 40 (1907), 1505.

Формальдегидъ и фенилгидразины.

Веллингтонъ и Толленсъ получили [1]) изъ фенилгидразина и избытка CH^2O—ангидро-формальдегидъ-фенилгидразинъ, $C^{15}H^{16}N^4$, съ т. пл. 184°:

$$C^6H^5NH.NH^2 + 3CH^2O = C^6H^5N\begin{cases} N{:}CH^2 \\ CH^3 \end{cases}$$
$$C^6H^5NH.N^2$$
$$C^3H^2.N{:}N{:}CH^2$$

Если дѣйствовать 1 мол. CH^2O на двѣ мол. въ фенилгидразина, то происходитъ гидразонъ, который полимеризуется въ $(C^9H^{10}N^2)^2$, съ т. плав. 211° (Валькеръ [2]).

Изъ солянокислаго фенилгидразина и метилала получается плавящееся при 112° тѣло, состава: $C^{15}H^{16}N^4$.

Изъ того же солянокислаго фенилгидразина и избытка формальдегида происходитъ кислородо-содержащее тѣло, кристалличз. ромбическими табличками изъ лигроина $C^{16}H^{18}N^2O$ съ т. плав. 128°.

Ассе.-метилфенилгидразинъ даетъ съ метилаломъ въ солянокисломъ растворѣ зеленую краску и плавящееся при 217° тѣло, состава $C^{17}H^{20}N^4$. Для полученія темно-зеленой краски по К. Гольдшмидту растворяютъ 24,4 кил. ассим. метилфенилгидразина въ 10 кил. соляной кислоты (концентрир.) и 50 кил. воды и медленно прибавляютъ 22,8 кил метилала при охлажденіи ледяною водою. Смѣсь оставляютъ стоять при комнатной температурѣ впродолженіи 24 часовъ. Окрашенная сначала въ коричнево-зеленый цвѣтъ жидкость послѣ стоянія выдѣляетъ густое тѣло (кашку) съ темнозеленымъ цвѣтомъ; кашка отсасывается и промывается разбавленною соляною кислотою, водою и эфиромъ. Изъ фильтрата осаждается растворенная въ немъ краска поваренною солью. Краска растворима въ горячей водѣ и спиртѣ, нерастворима въ эфирѣ; изъ раствора въ спиртѣ можно осадить ее эфиромъ, а изъ водныхъ растворовъ поваренною солью. Она окрашиваетъ шелкъ и шерсть изъ кислыхъ растворовъ, а хлопчатую бумагу, предварительно таннированную, въ зеленый цвѣтъ; особенно пригодна она для окрашиванія шерсти; окраска постоянна относительно свѣта и воздуха. Щелочами изъ растворовъ солей выдѣляется непостоянное желто-коричневое основаніе (Jahresber. Ch. Techn. 1897, 640.)

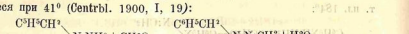
[1]) Ber. 18,3300.

[2]) Journ. Chem. Soc. 69, 1280.

Бензилиденгидразинъ даетъ съ избыткомъ формалина соединеніе: $C^{27}H^{24}N^4$.

Формалдегидфенилбензилгидразонъ кристаллическое тѣло, плавящееся при 41° (Centrbl. 1900, I, 19):

$$\begin{matrix} C^5H^5CH^2 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>N.NH^2 + CH^2O = \begin{matrix} C^6H^5CH^2 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>N.N{:}CH^2 + H^2O$$



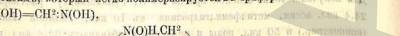
Изъ CH_2O и ацетофенонгидразина образуется $C^{23}H^{24}N^3O$, плав. при 185° (Валькеръ).

Формалфенилуксуснокислый гидразидъ [1]) состава: $C^9H^{10}N^3O = C^6H^5CH^2CONH.N{:}CH^2$, плавится при 64°; получается изъ формалдегида и гидразида фенилуксусной к. (Курціусъ).

§ 26. Формалдегидъ и гидроксиламинъ, фенилгидроксиламинъ и т. д.

Водный растворъ формалдегида смѣшивается съ растворомъ солянокислаго гидроксиламина, содержащимъ достаточное количество, NaOH, чтобы связать HCl, происходитъ разогрѣваніе; продуктъ извлекаютъ изъ раствора эфиромъ; по испареніи послѣдняго, получаютъ формоксимъ, который легко полимеризируется въ триформоксимъ: $CH^2O + NH^2(OH) = CH^2{:}N(OH)$.

$$3CH^2{:}N(OH) = CH^2\!\!<\!\!\begin{matrix} N(O)H.CH^2 \\ N(OH).CH^2 \end{matrix}\!\!>NOH$$



Триформоксимъ при 140° превращается снова въ мономеръ $CH^2{:}(N(OH)$ (Камбье и Броше [2]).

При нагрѣваніи съ концентр. HCl соединеніе распадается на формамидъ, NH^3 и HCO^2H [3]).

Формоксимъ, $CH^2N{:}(OH)$ кипитъ при 84° солянокислая его соль) плавится при 136°; ацетильное соединеніе при 133°; бензоильное—при 168°.

Формоксимъ дѣйствуетъ возстановляюще. Съ іодистымъ метиломъ въ эфирномъ или спиртовомъ растворѣ превращается въ $CH{:}^2N(OH)CH^3J$ (Шолль [4]).

По Баху (Compt rend. 128, 363 365) формоксимъ можетъ служить для

[1]) Centrbl 1901, II, 1057.

[2]) Compt. rend. 120, 450.

[3]) Chem. News. 69, 199; Proceedings Chem. Soc. 177, 55;

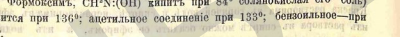
[4]) Ber. 1891, 575.

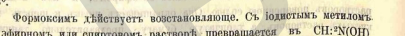
доказательства мѣди въ видѣ слѣдовъ: съ $CuSO^4$ и KOH онъ вызываетъ фіолетое окрашиваніе.

CH^2O и *фенилгидроксиламины* (ср. § 40).

Формалдегидъ съ ароматическими гидроксиламиновыми производными даетъ продукты уплотненія; при дальнѣйшемъ дѣйствіи на эти продукты анилиномъ, о-толуидиномъ можно получить паралейканилинъ (лейко-основаніе парарозанилина):

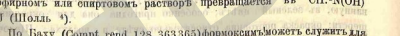
$$C^6H^5NH(OH) + CH^2\!\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} = C^6H^4\!\!<\!\!\begin{matrix} CH^2(OH)(4) \\ NH(O)H(1) \end{matrix} + H_2O$$





$C^6H^4\!\!<\!\!\begin{matrix} CH^2(OH) \\ NH(OH) \end{matrix}$ гидроксиламинбензиловый алкоголь; хлористоводородная его соль получается въ видѣ порошка кирпичнаго цвѣта; это не что иное, какъ полимерный продуктъ этого алкоголя.

$$C^6H^4\!\!<\!\!\begin{matrix} CH^2OH \\ NH(OH) \end{matrix} + 2C^6H^5NH^2 = CH\!\!<\!\!\begin{matrix} C^6H^4NH_2 \\ C^6H^4NH_2 \\ C^6H^4NH^2 \end{matrix} + 2H^2O$$



На этихъ свойствахъ гидроксиламибензиловаго алкоголя основанъ способъ полученія розанилиновыхъ пигментовъ, патентир фирмою Калле и К. (Герм. пат. 87972).

О введеніи группы—CH^2O въ бензольныя основанія и фенолы при помощи сульфокислотъ ароматическаго гидроксиламиноваго соединенія или при одновременномъ образованіи во время реакціи гидроксиламиноваго основанія см. дальше § 28.

Формгидроксамовая к., $H\text{-}C\!\!<\!\!\begin{matrix} NOH \\ OH \end{matrix}$: исходными матеріалами служитъ формалдегидный растворъ, ѣдкое кали или ѣдкій натръ) и бензолсульфогидроксамовая к. $C^6H^5SO^2NH(OH]$.

Послѣдняя приготовляется такъ: [1]) растворяютъ 130 гр. хлористоводороднаго гидроксиламина въ 45 куб. с. горячей теплой воды и приливаютъ къ этому раствору растворъ 42,5 гр. маталич. Na въ 600 куб. с. абсолютнаго спирта, приливаніе ведутъ медленно, такъ чтобы никакого кипѣнія не происходило, и по охлажденіи, отфильтровываютъ смѣсь отъ выдѣлившагося NaCl. Этотъ растворъ разбавляютъ слѣдующими 600 куб. с. спирта и вводятъ въ него мало-по-малу при помѣшиваніи 100 гр. бензосульфхлорида $C^6H^5SO^2Cl$, причемъ наступаетъ газообразованіе и довольно сильное разогрѣваніе. Не обращая вниманія на выдѣлившійся хлористый гидроксиламинъ, упариваютъ растворъ

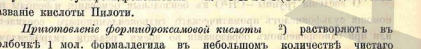
[1]) Ber 16 (1898) 730, 29 (1896) 1556.

на водяной банѣ. Кромѣ солянокислой соли, остатокъ содержитъ главнымъ образомъ бензолсульфокислый гидроксиламинъ и бензсульфогидроксамовую кислоту. Для изолированія послѣдней, бѣлое кристаллическое тѣсто трижды перемѣшивается съ 200 куб. с абсолютнаго эфира, и фильтруется. Послѣ отгонки эфира, остается безцвѣтная кристаллизующаяся въ листочкахъ масса, которая отличается острымъ запахомъ. Послѣдній обусловливается незначительными количествами примѣси, отъ которой вещество легко освободить промываніемъ при помощи хлороформа на глиняномъ дырчатомъ фильтрѣ. Еще разъ перекристаллизованное изъ воды вещество вполнѣ чисто. Выходы въ среднемъ составляютъ около 75% по теоріи при перечисленіи ихъ на $C^6H^5SO^2Cl$. Кислота кристаллизуется изъ воды въ толстыхъ трехугольныхъ табличкахъ съ тупыми углами или въ компактныхъ призматич. кристаллахъ. Легкорастворима въ спиртѣ, эфирѣ, уксусномъ эфирѣ, ацетонѣ, въ теплой водѣ, а въ холодной трудно, очень трудно въ толуолѣ, бензолѣ и $CHCl^3$. Запахъ ея слабый, напоминающій запахъ ароматич. меркаптана; плавится она около 126°, немного разлагаясь. Въ водныхъ растворахъ при стояніи подвергается разложенію. (Воль [1]). Полученная сульфогидроксамовая к. $C^6H^5SO^2N(OH)$ иногда носитъ названіе кислоты Пилоти.

Приготовленіе формгидроксамовой кислоты [2]) растворяютъ въ колбочкѣ 1 мол. формалдегида въ небольшомъ количествѣ чистаго спирта, прибавляютъ 2 мол. KOH и затѣмъ при перемѣшиваніи, вводятъ 1 мол. кислоты Пилоти. Если растворъ прозраченъ, то прибавляютъ еще молекулу KOH. Даютъ постоять ½ часа, отгоняютъ спиртъ охлаждаютъ, усредняютъ разбавленною уксусною кислотою и осаждаютъ образовавшуюся гидроксамовую кислоту уксусномѣдной солью; реакцію образованія формгидроксамовой к. можно представить такъ:

$$C^6H^5NO^2-NH(OH)+HC\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix}=C^6H^5SO^2H+HC\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown N(OH)\end{matrix}$$

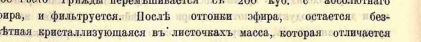
$$HC\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown N(OH)\end{matrix}+Cu(C^2H^3O^2)^2=HC\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown NO\end{matrix}\!\!>Cu+2C^2H^3.COOH$$



Кислота Пилоти также реагируетъ и съ другими алдегидами. Мѣдная соль промывается водою, ацетономъ или эфиромъ, суспендируется въ небольшомъ количествѣ воды, разбавляется слабою HCl до разложенія

[1]) Ber. 26(1893), 730 29 1896, 1559:
[2]) Centrbl 1901, II,100.

соли; фильтруется и повторно обработывается эфиромъ. Оставшаяся гидроксамовая кислота, послѣ удаленія эфира испареніемъ, лучше всего очищается раствореніемъ въ ацетонѣ и взбалтываніемъ съ животнымъ углемъ. Гидроксамовая кислота въ кисломъ и нейтральномъ растворахъ окрашивается хлорнымъ желѣзомъ въ интенсивно—красный цвѣтъ. Возстановляетъ фелинговъ растворъ.



$HC\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown N(OH\end{matrix}$ представляетъ жирные на ощупь листочки, растворимые легко въ водѣ, алкоголѣ и ацетонѣ, трудно въ эфирѣ; плавится около 80°; выше точки плавленія наступаетъ сильное разложеніе, корое происходитъ мало-по малу уже при обыкновенной температурѣ. Ея ртутная соль взрываетъ въ сухомъ состояніи при треніи.

§ 27. Формалдегидъ и мочевина, мочевая к., трифениламиногуанидинъ.

Если избыткомъ CH^2O въ кисломъ растворѣ подѣйствовать на мочевину, то получается нерастворимое, бѣлое тѣло состава: $C^5H^{10}N^4O^3$; при чемъ конденсація идетъ такъ, что изъ 2 мол. мочевины и 3 мол. CH^2O выдѣляются 2 мол. воды. На основаніи этого К. Гольдшмидтъ [1]) предложилъ примѣнить послѣдній способъ для осажденія мочевины формалдегидомъ при ея количественяномъ опредѣленіи.

Томсъ [2]) оспариваетъ предложеніе Гольдшмидта, указывая, что мочевина не осаждается количественно формаледгидомъ, и къ соотвѣтвенному продукту реакціи не подходитъ предложенная К. Гольдшмидтомъ формула, но скорѣе формума Толленса-Гéльцера, а именно: $NH^2CON:CH^2$.

Семикарбазидъ $NH^2CO.NH.NH^2$ реагируетъ подобнымъ же образомъ при чемъ, вѣроятно, происходитъ $NH^2.CO.N.N:CH^2$ (Тиле [3]); Томсъ [4]) Но К. Гольдшмидтъ настаиваетъ на своемъ допущеніи, что продукту конденсаціи соотвѣтствуетъ формула $C^5H^{10}N^4O^3$.

Въ щелочномъ растворѣ мочевина реагируетъ иначе съ формал-

[1]) Ber. 29, 2438 (188); Ch. Zeit. 21, 586 (1897);
[2]) Ber. der. pharm Gesellsch. 7, 161, 1897.
[3]) Ann. 303,92.
[4]) Ber. pharm Gesell. 7, 5;

дегидомъ (К. Гольдшмидтъ, герм. пат. 97164[1]), именно: она даетъ продукты присоединенія состава:

$$CO\begin{cases} NH.CH^2OH \\ NH\,CH^2OH \end{cases}$$

послѣднее соединеніе, теряя воду, переходитъ въ ангидридъ $C^6H^{14}O^4N^5$, выпадающій въ видѣ бѣлаго порошка, растворимый въ теплой водѣ съ частичнымъ разложеніемъ, изъ раствора осаждается спиртомъ въ видѣ желе. На воздухѣ бѣлый порошокъ разлагается медленно съ выдѣленіемъ CH^2O. По мнѣнію Гольдшмидта препаратъ долженъ найти примѣненіе какъ дезинфекціонное вещество. Съ ацетоуксуснымъ эфиромъ и мочевиной формалдегидъ образуетъ *формурамидо-кротоновый* эфиръ (Gazz. chim. italian. 23, 1, 360).

Формалдегидъ и мочевая кислота.

Формалдегидъ и мочевая кислота при нагрѣваніи образуютъ нѣсколько соединеній [Веберъ и Толленсъ, Lieb Ann. 299, 340—346):

$C^7H^8N^4O^5$—бѣлые кристаллы, получаются изъ 1 мол. мочевой к. и 2 CH^2O, такъ называем. ди-формалдегидъ-мочевая кислота; она разлагается при кипяченіи съ водою. Рядомъ происходитъ аморфный продуктъ. Въ герм. патентѣ № 102158 описанъ способъ добыванія моноформалдегидныхъ соединеній мочевой кислоты и ихъ алкогольныхъ производныхъ [Берингеръ и С-ья). 1 ч. мочевой кислоты растворяется съ 1 ч. ($2^1/_2$ мол.) ѣдкаго кали (80%) въ 15 ч. воды при незначительномъ нагрѣваніи, растворъ охлаждаютъ до комнатной температуры, смѣшиваютъ съ 1,5 ч. концентриров. формалдегиднаго раствора, и оставляютъ стоять при комнатной температурѣ. Послѣ нѣсколькихъ часовъ прозрачный растворъ подкисляется соляною кислотою и обработывается углемъ.

Изъ почти безцвѣтнаго раствора—фильтрата выдѣляется при стояніи оксиметиленовая к. въ блестящихъ призмахъ. Послѣ промывки спиртомъ и эфиромъ и высушиванія на водяной банѣ при анализѣ ея получены были числа, указывающія на составъ: $C^6H^6N^4O^4+H^2O$. При нагрѣваніи до 120—130°, кристаллизаціонная вода очень медленно испаряется. Продолжительное кипяченіе съ водою ощепляетъ CH^2O, и получается мочевая к. Новое соединеніе легко растворимо въ щелочахъ; но изъ крѣпкихъ послѣ нѣкотораго времени выпадаютъ соотвѣтст. соли, состоящія изъ безцвѣтныхъ иголъ, собирающихся въ шарообразные аггрегаты. Также получается изъ (1—3) диметилмочевой к. (1 ч.) и $^2/_1$ норм. раствора KOH (3,5 об. ч.) и 1 ч. концентрир. формалино-

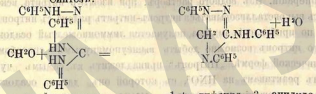
[1]) Jahresl. u. L. d. Ch. Techn. 1898, 519, Ch. Zeit 21 (1897) 96.
[2]) Работу Эйнгорна и Гамбургера см. Ber. 1908, 24.

ваго раствора каліевая соль (1—3) диметилоксиметилмочевой к. въ видѣ безцвѣтной кристалич. массы.

Всѣ эти соединенія должны найти себѣ примѣненіе въ качествѣ фармацевтическихъ препаратовъ.

Трифениламиногуанидинъ и формалдегидъ (Ber. 38 (1905), 4054).

Синтезъ:



трифениламино-гуанидинъ. 1,4—дифенил—3—анилидо-дигидротріазолъ.

5 гр. гуанидина въ видѣ мелкаго порошка суспендируютъ въ 25 куб. с. алкоголя и 5 куб. с. формалдегиднаго (40%-наго) раствора и кипятятъ до тѣхъ поръ съ обратнымъ холодильникомъ, пока красноватый съ начала растворъ не приметъ свѣтложелтой окраски. При охлажденіи, жидкость состоитъ изъ массы иголъ. Перекристаллизаціей изъ бензолъ-газолина получаютъ продуктъ конденсаціи въ чистыхъ, бѣлыхъ блестящихъ иглахъ, съ т. пл. 128°. Тѣло легко растворимо въ хлороформѣ, эфирѣ и бензолѣ мало въ холодномъ но значительно легче въ горячемъ спиртѣ. При нагрѣваніи съ разбавленной кислотою отщепляется формалдегидъ.

Спиртовый растворъ полученнаго такъ 1,4—дифенила—3—аналидо-дигидротріазола смѣшивается съ концентрир. растворомъ $FeCl^3$; жидкость, сначала темная, начинаетъ свѣтлѣть; окисленіе оканчивается, какъ только жидкость при слѣдующемъ прибавленіи $EeCl^3$ перестанетъ измѣнять свой цвѣтъ. Если работать съ неслишкомъ разбавленнымъ растворомъ, то при охлажденіи выдѣляется хлористоводородная соль продукта окисленія, хлористоводородый *дефенилъ-енданилидигидро-тріазолъ* („*нитронъ*").



Разбавляютъ жидкость почти двойнымъ объемомъ воды насыщаютъ амміакомъ и экстрагируютъ основаніе хлороформомъ. Послѣ высушиванія вытяжки поташомъ, отгоняютъ растворитель. По прибавленіи нѣкоторого количества газолина или петролейнаго эфира, выкристаллизовывается основаніе въ желтыхъ идлахъ. Если дѣло идетъ объ окисле-

ніи большихъ количествъ, то рекомендуется въ качествѣ окислителя не $FeCl^3$, а нитритъ въ уксусномъ растворѣ, именно: смѣшиваютъ уксусноэкислый спиртовый растворъ тріазола съ водянымъ растворомъ нитрита, пока прилитіе слѣдующей капли послѣдняго раствора не перестаетъ вызывать синефіолетовое окрашиваніе, наступающее въ первую стадію операціи. Изъ водного раствора, при избыткѣ нитрита, вскорѣ начинаетъ выкристаллизовываться нитронъ-нитратъ рядомъ съ нитронъ-нитратомъ; но прибавленіи амміака, получается лиммоножелтый осадокъ изъ котораго нитронъ возможно добыть вышеупомянутымъ способомъ въ кристаллической формѣ. „Нитронъ" принадлежитъ къ самымъ чувствительнымъ реактивамъ на HNO^3, съ которой онъ даетъ осадокъ, замѣтный при содержаніи 1:0,000015 гр. HNO^3 въ 1 куб. с. послѣ 2 часового стоянія, а при содержаніи 1:0,0000075 гр., послѣ 5 часовъ стоянія.

§ 28. Формалдегидъ и анилинъ (замѣщенные анилины).

Толенсъ добылъ изъ 1 мол. CH^2O и 1 мол. анилина *анидроформалданилинъ*.

$C^6H^5NH^2+CH^2O=C^6H^5N:CH^2+H^2O$

нерастворимый въ водѣ, но разлагающійся при кипяченіи съ водою (Вег. 17(1884),652; а также Веллингтонъ и Толенсъ, Вег. 18(1885), 3309). Полимеръ формулы $(C^6H^5N:CH^2)^3$ плавится при 140° и образуетъ блестящія иглы.

Если дѣйствовать въ щелочномъ растворѣ на 2 мол. анилина 1 молекулой CH^2O въ присутствіи спиртоваго КОН то происходитъ

метилен-дифенилдиимидъ: $C^6H^5NH\diagdown\diagup CH^2$, въ видѣ табличекъ $C^6H^5NH\diagup\diagdown$

плавящихся при 65°, растворим. въ эфирѣ и алкоголѣ; при нагрѣваніи съ хлористоводородным анилиномъ происходитъ перегруппировка діимида въ *діамидодифенилметанъ* (*пара*):

$$CH^2\begin{cases}C^6H^4NH^2(4)\\C^6H^4NH^2(4)\end{cases}$$

(Герм. пат. 53937, 55565; 61146; Вег. 17657; 18,3309; Ch. Zeit 1899, 1089).

При нагрѣваніи съ алкоголемъ *діимидъ* превращается въ анидроформалдегидъанилинъ (Эбергардтъ и Вольтеръ, Вег. 1894, 1805).

Если дѣйствовать на кислый растворъ солянокислаго анилина

избыткомъ CH^2O, то изъ 2 мол. $C^6H^5NH^2$ и 3 мол. CH^2O выдѣляется 2 мол. воды и образуется основаніе $C^{15}H^{16}N^2O$, въ растворителяхъ водѣ, эфирѣ и спиртѣ нерастворимо; растворяется въ хлороформѣ, изъ котораго осаждается эфиромъ (Райковъ, Ch. Zeit. 20, 307).

Если дѣйствовать формалдегидомъ на анилинъ въ молекулярныхъ количествахъ въ присутствіи минеральныхъ кислотъ, то происходитъ ангидро—*п*—амидобензиловый алкоголь; онъ также происходитъ при дѣйствіи на ангидроформалдегидаанилинъ сильными кислотами на холоду (Герм. пат. №№ 95184; 95600, 96851, 96852). Вотъ какъ описано добываніе *ангидро-п-амидобензилалкоголя* по пат. 95600 (Кальце и К°): если дѣйствовать на 1 мол. формалегида 1 мол. анилина или *о*-толуидина въ присутствіи крѣпкихъ минеральныхъ кислотъ, то гладко происходитъ ангидро-*п*-амидобензиловый алкоголь, соотв. ангидро-*п*-амидо-*м*-толуловый алкоголь. Они отличаются отъ метановыхъ основаній своей нерастворимостью въ органическихъ растворителяхъ (алкоголѣ, бензолѣ и т. д.), а также тѣмъ, что они при обработкѣ нитритомъ не діазотируются, но даютъ только нитрозамины.—Смѣсь 107 кил. *о*-толуидина, 75 кил. 40%-наго раствора CH^2O, 500 кил. соляной (сѣрной к.) смѣшиваются на холоду, пока взятая проба перестаетъ показывать CH^2O и *о*-толуидинъ. Тогда разбавляютъ, усредняютъ и выдѣлившійся *п*-амидо-*м*-толуловый алкоголь отфильтровываютъ и высушиваютъ. Въ допол. пат. (къ 95184) № 96851 уже вмѣсто избытка минеральныхъ кислотъ примѣнено эквивалентное или недостаточное количество минеральной или *органической* кислоты. (В. 31, 2037; 33, 250, С. 1898 II, 159; Ch. Zt. 24, 284).

Переведеніе ангидро-*п*-амидобензилового (соотвѣт. толуилового) алкоголя въ основанія дифенилметанового ряда описано Калле и К° въ пат. 96762: для этой цѣли замѣшанное въ тѣсто съ водою основаніе нагрѣвается съ солянокислымъ анилиномъ и просто анилиномъ до перехода нерастворимаго соединенія въ растворъ, при чемъ происходитъ дифенилметановое основаніе. Калле и К° предполагаютъ, что полученныя ими новыя основанія представляютъ смѣсь полимолекулярныхъ, отчасти ангидризированныхъ формъ первичнаго алкоголя

$C^6H^4\begin{cases}NH^2\\CH^2(OH)\end{cases}$ Такіе ангидро-амидо-бензиловые алкоголи получаются

также изъ кислотныхъ анилидовъ, моноалкилфенилгидроксиаминовыхъ соединеній, CH^2O и соляной к.; большею частью раньше обра-

зуется хлористоводородная соль, которая щелочами переводится въ аморфный, съ высок. т. плавленія, полимолекулярный, алкоголь. Они растворимы только въ хлороформѣ, а въ другихъ растворителяхъ нерастворимы вовсе.

Способъ своей Калле и К° распространили и на моноалкилированныя основанія (вторичные амины) (герм. патент. № 97710): метилэтил,-бензиланилинъ, дифениламинъ, фенил-, толил-,нафтиламинъ, такъ напр. для полученія метиламидобензилового алкоголя 10,7 кил. метиланилина растворяютъ въ 12 кил. соляной к. (21° Б.) и 50 л. воды и, при охлажденіи льдомъ, смѣшиваютъ съ 7,5 кил. формальдегида (49%). Начавшаяся кристаллизація солянокислаго метиламидобензиловаго алкоголя оканчивается по прошествіи 24 ч. Отфильтровывая, прессуя и обработывая соль ѣдкимъ щелокомъ ($NaOH$), получаютъ метиламидобензиловый алкоголь въ видѣ аморфнаго бѣлаго порошка. Для полученія кристаллическаго препарата солянокислую соль цѣлесообразно обработать спиртомъ и усреднить спиртовымъ растворомъ NH^3. Получаются тонкія иглы, легко растворимыя въ бензолѣ, но трудно въ эфирѣ, плавятся при 210°. Полученъ также моноэтиламидобензиловый алкоголь съ т. плавл. иголчатыхъ кристалловъ 86°; бензиламидобензиловый алкоголь, тоже въ видѣ иголъ, съ т. плавл. 161°.

Въ нѣсколько другомъ направленіи производилась работа фирмой „Красочныя фабрики бывш. Мейстеръ, Люціусъ и Брюнингъ“ (герм. пат. 87934, 104230, 105797, 108064) надъ сочетаніемъ основаній съ CH^2O.

Именно: на смѣсь основаній въ присутствіи солей этихъ основаній дѣйствуютъ при обыкновенной температурѣ ангидроформалдегидъ-анилиномъ или ангидроформалдегидъ-*п*-толуидиномъ и получаютъ соединенія или въ видѣ густого масла, легко растворимаго въ эфирѣ, бензолѣ и горячемъ спиртѣ, или въ видѣ кристалличъ. массы. Такъ, напр., въ смѣсь 400 ч. *п*-толуидина, 300 ч. *о*-толуидина и 286 ч. солянокислаго *п*-толуидина вводятъ при постоянномъ помѣшиваніи 120 ч. ангидроформалдегидъ-*п*-толуидина. Масса начинаетъ окрашиваться въ желтый цвѣтъ и изъ кашицеобразной мало-по-малу становится жидкой, и въ заключеніе образуется интенсивно окрашенное масло. Послѣ 48 часовъ реакціонная масса вводится въ холодный растворъ ѣдкаго натра и подвергается перегонкѣ водянымъ паромъ. Смѣсь *о*-и *п*-толуидина отгоняется и въ остаткѣ остается масло, легко растворимое въ эфирѣ, которое по охлажденіи начинаетъ кристаллизоваться и застывать въ кристаллическую массу. Перекристаллизацією изъ спирта, полу-

чаются кристаллы съ т. пл. 93°. Растворимы въ эфирѣ, бензолѣ и горячемъ алкоголѣ. Въ разбавленныхъ кислотахъ растворяются съ желтымъ цвѣтомъ. Образованіе основанія слѣдуетъ по равенству:



Въ этомъ примѣрѣ *о*-толуидинъ можетъ быть замѣненъ анилиномъ; тогда получается продуктъ въ видѣ не летучаго съ парами воды масла:



Вмѣсто первичныхъ основаній, можно взять алкилозамѣщенныя основанія, метилъ-,этилъ-,діэтиланилины, такъ напр.: діэтил-*п*-амидобензил-*п*-толуидинъ изъ горячаго спирта выкристаллизовывается въ видѣ слабо желтыхъ призмъ съ т. плавл. 58°. Онъ легко растворимъ въ эфирѣ, бензолѣ и горячемъ алкоголѣ. Аналогичнымъ образомъ получаютъ диметил-*п*-амидобензилъ-*п*-толуидинъ, съ т. плавл. 103°, и діэтиламидобензиланилинъ, желтое не кристаллизующееся масло, состава: $C^6H^5—NH—CH^2—C^6H^4N\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}$. Въ патентѣ той же фирмы № 107718 описанъ способъ превращенія вышеупомянутого амидобензиланилина и его гомологовъ въ производныя дифенилметана нагрѣваніемъ съ *о*-толуидиномъ, этилъ-*о*-толуидиномъ и диметиланилиномъ въ присутствіи соляной к. (Ber. 29, R. 746, C. 1900 I, 1112).

Диметиланилинъ при нагрѣваніи съ CH^2O въ уксусномъ растворѣ превращается въ тетраметилдіамидодифенилметанъ; съ избыткомъ же CH^2O происходитъ тотъ же самый продуктъ, какъ изъ CH^2O и тетраметилдіамидодифенилметана ($C^6H^2N^2$)[2] (Пиноковъ, Ber. 1894, 3166). Въ Ber. 40 (1907), 762 напечатана статья Э. Фрелиха: „Добываніе N,N¹-діалкил-метиленъ-діариль-діаминовъ и гомологовъ“, наприм. N,N¹-диметилметилендіамина

„ „ діэтил- „ „ и т. д.

48,8 гр. метиланилина (1 мол.) тщательно смѣшивали съ 20 гр. водянаго формальдегида (34%) въ закрытомъ сосудѣ. Реакція протекала съ значительнымъ выдѣленіемъ теплоты:

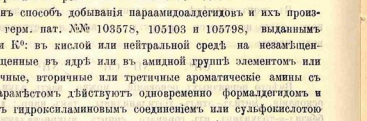
$2C^6H^5NH. CH^3 + CH^2O = C^6H^5N(CH^3)_2. CH^2. N(CH^3)^2. C^6H^5 + H^2O$.

Послѣ охлажденія первоначальная эмульсія образовала два слоя: масленистый слой былъ снятъ, высушенъ и перегнанъ въ вакуумѣ.

Точка кипѣнія 227° при 33 мм. давленія. Свѣтложелтое, густое масло. Выходы 19 гр. Полученъ маслянистый пикратъ.

N_2N^1-діэтилметилендіанилинъ—твердый продуктъ, легко растворимый въ спиртѣ, эфирѣ, ацетонѣ, бензолѣ, хлороформѣ и соляной к. Призмы изъ горячаго лигроина съ т. плавл. 76—77°.

Интересенъ способъ добыванія параамидоалдегидовъ и ихъ производныхъ по герм. пат. №№ 103578, 105103 и 105798, выданнымъ фирмѣ Гейги и К°: въ кислой или нейтральной средѣ на незамѣщенные или замѣщенные въ ядрѣ или въ амидной группѣ элементомъ или группой первичные, вторичные или третичные ароматическіе амины съ свободнымъ параизъ̀томъ дѣйствуютъ одновременно формалдегидомъ и ароматическимъ гидроксиламиновымъ соединеніемъ или сульфокислотою такового и происшедшія при этомъ ангидросоединенія алдегидовъ съ аминами разлагаютъ при нагрѣваніи съ свободными щелочами или разбавленными кислотами. Такъ напр. 36 кил. диметиланилина растворяютъ въ 45 кил. соляной к. въ 21°Б. Къ охлажденному раствору прибавляютъ 22,5 кил. 40%-наго формалдегида и тотчасъ же подкисленный растворъ *m*-сульфонаратолилгидроксиламина (около 6 гектал.). Реакцію можно представить такъ для краткости:



гдѣ R=C^6H^5, $C^6H^4(SO^3H)$ и т. д.

Одновременно съ прилитіемъ смѣсь окрашивается въ желтый, потомъ въ глубокооранжевый цвѣтъ, послѣ чего начинается выдѣленіе ангидросоединенія въ видѣ желтаго кристаллическаго осадка. Послѣ двухъ дней стоянія, послѣдній отфильтровывается, промывается, растворяется въ аммiакѣ и нагрѣвается до кипѣнія; алдегидъ выдѣляется въ видѣ маслянистыхъ капель, которыя при охлажденіи кристаллизуются. Послѣ отфильтровыванія и перекристаллизаціи изъ воды, соединеніе плавится при 73° и имѣетъ всѣ другія свойства извѣстнаго диметил-*n*-амидобензалдегида.

Вмѣсто гидроксиламиновыхъ производныхъ или ихъ сульфокислотъ въ герм. пат. № 105103 предложено брать смѣсь нитробензол- или нитротолуолсульфокислоты, CH^2O и амина въ кислой средѣ и подвергать возстановленію или при помощи цинковой пыли, алюминіеваго порошка, желѣзныхъ опилокъ, или электрическимъ токомъ, при чемъ въ моментъ возстановленія образуются гидроксиламиновыя производныя; въ пат. 105798 (по дальнѣйшимъ прибавленіямъ фирмы Гейги и К°) эта реакція протекаетъ съ одинаковымъ результатомъ и съ одно- и многоатомными фенолами бензольнаго или нафталиноваго ряда, при чемъ въ качествѣ продуктовъ реакціи происходятъ ароматическіе оксиалдегиды или въ свободной формѣ, или въ соединеніи съ аминами и амидосульфокислотами.

При дѣйствіи на ангидроформалдегиданилинъ сѣрнистой кислотою, Эйбнеръ получилъ сѣрнистый ангидроформалдегиданилинъ $(CH^2{:}NHC^6H^5)^2$ H^2SO^3 съ т. плав. 130°. (Lieb. Ann. 376, 89).

Полученіе ω-сульфоновыхъ и ω-ціанистыхъ ароматическихъ аминовъ.

Добываніе ω-ціанметиланилина и его производныхъ выработано было баденскимъ анилиново-содовымъ заводомъ (герм. пат. 132621) и состоитъ въ слѣдующемъ: ангидроформалдегиданилинъ или ангидроформалдегидныя соединенія другихъ аминовъ обрабатываются бисульфитомъ ($NaHSO^3$), а затѣмъ растворомъ ціанистаго калія. Напр. 105 ч. ангидроформалдегиданилина вводятъ въ 500 ч. бисульфитнаго раствора въ 40° Б. Смѣсь нагрѣваютъ на водяной банѣ до 80—90° до тѣхъ поръ, пока не просвѣтлѣетъ растворъ. При охлажденіи изъ него выдѣляется продуктъ присоединенія въ бѣлыхъ, блестящихъ кристаллическихъ листочкахъ. 209 ч. бисульфитнаго соединенія ($C^6H^5NH.CH^2SO^3Na$) вводятъ въ растворъ 70 ч. KCN въ 300 ч. воды при помѣшиваніи, и смѣсь нагрѣваютъ на водяной банѣ до 40—50°. Послѣ двухчасового нагрѣванія смѣсь раздѣляется на два слоя: водный и маслянистый. Послѣдній представляетъ расплавленный нитрилъ и можетъ быть отдѣленъ или тотчасъ отъ теплаго водянаго раствора, или послѣ затвердѣванія, отсасывая твердые кристаллы отъ сульфитнаго раствора. Полученный такимъ образомъ нитрилъ является почти чистымъ продуктомъ. Также получены гомологи ω-ціанметиланилина: ω-ціанметил-*o*-толуидинъ, ω-ціанметилметиксилидинъ, ω-ціанметил-*n*-толуидинъ, ω-ціанметилантраниловая к.

Реакцію полученія ω-сульфоновыхъ кислотъ и ω-ціанистыхъ ароматическихъ аминовъ можно изобразить слѣдующими равенствами:

$C^6H^5{:}CH^2 + NaHSO^3 = C^6H^5NH.\ CH^2SO^3Na$

$C^6H^5N{:}NH.\ CH^2SO^3Na + KCN = C^6H^5NH.\ CH^2.\ CN + SO^2KNa.$

Въ герм. пат., выданномъ красочнымъ фабрикамъ бывш. Мейстера, Люціуса и Брунинга, № 135332, описанъ способъ полученія фенилглицина и его гомологовъ, состоящій въ томъ, что молекулярныя количества анилина, соотвѣтств. его гомологовъ, формальдегида и щелочныхъ или щелочноземельныхъ солей ціанистой кислоты нагрѣваютъ вмѣстѣ въ водномъ или водноспиртовомъ растворѣ. Реакціи можно изобразить такъ: $CH^2O + KCN + H^2O = CH^2\langle{}^{OH}_{CN} + KOH$

$CH^2\langle{}^{OH}_{CN} + H^2N.\ C^6H^5 = C^6H^5NH.\ CH^2CN + H^2O$

$C^6H^5NH.\ CH^2CN + 2H^2O = C^6H^5NH.\ CH^2COONH^4.$

Напр. въ сосудъ, снабженный обратнымъ холодильникомъ и мѣшалкою, при тщательномъ охлажденіи, помѣщаютъ 75 ч. формальдегида (40%) съ водянымъ растворомъ 50 ч. ціанистаго щелочнаго и щелочноземельнаго металла; прибавляютъ сюда 93 ч. анилина и столько винаго или древеснаго спирта, чтобы получилась однородная жидкость. Для окончанія реакціи, цѣлесообразно смѣсь нагрѣвать на водяной банѣ. Если реакція началась, то она идетъ съ выдѣленіемъ NH^3 быстро и гладко. Когда прекратится выдѣленіе NH^3, то спиртъ отгоняютъ и оставшійся водный растворъ фениламидоуксусонатріевой соли упариваютъ досуха. Прибавлять спиртъ необязательно. Вмѣсто анилина, можно употреблять эквивалентныя количества толуидина, ксилидина и нафтиламина; получаются соли соотвѣтственныхъ амидоуксусныхъ кислотъ. Но способъ этотъ тѣмъ неудобенъ, что выходы нельзя поднять выше 60%. Въ нѣсколько измѣненномъ видѣ этотъ же способъ добыванія былъ опубликованъ базельской химич. фабрикой въ пат. 145376. Въ Вег. 39 (1906),987 появилась статья Бухерера и Гроле о добываніи нитрилоэ: по ихъ способу нитрилобразованіе ведется въ присутствіи индифферентныхъ растворителей, которые въ отношеніи ціанистыхъ солей, а также въ общемъ относительно амидосоединеній проявляютъ очень незначительную растворяющую способность или вовсе не служатъ растворителями ихъ. Самыя амидосоединенія употребляются въ видѣ ихъ солей, если онѣ сами по себѣ не содержатъ кислой группы, напр. антраниловая к. Соль амидосоединенія суспендируется въ растворителѣ

съ ціанистымъ каліемъ и обрабатывается алдегидомъ или кетономъ. Реакція протекаетъ по схемѣ:

$$R-C\langle{}^{O}_{H} + R.NH^2.HCl + KCN = KCl + H^2O + R.CH\langle{}^{NH.R^1}_{CN}$$

гдѣ $R = H, CH^3$ и т. д.; $R^1 = C^6H^5-$, $C^6H^4\langle CO^2H$ и т. д.

По этому способу конденсація антраниловой кислоты съ формальдегидомъ и KCN въ ω-ціанметилантраниловую кислоту производится такъ: къ 13,7 гр. антраниловой кислоты и 7 гр. KCN, измельченнаго въ порошокъ, суспендированнымъ въ эфирѣ, мало-по-малу и при охлажденіи приливаютъ 1/10 мол. вѣса формальдегида.

Реакція протекаетъ бурно; при охлажденіи выдѣляются кристаллы нерастворимой въ эфирѣ каліевой соли. Послѣдняя отфильтровывается, растворяется въ водѣ и обработывается солянною или уксусною кислотою, при чемъ кислота выдѣляется. Многократной перекристаллизаціей изъ спирта получаются желтоватыя иглы съ т. плавл. 165°.

Способъ полученія конденсаціоннаго продукта изъ 1 мол. CH^2O и 2 мол. антраниловой к. привилегированъ былъ Геллеромъ. (герм. пат. № 138393) и въ сущности представляетъ только что описанный способъ Бухерера и Швальбе. Растворителемъ взятъ былъ винный спиртъ.

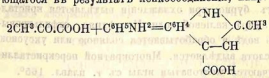
Въ Вег. 39 (1906), 2796 появилась статья Бухерера и Швальбе: „Относительно ω-сульфоновыхъ кислотъ и ω-ціанистыхъ ароматическихъ аминовъ". Между прочимъ въ ней авторы даютъ слѣдующую историческую справку о первомъ изслѣдователѣ дѣйствія ціанистыхъ солей на ω-сульфоновыя соли: изъ Pli Cacheté № 1170, положеннаго 6 марта 1900 при промышленномъ обществѣ въ Мюльгаузенѣ,—явствуетъ, что первый Робертъ Лепти (Lepetit) изслѣдовалъ вышеупомянутое дѣйствіе ціанистыхъ солей на ω-сульфоновыя кислоты. Въ своей статьѣ Бухереръ и Швальбе представляютъ богатый опытный матеріалъ на счетъ полученія цѣлаго ряда ω-сульфоновыхъ кислотъ и ω-ціанистыхъ ароматич. аминовъ, при чемъ приводятъ и данныя о выходахъ, которые въ большинствѣ случаевъ простираются до 90 и выше процентовъ.

Изъ кислотныхъ анилидовъ, солянной кислоты и CH^2O происходятъ ангидробензиловые алкоголи. Напримѣръ изъ форманилида $C^6H^5NH.COH$, HCl и CH^2O образуется ангидро-п-формамидобензиловый алкоголь (Chem. Zeit. 1900, 24, 11, К. Гольдшмидтъ), состава:

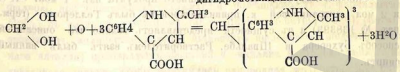


Далѣе также въ Chem. Zeit. 1901, 178, напечатано сообщеніе К. Гольдшмидта: о дѣйствіи формалдегида на n-формилфенетидинъ. При этомъ получается ангидро-n-оксэтиламидобензиловый алкоголь, такое же соединеніе, какое получается изъ n-фенетидина, формалдегида и соляной кислоты.

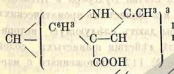
Къ основнымъ краскамъ группы трифенилметана причисляются также глауконитовыя кислоты О. Дебнера; это голубовато-фіолетовыя краски; образуются при послѣдовательномъ дѣйствіи пировиноградной кислоты и формалдегида на первичные ароматическіе амины (анилинъ, n-толуидинъ, n-фенетидинъ, β-нафтиламинъ) и при окисленіи получающагося въ результатѣ лейкосоединенія, напр.



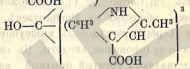
дигидрометилцинхониновая кислота.



гидроглауконитовая кислота.



при нагрѣваніи съ щелочами переходитъ въ глауконитовую кислоту.



Соли этихъ кислотъ представляютъ синефіолетовые протравные пигменты, которые непрочны относительно свѣта и подвергаются дѣйствію кислотъ подобно хинолиновымъ пигментамъ, въ особенности ціанинамъ и хинолиновой красной; поэтому какъ пигменты, эти соли не имѣютъ значенія. Болѣе интенсивные тоны, чѣмъ глауконитовая кислота изъ аналина, даютъ соотвѣтственныя красочныя кислоты изъ *n*-толуидина, *n*-фенетидина и β-нафимламина. Но въ отношеніи мыла и эти краски не прочны. Примѣненіе церіевой протравы даетъ болѣе постоянную синюю (Jahresber. ü. L. Ch. Techn. 1898, 616).

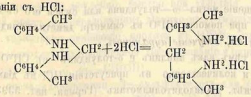
О полученіи монометиланилина изъ продукта конденсаціи анилина съ CH^2O при дѣйствіи Zn-пыли въ щелочной сфедѣ мы читаемъ въ патентѣ, выданномъ фирмѣ Гейги и К° (№ 75854), слѣдующее: 20 кил. анилина смѣшиваются съ 22 кил. 30%-ного сырого, содержащаго метиловый спиртъ формалдегида и 5 кил. ѣдкаго натра въ 40° Б., послѣ чего, по прошествіи короткаго времени, въ началѣ прозрачный растворъ начинаетъ вдругъ мутнѣть, разогрѣваться и раздѣляется на два слоя, при чемъ на днѣ собирается тяжелое масло. Теперь вся смѣсь тотчасъ вводится съ 30 кил. цинковой пыли и 200 л. воды въ автоклавъ, снабженный мѣшалкою, и, по прибавленіи 45 кил. ѣдкаго натра въ 40° Б., нагрѣвается до 70—90°, пока проба, послѣ отстаиванія цинковой пыли, не станетъ прозрачно растворяться. Образовавшійся монометиланилинъ отгоняется съ водянымъ паромъ и отдѣляется отъ оставшагося анилина извѣстнымъ образомъ.

Сульфаниловая кислота даетъ съ CH^2O метиленсульфаниловую кислоту (Шиффъ, Ber. 1892, 1736). Ортоамидобензиланилинъ и CH^2O даютъ по Бушу среди другихъ соединеній и *тетрагидрохиназолинъ* (J. f. pr. Ch. 53, 420).

§ 29. Формалдегидъ и толуидины, нафтиламины и ихъ производныя.

Ортотолуидинъ и паратолуидинъ въ своемъ отношеніи къ CH^2O во многомъ напоминаютъ анилинъ.

По Эбергардту и Вельтеру *o*-толуидинъ съ CH^2O образуетъ плавящійся при 52° метиленъ-ди-*o*-толилдіимидъ; ангидроформалдегидъ-толуидинъ $C^6H^4\langle{}^{CH^3(2)}_{N:CH^2(1)}$ образуетъ блестящіе листочки, плавящіеся при 100°; первое основаніе превращается въ діамидоди-*o*-толилметанъ при кипяченіи съ HCl:



Метилендипаратолилдіимидъ представляетъ листочки, плавящіеся около 86°; при кипяченіи съ HCl превращается въ діамидодитолилъметанъ.

Ангидропараформалдегидтолуидинъ состоитъ изъ двухъ модификацій, съ т. плавл. 125° и 209°.

Метиленди—*п*—толилдиимидъ имѣетъ сильно основныя свойства; при долгомъ кипяченіи со спиртомъ переходитъ въ ангидроосноваше. Для реакціи достаточно по Эбергардту и Вельтеру очень малаго количества КОН: присутствіе каліевой щелочи ослабляетъ конденсаціонную способность второго амиднаго водорода, такъ что для реакціи требуются 2 мол. амина.

Относительно дѣйствія формалдегида на ортодиметилтолуидинъ сдѣлалъ сообщеніе Александеръ въ Ber 25(1892),2408: въ надеждѣ, что CH^2O съ о—диметилтолуидиномъ въ присутствіи воды будетъ конденсироваться такъ же, какъ съ гомологичными пиридинами, т. е. безъ выдѣленія воды, авторъ сообщенія нагрѣвалъ основаніе съ CH^2O и водою въ запаянной трубкѣ. Даже при продолжительномъ нагрѣваніи съ CH^2O до высокой температуры не происходило конденсаціи. Въ присутствіи хлористаго цинка конденсація произошла по слѣдующей схемѣ:

$$2C^6H^4\begin{<}\begin{matrix}N(CH^3)^2\\CH^3\end{matrix}+HCHO=H^2O+C^6H^4\begin{<}\begin{matrix}N(CH^3)\,(CH^3)^2N\\CH^2.\ CH^2.\ CH^2\end{matrix}>C^6H^4$$

По патенту Беринтера (Герм. пат. № 105345), а также на основаніи работъ Прюдома (Bull. soc. chim. 23, 69), формалдегидъ можетъ служить для метилированія толуидиновъ въ присутствіи цинковой пыли и кислотъ.

Что же касается до полученія изъ толуидиновъ и формалдегида ангидрометилотолиловаго алкоголя, отсылаемъ къ описанному уже раньше (§ 28) способу фирмы Калле и К°.

О добываніи гомологовъ амидобензиланилина было уже указано тамъ.

О введеніи въ толуидины группы—CH^2O см. тамъ же.

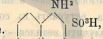
Ангидроформалдегидтолуидины имѣютъ всѣ свойства таковыхъ, указанные въ § 28.

Превращеніе метил—*о*—толуидина или смѣси его съ диметил—*о*—толуидиномъ при помощи CH^2O въ симметр. диметилдіамидо-ди-о-толилметанъ см. § 40, *получение аураминовъ*.

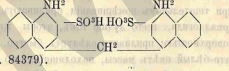
Между тѣмъ какъ анилинъ и *о*-толуидинъ съ CH^2O конденсируются гладко и количественно въ присутствіи HCl въ діамидодифенилметанъ, соотвѣтт. діамидодитолилметанъ (Герман. пат. 53937 и 55565), какъ извѣстно, до сихъ поръ не удалось тѣмъ же путемъ добыть діамидодинафтилметанъ: оба нафтиламина реагируютъ съ формалдегидомъ такъ, что 2 мол. основанія съ 1 мол. аллегида соединяются съ выдѣленіемъ 1 мол. воды и 1 мол. NH^3, метанный остатокъ всегда встаетъ въ орто-положеніе къ амидной группѣ:



Но оказывается, что α—нафталиминъ—β—моносульфокислота (получен. по Герман. пат. № 56563), въ которой ортомѣсто относительно амидогруппы занято группой—SO^3H, т. е.



, дастъ, при конденсаціи съ CH^2O легко и гладко $\alpha^1\alpha^1$—діамидо—$\alpha^2\alpha^2$—динафтилметанъ—$\beta^1\beta^1$—дисульфокислоту слѣдующаго строенія:



(Герм. пат. 84379).

Примѣръ: 45 кил. α—нафтиламинъ—β—сульфокислоты вы видѣ натріевой соли растворяютъ въ 1000 л. кипящей воды, прибавляютъ потомъ 7,5 кил. CH^2O (40% раствора) и тотчасъ же подкисляютъ соляной к. (30 кил. въ 22° Б.). Послѣ нѣсколькихъ минутъ начинаетъ выдѣляться діамидодинафтилметандисульфокислота и выдѣленіе оканчивается съ охлажденіемъ жидкости. Кислота отфильтровывается, промывается водою и сушится. Для полученія чистаго препарата, растворяютъ кислоту въ разбавленномъ растворѣ укусоснатріевой соли, фильтруютъ и осаждаютъ соляною кислотою. Кислота кристаллизуется въ слабо желтоватыхъ иглахъ съ 1 мол. кристаллизаціонной воды. Элемент. анализъ дастъ формулу $C^{21}H^{18}N^2S^2O^6+H^2O$. Ея соли безцвѣтны или слабожелтоваты, въ водѣ хорошо растворимы. Кислота на воздухѣ окрашивается медленно, быстро при дѣйствіи окислителей въ синеголубой цвѣтъ съ образованіемъ діамидо-нафт-гидроддисульфокислоты. Очень характерно отношеніе кислоты къ HNO^2: при дѣйствіи послѣдней происходитъ одновременное діазотированіе и окисленіе группы—CH^2—въ гидроль, т. е. въ—CH(OH).

1—7 оксиамидонафталин—3—сульфокислота или такъ назыв. γ—амидонафтолсульфокислота, состава



, при обработкѣ формалдегидомъ даетъ конденсаціонный продуктъ, который можетъ быть разсматриваемъ какъ метиленъ—γ—амидонафтосульфокислота (Герм. пат. 84379). Анализъ продукта соотвѣтствуетъ или формулѣ:

$C^{10}H^5(OH)(SO^3H)N:CH^2$, или $\begin{matrix}C^{10}H^5(OH)\ (SO^3H)NH\\ C^{10}H^5(OH)\ (SO^3H)NH\end{matrix}\!\!>CH^2$.

Вслѣдствіе значительной трудности добыть вещество въ чистомъ видѣ, вопросъ нельзя разрѣшить элементарнымъ путемъ. Нѣкоторыя свойства скорѣе говорятъ за II-ю формулу. Метиленъ—γ—кислота легко образуетъ нитрозосоединеніе и съ діазотѣлами, которыя происхолятъ не отъ парадіамина, вступаетъ въ сочетаніе съ образованіемъ красокъ. Лучшій способъ получить метилен—γ—кислоту слѣдующій: растворъ 26,1 ч. γ—амидонафтолсульфокислаго натра въ 70 ч. воды смѣшиваютъ съ теорет. количествомъ соляной к. для выдѣленія свободной γ—кислоты. Прибавляютъ 150 ч. воды, смѣсь нагрѣваютъ открытымъ паромъ до 50—60° и при тщательномъ помѣшиваніи приливаютъ 12 ч. 41%-наго раствора формальдегида, всего лучше такъ, чтобы жидкости смѣшивались подъ поверхностью; приливать слѣдуетъ быстро.

Сѣровато-бѣлый цвѣтъ массы, находящейся во взвѣшенномъ состояніи, переходитъ въ коричнево-красный. Образованіе γ—метиленъ кислоты оканчивается въ нѣсколько минутъ. [Въ окончаніи реакціи убѣждаются слѣдующей пробой: къ прореагировавшей смѣси прилиливаютъ соляной к. и немного нитрита ($NaNO^2$), потомъ содоваго раствора; если получается слабо-желтоватый цвѣтъ, признакъ, что реакція окончилась; если же получается фіолетовое окрашиваніе, это указываетъ на присутствіе неизмѣнившейся γ—кислоты]. Затѣмъ охлаждаютъ смѣсь прибавленіемъ воды до обыкновенной температуры, усредняютъ содой и получаютъ растворъ натріевой соли метилен—γ—кислоты, годный къ употребленію для сочетанія съ діазо-растворами. Свободная же кислота, взболтанная съ водою, имѣетъ склонность къ образованію желе и только прибавленіемъ поваренной соли можетъ быть приведена въ фильтруемое состояніе [1]).

Въ Ber. 40 (1907) 859 напечатано сообщеніе Бухерера и Зейде: „объ отношеніи арилированныхъ нафтиламиновъ къ CH^2O и азотистой кислотѣ".

Если прибавить къ горячему спиртовому раствору арилзамѣщеннаго нафтиламина, въ присутствіи небольшого количества концентр. HCl, формальдегидъ, то происходитъ при внезапномъ нагрѣваніи конденсація, которая различно протекаетъ смотря по природѣ взятаго для реакціи арилированнаго нафтиламина. Изъ арилированныхъ β—нафтиламиновъ, которые въ арильномъ ядрѣ, а именно въ п—положеніи къ имидной группѣ замѣщены,—происходятъ дигидро-нафтакридиновыя производныя; напр. изъ п—толил—β—нафтиламина получается 2¹—метил—9—10—дигидрофенонафтакридинъ $C^{10}H^5<\begin{matrix}NH\\CH\end{matrix}>C^6H^3.CH^3$, тождественный съ продуктомъ, полученнымъ раньше Ульманномъ [Ber. 33 (1900), 905].

Вслѣдствіе реакціонной краткости (смотри по способу прибавленія формальдегида—конденсація оканчивается въ 8—10 минутъ) и вслѣдствіе болѣе низкой температуры, получаются исключительно эти гидропродукты, и только незначительныя ихъ количества окисляются во время реакціи въ соотвѣтственныя акридиновыя тѣла.

Напротивъ, если дѣйствовать формальдегидомъ на арил—β—нафтиламины съ свободнымъ п—мѣстомъ въ арильномъ ядрѣ, напримъ. $C^{10}H^7NH.C^6H^5+CH^2O$, или на арил—2—нафтиламины, такъ образомъ-даже на п—толил—2—нафтиламинъ, то при соотвѣтственно одинаковыхъ реакціонныхъ условіяхъ происходятъ совершенно другіе конденсаціонные продукты. Хотя они и не получены въ кристаллическомъ видѣ, вслѣдствіе неудовлетворительной кристаллизаціонной ихъ способности, однако анализъ, а также ихъ свойства говорятъ за основной ихъ характеръ и за принадлежность къ динафтилметановымъ производнымъ.

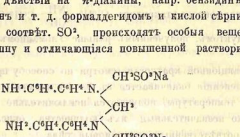
Объ акридиновыхъ краскахъ см. § 40.

Въ Герм. пат. № 179020, выданн. красочнымъ заводамъ бывш. Ф. Байера и К°, излагается способъ добыванія окрашенныхъ конденсаціонныхъ продуктовъ нафталиноваго ряда, состоящій въ томъ, что дѣйствуютъ на 1—3 нафтиламин—, соотв. 1—3 нафтолсульфокислоты или производныя этихъ кислотъ формальдегидомъ, при чемъ дѣйствіе на нафтоловыя производныя предпринимается въ щелочной, а на нафтиламиновыя—въ кислой средѣ. Судя по способу, получаются новые окрашенные продукты, которые или суть сами краски, или могутъ быть употреблены для приготовленія красокъ. Реакція—вѣроятно—протекаетъ такимъ образомъ, что прежде всего 1 мол. CH^2O соединяется съ 2 мол. соотвѣтственнаго нафталиноваго производнаго въ промежуточный продуктъ, который потомъ дальнѣйшимъ дѣйствіемъ CH^2O переводятся въ краску. Окраска новыхъ тѣлъ варируетъ отъ желтаго, коричневаго, оранжеваго, краснаго до фіолетоваго.

[1]) Heuman. II т. 2 ч. 480 стр.

§ 30. Конденсація бензидина, толидина, соотв. діанизидина съ формальдегидомъ

При дѣйствіи на *п*-діамины, напр. бензидинъ, толидинъ, азокситолуидинъ и т. д. формальдегидомъ и кислой сѣрнистонатріевой солью ($NaHSO^3$), соотвѣт. SO^2, происходитъ особыя вещества, содержащія сульфогруппу и отличающіяся повышенной растворимостью въ водѣ, напр.:

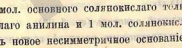


Но особенно важна ихъ діазотирующая способность, вслѣдствіе чего они годятся для полученія азокрасокъ, которыя хотя принадлежатъ только къ моноазокраскамъ, однако владѣютъ свойствомъ прямо красить хлопчатую бумагу. А также для шерсти онѣ пригодны лучше обыкновенныхъ бензидиновыхъ красокъ. Что касается до приписываемой имъ формулы М. Прюдомомъ, получившимъ ихъ, на основаніи позднѣйшихъ изслѣдованій, она подлежитъ еще вопросу. (М. Прюдомъ. Pli cacheté № 1004, $^{24}/_{11}$ 1897, положенный въ Мюльгаузен. промышленномъ обществѣ. Zeitsch. f. angew. Ch. 1906, 435).

Конденсація CH^2O съ толидиномъ, бензидиномъ и пр. составляетъ содержаніе патентовъ, выданн. въ Германіи за №№ 66737, 96104, 72431, 74642 (73123). Полученіе метиналъ-толидина, бензидина и т. д. Нагрѣваютъ на водяной банѣ смѣсь 21,2 толидина, 24,8 хлористоводородн. толидина, 10 ч. 96%-наго алкоголя и 7,5 ч. формальдегиднаго раствора (40%). Массу оставляютъ на 12 часовъ, потомъ ее нагрѣваютъ продолженіе 12 часовъ до 100° и выше. Для полученія метиналъ-бензидина берутъ 18,4 кил. бензидина и 22 кил. основн. солянокислаго бензидина, прибавляютъ такое количество алкоголя (C^2H^6O), чтобы произошло густое тѣсто, и потомъ прибавляютъ 7,5 кил. 40%-наго формальдегиднаго раствора. Массу оставляютъ стоять впродолженіе 12 часовъ, при чемъ она твердѣетъ и окрашивается въ свѣтло-желтый цвѣтъ; по прошествіи этого времени, нагрѣваютъ ее впродолженіе 12 часовъ до 100° и выше. Силавъ представляетъ смолистую, зеленовато-желтую массу, которая по охлажденіи становится твердой и хрупкой. Затѣмъ продуктъ реакціи обрабатываютъ больше чѣмъ теоретич. количествомъ разбавленной горячей H^2SO^4; новое основаніе переходитъ вполнѣ въ растворъ, между тѣмъ какъ бензидинъ, не вступившій въ реакцію, даетъ трудно растворимую сѣрнокислую соль; ее отдѣляютъ филатраціей Изъ сѣрнокислаго раствора основаніе осаждается щелочами въ видѣ свѣтло-зеленаго хлопчатаго осадка. Новое основаніе плавится между 84—100° Ц. Его сѣрнокислая соль хорошо растворима въ водѣ. Дѣйствуя на солянокислый растворъ нитритомъ, приготовляютъ трудно растворимое въ водѣ діазосоединеніе, которое съ нафтиламинсульфокислотами образуетъ субстантивные хлопчато-бумажные пигменты.

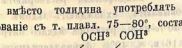
Для конденсаціи діанизидина съ CH^2O берутъ 24,4 кил. діанизидина и 28 кил. основн. солянокислаго діанизидина и столько спирта (C^2H^6O), чтобы произошло густое тѣсто; затѣмъ прибавляютъ 7,5 кил. 40% формальдегиднаго раствора. Въ остальномъ поступаютъ такъ, какъ это указано при толидинѣ и бензидинѣ. Новое основаніе плавится между 75—90° Ц. Солянокислая и сѣрнокислая соль его легко растворима въ водѣ.

Конденсируя такъ, чтобы на 1 мол. толидина и 1 мол. CH^2O, вмѣсто 1 мол. основного солянокислаго толидина, приходилась 1 мол. солянокислаго анилина и 1 мол. солянокислаго орто-амидофенола, приготовляютъ новое несимметричное основаніе состава:



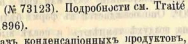
Плавящееся при 50—55° Ц.

Если вмѣсто толидина употреблять діанизидинъ, то мы получимъ основаніе съ т. плавл. 75—80°, состава:



Сочетаніе діазотированныхъ новыхъ основаній съ нафтиламинсульфокислотами, нафтолсульфокислотами и окси-корбоновыми к. даетъ пигменты (№ 73123). Подробности см. Traité des matières colorants. par Lefèvre (1896).

Составъ конденсаціонныхъ продуктовъ, полученныхъ изъ одного толидина или бензидина, выражается по пат. слѣдующими формулами:



Кромѣ этихъ литературныхъ данныхъ о конденсаціи бензидина съ CH^2O, имѣется еще одно указаніе, а именно въ Ber. 11,831 на основаніе Шиффа.

§ 31. Формальдегидъ и амидофенолы.

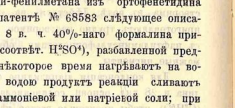
О полученіи діэтоксидіамидоди-фенилметана изъ ортофенетидина и CH^2O находимъ мы въ герман. патентѣ № 68583 слѣдующее описаніе: къ 27,4 в. ч. о-фенетидина и 8 в. ч. 40%-наго формалина прибавляютъ 25 в. ч. концентр. HCl (соотвѣт. H^2SO^4), разбавленной предварительно до 100 в. ч. водою, и нѣкоторое время нагрѣваютъ на водяной банѣ; потомъ разбавленный водою продуктъ реакціи сливаютъ въ разбавленный растворъ уксуснокислаго аммонія или натріевой соли; при охлажденіи льдомъ выдѣляется густое масло, (діамидо-діэтоксидифенилметанъ), которое достаточно легко растворимо въ алкоголѣ, эфирѣ, бензолѣ и при предолжительномъ стояніи твердѣетъ. Прибавл. къ герм. пат. 53937).

Орто-анизидинъ, $C^6H^4\begin{cases}NH^2\ (1)\\OCH^3\ (2)\end{cases}$ съ CH^2O въ кисломъ растворѣ даетъ ангидрометокси-*п*-амидобензиловый алкоголь (ср. § 28).

Пара-амидофенолъ въ солянокисломъ растворѣ конденсируется съ CH^2O въ аморфный ангидроамидо-алкоголь (ср. § 28).

Нѣсколько иначе идетъ его конденсаціи въ щелочной средѣ (герм. пат. 68707): 21 вѣс. ч. *п*—амидофенола растворяютъ въ 1000 ч. воды. Растворъ отфильтровываютъ, охлаждаютъ льдомъ до 5—10° и смѣшиваютъ съ 40 в. ч. 30%-наго раствора ѣдкаго натра. Потомъ при помѣшиваніи вливаютъ 16 в. ч. 40% формалдегиднаго раствора и оставляютъ столтъ впродолженіе 1—2 часовъ, при чемъ образуется легко растворимая въ водѣ натріевая соль метилен-*п*-амидофенола. Изъ водяного раствора свободное метиленовое соединеніе выдѣляется въ нерастворимомъ видѣ при пропусканіи CO^2 или еще проще при внесеніи въ растворъ Na^2CO^3. Оно осаждается въ формѣ бѣлыхъ хлопьевъ, которые при стояніи на воздухѣ темнѣютъ и послѣ высушиванія вслѣдствіе полимеризаціи становятся нерастворимыми въ растворѣ кислой сѣрнистонатріевой соли ($NaHSO^3$).—Для переведенія непостоянаго метиленоваго соединенія въ постоянное, хорошо кристаллизующееся бисульфитное соединеніе, сейчас добытый метилен *п*-амидофенолъ тщательно промывается водою и еще влажный истирается вмѣстѣ съ 50 ч. 40%-наго натріеваго или каліеваго бисульфитнаго раствора при

обыкновенной температурѣ, потомъ нагрѣвается на водяной банѣ до растворенія, и профильтрованный растворъ въ заключеніе упаривается до кристаллизаціи. При охлажденіи растворъ затвердѣваетъ въ кристаллическую кашку; кристаллы отпрессовываются и высушиваются. Маточный растворъ при дальнѣйшемъ упариваніи выдѣляетъ снова кристаллы соединенія. Натріевое бисульфитное соединеніе метилень—*п*—амидофенола образуетъ мелкіе, бѣлые (или слегка желтоватые) листочки, въ водѣ растворимые очень легко, въ спиртѣ нѣсколько труднѣе. Растворы этихъ соединеній очень постоянны и въ щелочной средѣ употребляются въ качествѣ проявителя „Еврекина", вѣроятно, состава:

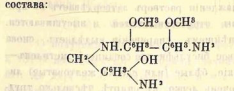


или $C^6H^3(OH)NHCH^2SO^3Na$ (1) (4)

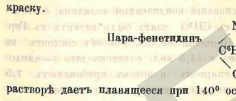
Если въ вышеприведенномъ примѣрѣ, вмѣсто *п*—амидофенола, примѣнить *п*-амидо-о-крезолъ то происходитъ метиленъ-*п*-амидо—*о*—крезолъ и его бисульфитное соединеніе, которое по свойствамъ очень похоже на *п*-амидофенольное производное и должно найти примѣненіе въ фотографической практикѣ.

На способъ добыванія основаній конденсаціей толидина, соотвѣт. діанизидина и *о*—амидофенола съ CH^2O взятъ былъ патентъ въ Германіи подъ № 74642 (Durand, Huguenin et C°). Способъ состоитъ въ слѣдующемъ: 21,2 кил. толидина и 14,5 кил. солянокислаго *о*—амидофенола затираютъ въ тѣсто со спиртомъ и потомъ прибавляютъ 7,5 кил. 40%-наго формалина. Тотчасъ начинается реакція съ значительнымъ выдѣленіемъ тепла; масса густѣетъ и становится коричнево-красной. Послѣ многочасового нагрѣванія на водяной банѣ реакція приходитъ къ концу, и почти весь толидинъ и о—амидофенолъ расходуются на образованіе новаго основанія. Для удаленія незначительнаго количества толидина, не вступившаго въ реакцію, сплавъ обрабатываютъ разбавленною горячею сѣрною кислотою, при чемъ большая часть его переходитъ въ растворъ, между тѣмъ какъ трудно растворимый сѣрнокислый толидинъ отдѣляется фильтраціей. Послѣ много часового стоянія сѣрнокислаго раствора на днѣ сосуда выдѣляется нѣкоторое количество черной смолы. Растворъ сливается, и новое тѣло осаждается прибавленіемъ амміака въ видѣ свѣтло-желто-коричневыхъ хлопьевъ

Если въ названномъ примѣрѣ, вмѣсто 21,2 кил. толидина, употребить 24,4 кил. діанизидина, то получается основаніе слѣдующаго состава:



Оно представляетъ чернокоричневую смолистую массу, трудно растворимую въ алкоголѣ, нерастворимую въ эфирѣ и бензолѣ, его солянокислая и сѣрнокислая соль растворима въ водѣ; кислые водные растворы солей отличаются сильно зеленой флюоресценціей. Основаніе начинаетъ плавиться при 75° Ц. и при температурѣ кипѣнія водяной ванны представляетъ тягучую смолу; выше 100° пѣнится и разлагается. Холодный кислый растворъ, при обработкѣ $NaNO^2$, выдѣляетъ тетрасоединеніе, въ видѣ коричнево-желтыхъ хлопьевъ; оно образуетъ напр. съ нафтіоновою кислотою красный субстантивный хлопчато-бумажный пигментъ. Израсходованное для діазотированія количество нитрита соотвѣтствуетъ приблизит. двумъ амидными группамъ принятой формулы. Растворимое въ водѣ тетра-діазосоединеніе образуетъ съ α-нафтолъ-α-сульфокислотою синюю субстантивную хлопчатобумажную краску.

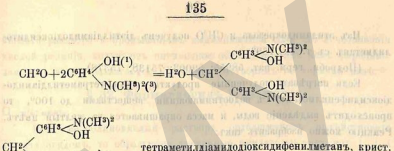


растворъ даетъ плавящееся при 140° основаніе, кристаллизующееся въ перламутровыхъ листочкахъ; образуетъ съ нею двѣ хлористоводородныхъ соли; очень постоянныя.

Въ качествѣ салициловой соли примѣняется, какъ анестезирующее средство.

Съ мета-амидофенолами CH^2O образуетъ производныя дифенилметана; желтыя кристаллическія тѣла (Велау, Вег. 1894, 1894).

При дѣйствіи формалдегидомъ на замѣщенные *m*—амидофенолы, въ присутствіи минеральной кислоты, образуются производныя дифенилметана (герм. пат. № 5528, выдан. фирмѣ Леонардтъ и К°), напр.:



тетраметилдіамидодіоксидифенилметанъ, кристл. тѣло съ т. п. 178° (J. pr. Ch. 54,217)

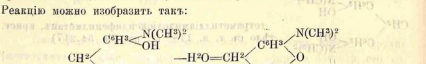
Тетраэтилдіамидодіоксидифенилметанъ съ т. п. 168°. Вотъ какъ напр. приготовляется діамидодіоксидитолилметанъ съ т. плав. 225° изъ амидокрезола и CH^2O: 12 кил. *m*—амидокрезола растворяютъ въ 12 л. соляной к. (30%) и 200 л. воды; полученный растворъ смѣшиваютъ съ 3,8 кил. 40%-наго формалдегида; послѣ продолжительнаго стоянія на холоду исчезаетъ запахъ формалдегида. Нагрѣваютъ растворъ до 60° и осаждаютъ водою посторонніе вещества, находящіяся въ растворѣ; отфильтровываютъ; изъ фильтрата осаждаютъ діамидодіоксидитолилметанъ (герм. пат. 75373).

Для полученія конденсаціоннаго продукта изъ диметил-*m*-амидокрезола и формалдегида поступаютъ слѣдующимъ образомъ: растворяютъ 30 кил. диметил-*m*-амидокрезола въ 300 л. воды и смѣшиваютъ съ 24 кил. натріеваго щелока (NaOH) въ 40° Б., къ раствору приливаютъ 7,6 кил. 40%-наго формалдегида. Растворъ нагрѣваютъ до кипѣнія, пока не исчезнетъ запахъ формалдегида, фильтруютъ и усредняютъ растворъ уксусною кислотою, при чемъ осаждается продуктъ конденсаціи въ видѣ бѣлаго осадка. Если 10 кил. этого конденсаціоннаго продукта прокипятить съ 19 кил. солянокислаго нитрозодиметиланилина и 50 л. спирта въ сосудѣ съ обратнымъ холодильникомъ до исчезновенія нитрозосоединенія, потомъ разбавить 500 л. воды, осадить прибавленіемъ уксуснонатріевой соли примѣси, отфильтровать и фильтратъ обработать хлористымъ цинкомъ и солью, то выдѣлится краска сначала въ видѣ мягкой массы, а потомъ она постепенно затвердѣваетъ. Полученная такъ. образомъ краска въ отношеніи воды, концентрир. HCl и H^2SO^4, NaOH, а также своими красящими свойствами совпадаетъ съ краской, соотвѣтст. патенту № 62367. Слѣдоват. реакція съ нитрозодиметиланилиномъ протекаетъ такъ, что отъ конденсаціоннаго продукта снова отщепляется CH^2O.

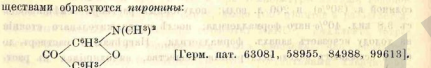
Изъ этиламидокрезола и CH^2O полученъ діэтилдіамидодіоксидитолилметанъ съ т. пл. 169°.

(Подробн. герм. пат. 58955; 59003; 75138; 75378).

Если нагрѣвать полученные продукты, напр. тетраметилдіамидодіоксидифенилметанъ, съ водоотнимающими веществами до 100°, то происходитъ выдѣленіе воды, и масса окрашивается въ желтый цвѣтъ. Реакцію можно изобразить такъ:



При дальнѣйшей обработкѣ этихъ соединеній окисляющими веществами образуются *пиронины*:



Полученіе пирониновъ см. § 40.

Изъ β—амидоализарина, $C^6H^4<^{CO}_{CO}>C^6H(OH)^2\ NH^2$ при конденсаціи съ CH^2O образуется *голубой пигментъ*:

(Герм. пат. № 68649, прибавл. къ № 62703).

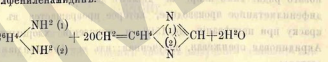
Для полученія его приготовляютъ смѣсь изъ 1 ч. β—амидоализарина, 5 ч. спирта (95%), 1 ч. формалина и къ смѣси мало-по-малу въ продолженіи часа при 100° приливаютъ 7 част. концентр. H^2SO^4 (для конденсаціи можно употреблять HCl и безводную щавелевую кислоту). Затѣмъ массу разбавляютъ небольшимъ количествомъ воды и кипятятъ, при чемъ пигментъ переходитъ въ растворъ въ видѣ сѣрнокислой соли, жидкость фильтруютъ и разбавляютъ большимъ количествомъ воды. По прошествіи нѣкотораго времени, выдѣляется изъ жидкости краска въ видѣ коричневыхъ хлопьевъ. Послѣдніе нѣкоторое время кипятятся съ достаточно концентрированною ѣдкою щелочью, при чемъ въ растворъ переходитъ непрореагировавшій β—амидоализаринъ и немного голубой краски. Фильтруютъ и обрабатываютъ натріевую соль пигмента, остающуюся на фильтрѣ, нѣсколько разъ горячею водою. При охлажденіи изъ фильтрата выдѣляется снова растворенная соль краски; ее отфильтровываютъ. Повторнымъ осажденіемъ изъ разбавленнаго сѣрнокислаго раствора и промываніемъ выдѣлившейся соли до исчезновенія кислой реакціи, получаютъ пигментное основаніе, такъ какъ сѣрнокислая соль водою разлагается. Пигментъ растворимъ въ горячей водѣ.

§ 32. Формалдегидъ и діамины.

О—діамины.

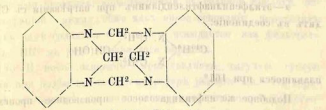
Если на солянокислый растворъ ортодіаминовъ подѣйствовать формалдегидомъ, то образуются третичные имидазолы; такъ изъ 1. 3. 4 толуилендіамина получается вещество, кипящее при 279°: метилметенилтолуиламидинъ [O. Fischer und Wreszinski. Ber. 25, (1892) 2711].

Изъ о—фенилендіамина образуется плавящееся при 33° тѣло, метилметенилфенилендиамидинъ:



Полученъ такой же продуктъ изъ ортонафтилендіамина (см. Kühling. Stickstoffhaltige Orthocondensationsprodücte, стр. 177—210).

Въ нейтральномъ растворѣ образуются основанія изъ 2 мол. діамина и 4 мол. CH^2O, при чемъ выдѣляются 4 мол. H^2O. Такъ происходитъ изъ *о*—фенилендіамина тѣло: $C^{16}H^{16}N^4$, плавящееся при 144° въ видѣ табличекъ; при осторожномъ нагрѣваніи оно сублимируется. Составъ его:



хлористоводородная соль его $C^{16}H^{16}N^4$. 2HCl, бѣлыя иглы. Хлороплатинатъ плавится при 240°. Это основаніе принадлежитъ къ такъ назыв. основаніямъ Шиффа [O. Fischer, Ber. 32 (1899), 245].

1.3.4—толуилендіаминъ образуетъ $C^{18}H^{20}N^4$, бѣлые листочки съ т. пл. 222°.

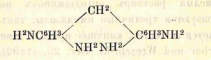
О—нафтилендіаминъ + $4CH^2O$ образуетъ $C^{24}H^{20}N^4$, кристаллиз. въ кубахъ изъ алкоголя; точ. пл. 165° (O Fischer. Ber. 1894, 2777).

Аналогичное основаніе получено Вишофомъ изъ формалдегида и

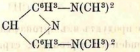
этилендіамина и ему также слѣдуетъ приписать соотвѣтственную формулу. [Bischoff, Ber. 31 (1898) 3254].

M—діамины.

Конденсируя CH^2O съ замѣщенными аромат. метадіаминами, получаютъ замѣщенныя тетрамидотѣла дифенилметаннаго ряда общей формулы:



При отщепленіи NH^3 и окисленіи, образуются пигменты акридинового ряда. Такъ напр. *m*—діаминъ даетъ уже на холоду съ CH^2O дифенилметанное производное, которое превращается въ акридиновую краску при нагрѣваніи до 150° и окисленіи хлорнымъ желѣзомъ. Акридиновая оранжевая, полученная изъ *m*—фенилендіамина, имѣетъ составъ:

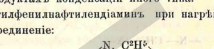


Реакція образованія акридиновыхъ красокъ безъ сомнѣнія имѣетъ нѣкоторое сходство съ тою, по которой получаются пиронины.

Объ акридиновыхъ краскахъ см. дальше § 40.

О продуктахъ конденсаціи иного типа:

α—этилфенилнафтилендіаминъ при нагрѣваніи съ CH^2O переходитъ въ соединеніе:

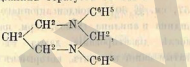


плавящееся при 161°.

Подобное же нафтимидазоловое производное происходитъ также изъ хлорала и муравьиной к. при ихъ конденсаціи съ основаніемъ.

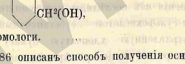
n-толилнафтимидазолъ полученъ изъ *n*-толилнафтилендіамина и CH^2O, состава: $C^{18}H^{16}N^2$, съ точ. пл. 200°; этил-*n*-толилдигидронафтилимидазолъ приготовленъ изъ симм. этил-*n*-толил-α-нафтилендіамина при конденсаціи его съ CH^2O, состава: $C^{20}H^{20}N^2$, съ т. пл. 178°. Бензилтолилдигидронафтимидазолъ изъ CH^2O и бензилтолилнафтилендіамина, съ т. плавл. 125° (Фишеръ).

Дифенилтриметилендіаминъ образуетъ съ CH^2O



между тѣмъ какъ *n*—дитолилтриметилендіаминъ по Бишофу не реагируетъ (Шольцъ).

Изъ 1 мол. *m*—діамина и 1 мол. CH^2O въ водномъ растворѣ образуются діамидобензиловый алкоголь, состава:



также образуются и его гомологи.

Въ герм. пат. № 74386 описанъ способъ полученія основаній конденсаціей толидина, соотвѣт. діанизидина и *m*—или *n*—фенилендіамина съ формальдегидомъ. Примѣръ: 24,4 кил. діанизидина 14,4 кил. основного солянокислаго *m*—фенилендіамина замѣшиваются въ густое тѣсто съ 10 кил. алкоголя, и къ смѣси прибавляютъ 7,5 кил. 40%-наго формалдегиднаго раствора. Тотчасъ наступаетъ реакція съ самонагрѣваніемъ реакціонной массы; послѣ многочасового нагрѣванія на водяной банѣ реакція доводится до конца.

Продуктъ реакціи обрабатываютъ горячею разбавленною соляною кислотою; побочный продуктъ, нерастворимый въ соляной кислотѣ, отдѣляютъ фильтраціей, между тѣмъ какъ новое основаніе переходитъ въ растворъ въ видѣ солянокислой соли и осаждается изъ фильтрата прибавленіемъ NH^3 въ видѣ коричневаго порошка.

Выше 130° Ц. новое основаніе представляетъ тягучую густую массу, которая при болѣе высокой температурѣ разлагается. Въ горячемъ алкоголѣ и бензолѣ она мало растворима, въ эфирѣ нерастворима. Солянокислая и сѣрнокислая соли легко растворимы въ водѣ.

Употребляемое для діазотированія количество азотистонатріевой соли ($NaNO^2$) соотвѣтствуетъ приблизительно двумъ амидными группамъ упомянутой формулы. Растворимое въ водѣ діазосоединеніе образуетъ съ α—нафтолъ—α—сульфокислотою субстантивную хлопчатобумажную краску, которая окрашиваетъ хлопчатую бумагу въ чистый зеленовато-синій цвѣтъ; краска въ концентр. кислотѣ растворяется съ зеленовато-синимъ цвѣтомъ. Этимъ и отличается полученное вновь основаніе отъ

конденсаціоннаго продукта изъ формальдегида и діанизидина [герм. пат. № 66737, см. §§ 30] и конденсаціоннаго продукта изъ формальдегида, діанизидина и анилина (допол. герм. пат. № 72431]: оба послѣднія тѣла послѣ діазотированія даютъ съ *γ*-нафтол-*α*-сульфокислотою красноватый синій пигментъ, который въ концентриров. сѣрной к. растворяется съ сѣровато-синимъ цвѣтомъ.

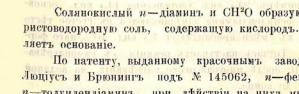
Вмѣсто 24,4 кил. діанизидина можно взять 21,2 кил. толидина. Новое основаніе послѣ діазотированія при сочетаніи съ нафтіоновою кислотою образуетъ красный субстантивный хлопчатобумажный пигментъ.

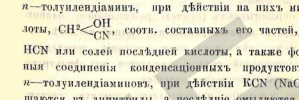
Основной солянокислый *m*—фенилендіаминъ можно замѣнить равнымъ количествомъ основного солянокислаго *n*—фенилендіамина. Діазосоединеніе изъ послѣдняго полученнаго основанія образуютъ съ *γ*-нафтола-*α*-сульфокислотою субстантивный пигментъ, окрашивающій непротравленную хлопчатую бумагу въ синевато-фіолетовый цвѣтъ; растворъ въ концентр. сѣрной кислотѣ сѣроватосиній.

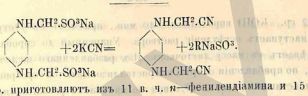
П—*діамины*

Солянокислый *n*—діаминъ и CH^2O образуютъ желеобразную хлористоводородную соль, содержащую кислородъ. Ѣдкая щелочь выдѣляетъ основаніе.

По патенту, выданному красочнымъ заводамъ бывш. Мейстеръ Люціусъ и Брюнингъ подъ № 145062, *n*—фенилендіаминъ соотвѣт. *n*—толилендіаминъ, при дѣйствіи на нихъ нитрила гликоловой кислоты, $CH^2<^{OH}_{CN}$, соотв. составныхъ его частей, т. е. формальдегида и HCN или солей послѣдней кислоты, а также формальдегидъ-бисульфитныя соединенія конденсаціонныхъ продуктовъ *n*—фенилен. соотвѣт. *n*—толилендіаминовъ, при дѣйствіи KCN (NaCN) на нихъ, превращаются въ динитрилы, а послѣдніе омыляются и переходятъ или въ соотвѣт. діамидодіаэтамиды, или дитлицины, напр.:







Напр. приготовляютъ изъ 11 в. ч. *n*—фенилендіамина и 15 в. ч. 40%-наго формальдегида конденсаціонный продуктъ; приливаютъ 60 в. ч. 35—40%-наго техническаго раствора $NaHSO^3$; при незначительномъ нагрѣваніи, ангидро-формальдегидное соединеніе растворяется въ бисульфитѣ, прибавляется насыщенный растворъ изъ 14 в. ч. KCN (96%), и смѣсь нагрѣвается нѣкоторое время на водяной банѣ. Выдѣляется въ кристаллич. видѣ динитрилъ, и кипяченіемъ онъ превращается въ *n*—дилицинъ (кипятить лучше всего съ водянымъ растворомъ $NaOH$,KOH),а при обработкѣ холодной концентриров. H^2SO^4 въ діацетамидъ.

Точка плавл. фенилень-*n*-динитрила 170—171°
„ „ толуилен-*n* „ 100—103°

Добытые дитлицины находятъ примѣненіе въ качествѣ исходныхъ матеріаловъ для добыванія пигментовъ и въ фотографіи, какъ проявители.

Въ Bc. 40 (1907), 204 напечат. статьи Фреунда и Вирзинга „Къ знанію ди-*n*-диметиламидо-индиго"; работа сводится къ полученію нитрила-*n*-диметиламидофенилглицина $(CH^3)^2N.C^6H^4.CH^2.CN$ и превращенію послѣдняго въ глицинъ, а замѣнъ въ ди-*n*-диметиламидоиндиго.

(I) (II)

9 гр. *n*-диметилфенилендіамина, растворенныхъ въ 50 куб. с. алкоголи, нагрѣваютъ съ вычисленнымъ количествомъ HCN (16,5 куб. с. HCN съ 11% содержаніемъ послѣдней) и формальдегидомъ (5,5 куб. с. 37%-наго содержанія) въ сосудѣ подъ давленіемъ впродолженіе 2 часовъ до 100°. При охлажденіи выдѣляется нитрилъ въ коричнево-окрашенныхъ кристаллахъ, которые, очищенные перекристаллизованіемъ, представляютъ собою безцвѣтныя иглы съ т. плавл. 80—81°. Легко растворимы въ спиртѣ, эфирѣ и большинствѣ органическихъ растворителей, нерастворимы въ водѣ.

n—диметиламидо-фенилглицинъ, $CH^3>N.C^6H^4.CH^2.CO^2H$.
CH^3

10 гр. чистаго нитрила кипятятъ съ молекул. количествомъ водянаго каліеваго щелока (21.2 куб. с. щелока, содержащаго въ 1 куб. с.

0,1512 гр. KOH) впродолженіе 40 мин., при чемъ съ улетучиваніемъ NH^3 наступаетъ освѣтленіе раствора. Упаренный до сиропа, онъ затвердѣваетъ въ массу листочковъ. Изъ разбавленнаго щелочного раствора, по прибавленіи спирта, выкристаллизовываются серебристо-блестящія пластинки. Около 280° вещество начинаетъ разлагаться, при 308° вполнѣ плавится.

ди—*n*—диметиламидоиндиго.

5 ч. натріеваго амида въ никкелевомъ тиглѣ плавятъ, удаляютъ горѣлку и въ расплавленную массу вводятъ 3 ч. сухой каліевой соли *n*—диметиламидо-фенилглицина.

Потомъ нѣсколько минутъ перемѣшиваютъ и, послѣ полнаго охлажденія, обработываютъ продуктъ водою. Тотчасъ полученный растворъ отфильтровываютъ, продуваютъ воздухъ чрезъ фильтратъ, при чемъ новое тѣло выдѣляется въ зеленыхъ хлопьяхъ. Выходы незначительны, но продуктъ очень чистъ, такъ что онъ прямо можетъ быть взятъ для анализа. Продуктъ не имѣетъ точки плавленія и даже въ вакуумѣ не сублимируется. Въ спиртѣ растворимъ съ трудомъ съ грязнокоричневозеленымъ цвѣтомъ. Нѣсколько лучше вещество растворимо въ амиловомъ спиртѣ и толуолѣ. Довольно хорошо растворимъ въ $CHCl^3$, $CH^3.CO.CH^3$, C^6H^6, $C^6H^5N^{02}$ и $CH^3.COOH$ съ зеленымъ цвѣтомъ. Въ разбавленныхъ кислотахъ и въ конц. H^2SO^4 растворяется съ голубымъ цвѣтомъ. Уксусный растворъ окрашиваетъ шерсть въ свѣтлозеленый цвѣтъ; изъ солянокислой или сѣрнокислой ванны пигментъ не выбирается волокномъ. Гидросѣрнистый натрій легко возстановляетъ пигментъ; возстановленный пигментъ послѣ окисленія производитъ на шерсти зеленое окрашиваніе.

ЗАКЛЮЧЕНІЕ.

Сдѣлаемъ теперь обзоръ всѣхъ конденсаціонныхъ продуктовъ, которые получаются при дѣйствіи CH^2O на ароматическіе амины.

При дѣйствіи CH^2O на послѣдніе образуются слѣдующія тѣла (смотря по условіямъ):

1. Метиленовыя производныя: ангидроформалдегидъ-анилины.
2. Дифенилметановыя производныя.
3. Соединенія діпмиднаго типа $CH^2\begin{cases}NH.C^6H^5\\NH.C^6H^5\end{cases}$
4. Ангидро-амидо-алкоголи.
5. Амидобензиланилинъ и его гомологи.

6. Кислородосодержащія основанія изъ 2 мол. анилина и 3 мол. CH^2O.
7. Въ нѣкоторыхъ частныхъ случаяхъ другіе продукты (основанія Шиффа).
8. Въ присутствіи KCN (NaCN и т. д.), нитрилы.
9. Въ присутствіи $NaHSO^3$—ω—сульфоновыя кислоты ароматическихъ аминовъ.

§ 33. Добываніе ароматическихъ феноловъ,

съ находящейся въ ядрѣ группой $—CH^2.N\begin{cases}R\\R\end{cases}$, гдѣ R=алкилу: CH^3, C^2H^5 и т. д. [герм. пат. 89979, 92309].

Въ пат. 89979 сообщается, что фенолы, нафтолы съ формалдегидомъ и диметиламиномъ, $NH(CH^3)^2$ [соотвѣт. гомологичными или аналогич. основаніями] реагируютъ такимъ образомъ, что 1 мол. воды выдѣляется и вмѣсто водороднаго атома гидроксильной группы встаетъ группа: $—CH^2—N\begin{cases}R\\R\end{cases}$.

При употребленіи феноловъ, реакція протекаетъ по слѣдующему равенству:

$$C^6H^5\ (OH)+CH^2O+NH\ (CH^3)^2=H^2O+C^6H^5—O—CH^2—N\ (CH^3)^2$$

Образуется диметил-амидо-метилфеноловый эфиръ.

При дальнѣйшемъ изученіи этой реакціи оказалось, что при нѣкоторыхъ фенолахъ реакціонный процессъ уклоняется отъ вышеупомянутаго равенства, а именно: группа $—CH^2—N\begin{cases}R\\R\end{cases}$ замѣщаетъ водородъ не гидроксильной группы, а водородъ въ углеводородномъ ядрѣ, и реакція тогда протекаетъ въ смыслѣ слѣдующаго равенства:

$$C^6H^5\ (OH)+CH^2O+NH\ (CH^3)^2=H^2O+C^6H^4\begin{cases}OH\\CH^2—N(CH^3)^2.\end{cases}$$

Къ феноламъ, реагирующимъ такимъ образомъ, принадлежатъ отчасти фенолъ, но главнымъ образомъ ацетамидофенолы и *o*—оксихинолинъ.

Между тѣмъ какъ эта реакція при ацетамидофенолахъ и оксихинолинѣ протекаетъ согласно послѣдняго равенства, въ случаѣ фенола образуется и вышеупомянутый феноловый эфиръ: $C^6H^5—CH^2—N\ (CH^3)^2$, который легко отдѣлить отъ оксидиметилбензиламина

$C^6H^4\begin{cases}OH\\CH^2{-}N(CH^3)^2\end{cases}$: послѣднее соединеніе легко растворимо какъ въ кислотахъ, такъ и въ щелочахъ; первое же соединеніе (какъ эфиръ) не имѣетъ кислаго характера, а потому въ щелочахъ нерастворимо; вслѣдствіе этого, продуктъ реакціи обработкою щелочами можно раздѣлить на два соединенія.

Примѣры:

Полученіе оксидиметилбензиламина $C^6H^4\begin{cases}OH\\CH^2{-}N(CH^3)^2\end{cases}$.

9,4 кил. фенола растворяютъ въ 10 кратн. количествѣ спирта и смѣшиваютъ съ 8 кил. 40%-наго формальдегида и 9 кил. 50%-наго диметиламиноваго раствора. Растворъ кипятятъ 4—6 часовъ съ обратнымъ холодильникомъ; спиртъ отгоняютъ; остающееся масло обрабатываютъ крѣпкой щелочью, которая растворяетъ только оксидиметилбензиламинъ. Изъ щелочнаго раствора основаніе выдѣляется при усредненіи кислотами. Оксидиметилбензиламинъ представляетъ безцвѣтное масло, легко растворимое въ кислотахъ и щелочахъ, перегоняющееся около 200° съ частичнымъ разложеніемъ.

Точно также полученъ *п*—ацетамидо-оксидиметилбензиламинъ $C^6H^3\begin{cases}OH\\CH^2.N(CH^3)^2\\NH.CO.CH^3\end{cases}$, съ т. пл. 110°.

Изъ ацетамидофенола, формальдегида и пиперидина въ спиртѣ былъ полученъ *п*—ацетамидооксипентаметилензиламинъ: $C^6H^3\begin{cases}OH\\CH^2.N(CH^2)^5\\NH.COCH^3\end{cases}$, съ т. пл. 159°.

Изъ оксихинолина, формальдегида и пиперидина былъ приготовленъ пентаметиленамидометиленоксихинолинъ съ т. пл. 117°.

Изъ 3—нафтола + CH^2O + пиперидина получается основаніе съ т. пл. 96°.

Введеніе группы $—CH^2—N\begin{cases}R\\R'\end{cases}$ вмѣсто водорода, въ бензольное ядро можно произвести не только съ фенолами, нафтолами и т. д., но также работая съ азопигментами, содержащими гидроксильную группу, напр. бензол-азо-феноломъ, *п*—амидофенол-азо-3-нафтоломъ; напр. 26,4 кил. послѣдняго растворяютъ въ 250 л. алкоголя и къ этому раствору приливаютъ 27 кил. 33%-наго водн аго диметиламиноваго раствора и

7,4 кил. CH^2O (40% раствора) и нагрѣваютъ смѣсь впродолженіе дня съ обратнымъ холодильникомъ. Потомъ отгоняютъ спиртъ, обработываютъ разбавленною HCl, фильтруютъ и отсаливаютъ. Пигментъ-темнокоричневый порошокъ, окрашиваетъ таннированную бумагу въ свѣтлые, прочные въ отношеніи кислотъ шарлаховые тоны.

Бензол-азо-фенолъ + CH^2O + пиперидинъ даютъ пигментъ, окрашивающій таннированную хлопчатую бумагу въ желтый цвѣтъ. (Герм. пат. № 95546).

§ 34. Формальдегидъ и имиды, амиды кислотъ и аминокислоты.

Изъ фталимида при 1—2 часовомъ нагрѣваніи его въ трубкѣ до 100° съ водянымъ растворомъ CH^2O происходитъ оксиметилфталимидъ, состава: $C^6H^4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}N.CH^2OH$.

Новое соединеніе при охлажденіи выкристаллизовывается. Для перекристализаціи сначала его растворяютъ въ алкоголѣ, потомъ въ толуолѣ; бѣлые листочки съ точкой плавл. 141—142°. Въ холодной водѣ нерастворимо, въ алкоголѣ и толуолѣ очень трудно на холоду, при нагрѣваніи довольно легко. При кипяченіи съ водою, вещество начинаетъ растворяться, но при этомъ появляется формальдегидный запахъ, слѣд. соединеніе разлагается. При нагрѣваніи въ сухомъ видѣ, распадается на свои составныя части; точно также щелочь, но не NH^3,—отщепляетъ даже въ разбавленномъ растворѣ формальдегидъ. Новое соединеніе должно найти примѣненіе, какъ травматическій антисептикъ (Герм. пат. 104624, Саксъ, Ber. 31, 3230, Jahresb. ü. Leist. Ch. Techn. 1899, 556). При нѣкоторомъ измѣненіи опыта, Бреслауэръ и Пехте получили метилфталимидъ. [Ber. 40 (1907), стр. 3784].

При дѣйствіи формальдегида на амиды кислотъ, 1 мол. CH^2O реагируетъ съ 2 мол. кислотныхъ амидовъ, замѣщая 2 водорода въ амидныхъ группахъ:

$—CONH^2 + CH_2O = —CONH—CONH^2 + H^2O$

(Пульвермахеръ, Ber. 1893, 955, 1892, 310).

Изъ малонамида и сукцинамида *) получаются сиропообразныя тѣла, изъ оксаниловой к.-смола.

*) Бреслауэръ и Пихте при нѣкоторыхъ иныхъ условіяхъ получили метилен-ди-сукцинимидъ, кристал. тѣло, съ т. плавл. 200—202°. [Ber. 40 (1907), 3784].

Съ бензолсульфонамидомъ формальдегидъ образуетъ трибензолсульфонтриметилентріминдъ, который изъ ледяной уксусной к. кристаллизуется въ кристаллахъ состава: $(C^6H^5NSO^2)^3$, плавящихся при 217°; рядомъ происходитъ соединеніе $(C^6H^5NSO^2)^2$, которое плавится при 132°; нерастворимо въ щелочахъ (Магнусъ, Ber. 1893, 2148).

Метилендіацетамидъ (Пульвермахеръ) образуется изъ CH^2O, ацетамида и соляной к.; точно также и метилендибензамидъ съ т. п. 220° (Ber. 25,304). Вмѣсто бензамида можно брать бензонитрилъ; реакцію можно представить такъ:

$2C^6H^5CN+CH^2O+H^2O=CH^2(NH.CO.C^6H^5)^2$.

Оба вещества могутъ были получены также изъ тритіо-формальдегида, ртутнаго ацетамида или бензамида, напр.:

$3\ \begin{matrix}C^6H^5.CONH_2\\C^6H^5.OONH\end{matrix}> Hg+[CH^2S]^3=3HgS+3\ \begin{matrix}C^6H^5.CONH_2\\C^6H^5.CONH\end{matrix}>CH^2$

$CH^2\ (NHCOCH^3)^2$ съ т. пл. 196°.

$CH^2\ (NHCOC^6H^5)^2$ „ „ „ 219°.

Если нагрѣть фталамидъ съ CH^2O до 100°, то онъ переходитъ въ растворъ; образуется $C^6H^4<\begin{matrix}CONCH^2\\COOH\end{matrix}$, метилензфталаминовая к., которая переходитъ при кипяченіи съ водою обратно во фталимидъ, и выдѣляется CH^2O.

Добываніе продуктовъ конденсаціи формамида или ацетамида съ формальдегидомъ составляетъ предметъ привилегіи (Герм. пат. №№ 164610, 164611) фирмы Калле и К°.

Сущность способа по пат. 164610 сводится къ тому, что упомянутые кислотные амиды при нагрѣваніи дѣйствуютъ формальдегидомъ, преимущественно въ видѣ тріоксиметилена или параформальдегида, не прибѣгая къ конденсирующимъ веществамъ (напр. HCl); полученныя соединенія имѣютъ слѣдующія формулы: $HCONHCH^2OH$ и $CH^2.CO\ NHCH^2OH$ (*формацины*).

При нагрѣваніи происходитъ отщепленіе CH^2O.

Сущность способа по пат. 164611 состоитъ въ томъ, что тріоксиметиленъ дѣйствуетъ продолжительное время, при повышенной температурѣ, на формамидъ или ацетамидъ, при чемъ берутъ 2 мол. кислотнаго амида на 1 мол. полимернаго формальдегида:

Получаютъ продукты:

$CH^2\ (NH.CO.CH^3)^2$

$CH^2\ (NH\ COH)^2$.

По мнѣнію фирмы Калле и К°, полученные продукты должны найти терапевтическое примѣненіе, какъ антисептики и растворители мочевой к.

Своеобразно реагируетъ съ CH^2O бензоилгликоколь, а именно:

$C^6H^5.CO.NH.\ CH^2COOH+HCOH=$

$=C^6H^5.\ CO.N<\begin{matrix}CH^2\\CH^2\end{matrix}>CO^2+H^2O$

Полученный продуктъ, метилен-бензоилгликоколь (*витоль*) находитъ примѣненіе какъ нейдовитій антисептикъ при заболѣваніяхъ мочевыхъ путей. Хорошо переносится желудкомъ и почками.

Конденсаціей амидовъ ароматич. карбоновыхъ кислотъ съ формалдегидбисульфитомъ занимался въ послѣднее время Кіѣвенагаль и Лебахъ (Ber. 1904, 4095). Для успѣшности конденсированія бензамида съ водянымъ растворомъ формальдегидъ-бисульфита приходится придерживаться точной температуры, опредѣленной продолжительности нагрѣванія и употребленія точныхъ колич. молекулярныхъ смѣсей формальдегида и раствора $NaHSO^3$. Оказывается, что формальдегидъ-бисульфитъ нагрѣтый до температуры выше 210°, самъ по себѣ разлагается вполнѣ съ образованіемъ сѣры и сѣроводорода, соотвѣт. сѣрнистой кислоты; при продолжит. нагрѣваніи разложеніе слѣдуетъ уже при болѣе низкой температурѣ въ значительной мѣрѣ. Какъ свободная SO^2 такъ и употребленіе больше 1 мол. $NaHSO^3$ на 1 мол. CH^2O при конденсаціи дѣйствуютъ вредно, такъ какъ свободная сѣрнистая кислота обратно разлагаетъ образовавшійся бензамидометансульфокислый натрій ратно разлагаетъ образовавшійся бензамидометансульфокислый натрій на бензамидъ и CH^2O. Избытокъ CH^2O препятствуетъ конденсаціи въ извѣстномъ направленіи, такъ какъ благодаря ему часть бензамида превращается въ гипнарафинъ $[C^6H^5CONH]^2\ CH^2$.

Сначала точно опредѣляютъ содержаніе CH^2O и $NaHSO^3$ въ употребляемыхъ для реакціи растворахъ.

Напр. Кіѣвенагель и Лебахъ при своихъ работахъ пользовались растворами со слѣдующимъ содержаніемъ: 100 куб. с. формалина содержали 38 гр. CH^2O и 100 куб. с. бисульфита—43,6 гр. $NaHSO^3$.

Эти оба раствора точно смѣшиваются въ молекулярныхъ количествахъ и для дѣйствія на бензамидъ употребляются въ избыткѣ.

5 гр. бензамида (1 мол.) нагрѣваютъ съ 25 куб. с. (вмѣсто 13,2 куб. с.—1 мол.) формальдегидъ-бисульфитнаго раствора въ запаянной трубкѣ до 195—205°, при чемъ трубка подвергалась нагрѣванію при этой температурѣ впродолженіе $^1/_4$—$^1/_2$ часа. Тогда содержимое трубки

почти вполнѣ затвердѣло въ бѣлую кристаллическую массу. Въ случаяхъ удачнаго опыта, она состоитъ изъ 15—20% неизмѣнившагося бензамида, изъ слѣдовъ гиппарафина и бензамидометансульфокислаго натрія. Всю массу растворяютъ въ водѣ, кипятятъ съ прибавленіемъ животнаго угля и послѣ фильтраціи упариваютъ до кристаллизаціи. При сгущеніи и охлажденіи выдѣляется прежде всего бензамидъ, къ которому примѣшивается немного гиппарафина. Затѣмъ растворъ упаривается до полной кристаллизаціи на водяной банѣ и кристаллическая масса перекристаллизовывается изъ 60—70%-наго алкоголя. При этомъ въ алкоголѣ остаются растворенными послѣдніе слѣды бензамида, гиппараффина и бензойной кислоты. При охлажденіи отъ алкогольнаго растворителя отдѣляется насыщенный растворъ бензаминометансульфокислаго натрія, который, кромѣ того, содержитъ еще формалдегидъ-бисульфитъ и неорганическія соли. Изъ этого раствора послѣ нѣкотораго времени кристаллизуется конденсаціонный продуктъ и для очищенія еще разъ перекристаллизовывается. Онъ растворимъ въ водѣ, трудно—въ абсолютномъ спиртѣ и не растворимъ въ эфирѣ. Баріевая и свинцовая соли трудно растворимы въ водѣ. Замѣстить группу—SO^3Na—CN не удалось.

При дѣйствіи пятихлористаго фосфора на сухую натріевую соль конденсаціоннаго продукта, получается жидкое тѣло, которое, при долгомъ соприкосновеніи съ водою при комнатной температурѣ, мало-помалу переходитъ въ твердое, уже въ теплой водѣ плавящееся вещество (слѣды нѣроятно солянокислаго гиппарафина) и твердое, бѣлое тѣло, имѣющее составъ по анализамъ гиппарафина.

Гиппарафинъ образуется также изъ N—метилолбензамида, $C^6H^5CONH.\ CH^2OH$, легко получающагося по способу Эйнгорна, если $C^6H^5CONH.\ CH^2OH$ кипятить нѣкоторое время въ спиртовомъ растворѣ съ разбавленною солянюй кислотою и потомъ для выдѣленія обработать горячею водою до появленія мути, тогда при охлажденіи выкристаллизовывается гиппарафинъ въ характерныхъ переплетенныхъ иглахъ съ т. плавл. 216—217°.

Образованіе гиппарафина по Пульвермахеру взбалтываніемъ бензамида въ спиртовомъ растворѣ съ формалдегидомъ и нѣкоторымъ количествомъ солянюй кислоты можно выразить слѣдующими двумя стадіями реакціи:

1. $C^6H^5CONH^2 + CH^2O = C^6H^5CONH.\ CH^2(OH)$.
2. $2C^6H^5CONH.\ CH^2(OH) = H^2O + CH^2O + (C^6H^5CONH)^2:CH^2$.

Полученъ также анизамидометансульфокислый натрій $CH^2O.C^6H^4CONHCH^2SO^3Na$ при нагрѣваніи анизамида съ избыткомъ формалдегидъ-бисульфита въ запаянныхъ трубкахъ при 200° впродолженіи 1/4—1/2 ч. Дѣйствіемъ пятихлористаго фосфора въ эфирномъ растворѣ на анизамидометансульфокислый натрій приготовленъ метиленданизамидъ:

$[CH^3OC^6H^4.\ CONH]^2:CH^2$.

Изъ бензолсульфамида подобнымъ же образомъ былъ приготовленъ бензолсульфамидометансульфокислый натрій, $C^6H^5SO^2NH.\ CH^2SO^3Na$; сухая соль съ PCl^5 реагируетъ такъ же, какъ вышеописанныя соли (амидометансульфокислыя с.); однако подобнаго гиппарафину соединенія не было получено; а равно и способъ Пульвермахера даетъ соединенія состава:

$[C^6H^5SO^2N:CH^2]^2$ и $[C^6H^5SO^2N:CH^2]^3$.

Полученъ былъ и соотвѣтственный нитриль $C^6H^5SO^2NH.\ CH^2CN$ обмѣномъ группы—SO^3Na на—CN. Плавится онъ при 76—77°. Изъ нитрила получена соотвѣтственная кислота $C^6H^5SO^2.NH.CH^2COOH$ и бензолсульфамидоацетонитрилкалій, $C^6H^5SO^2NK.CH^2CN$.

Наконецъ изъ *м*-бензолдисульфамида по этому способу былъ приготовленъ *м*-бензолдисульфамидометансѣрнистокислый натрій $C^6H^4(SO^2.NH.CH^2SO^3Na)^2$; изъ послѣдняго соотвѣтственный нитрилъ; $C^6H^4(SO^2NHCH^2CN)^2$ и соотвѣт. кислота, $C^6H^4(SO^2NH.CH^2COOH)^2$ съ т. пл. 181°и ея этиловый эфиръ съ т. пл. 110° (длинныя блестящ. иглы).

Наконецъ, когда *м*-бензолдисульфамидъ былъ обработанъ формалдегидомъ съ прибавленіемъ нѣсколькихъ капель діэтиламина (около 1 капли на каждый граммъ), то уже на холоду происходитъ растореніе, между тѣмъ какъ безъ конденсаціоннаго вещества растореніе происходитъ только при нагрѣваніи. По прошествіи короткаго времени, выдѣляется количественно аморфное тѣло. Оно было растворено въ алкоголѣ, и растворъ упаренъ до начала появленія мути. При охлажденіи снова собирается продуктъ въ видѣ масла, которое отвердѣваетъ въ аморфное вещество. Точку плавленія его нельзя было опредѣлить, такъ какъ выше 180° оно разлагается, но безъ выдѣленія формалдегида. Растворимо въ щелочахъ, имѣетъ слабокислыя свойства; въ разбавленныхъ кислотахъ нерастворимо. Составъ этого тѣла

$C^6H^4<\begin{matrix}SO^2N:CH^2\\SO^2NH^2\end{matrix}$ или $C^6H^4<\begin{matrix}SO^2NH\\SO^2NH\end{matrix}>CH^2$, метилен-*м*-бензолдисульфамидъ.

Теперь обратимся къ способу Эйнгорна, по которому получаются

соединенія амидовъ односложныхъ кислотъ съ формалдегидомъ (N—метилолбензамиды и т. д.). Способъ основанъ на наблюденіи, что конденсація формальдегида съ кислотными амидами въ соединенія общей формулы $K.CO.NH.CH^2OH$ протекаетъ гладко, если примѣняются основныя конденсаціонныя средства, какъ напр. сода, ѣдкая щелочь, трізтиламинъ и т. д.

Такія соединенія получены изъ бензамида, толуиламида, салицилъамида, *n*-оксибензамида, гваяколацетамида и т. д.

Примѣръ:

Нагрѣваютъ 70 част. бензамида съ 45 ч. 40%-наго формалдегиднаго раствора, 2 ч. поташа и 70 част. воды на кипящей водяной банѣ, пока не воспослѣдовало раствореніе; при охлажденіи тогда выкристаллизовывается N-метилолбензамидъ (герм. п. 157355).

Формалдегидъ и аминокислоты.

(Шиффъ, Centrallbl. 1901, II, 1333).

Шиффъ для аспарагина нашелъ, что его аминогруппа реагируетъ съ CH^2O очень легко, и что въ результатѣ получается сильная односновная кислота, между тѣмъ какъ аминокислоты вообще слабокислотны; ихъ кислыя свойства увеличиваются отъ присутствія группы CH^2O.

Гликоколлъ $NH^2.CH^2.COOH$—слабокислотенъ; въ присутствіи CH^2O онъ является односновной кислотою.

Метиленаланинъ, $CH^2{:}N.\overset{CH^3}{\underset{COOH}{CH}}$, получается изъ 1 ч. аланина и 2 ч. CH^2O; представляетъ бѣлую аморфную массу.

Такъ какъ аминобензойныя кислоты уже сами по себѣ односновныя кислоты, то CH^2O не вызываетъ никакого измѣненія въ кислотности (т. е. усиливанія кислотности).

Изъ формалдегида и аминобензойныхъ кислотъ происходятъ соединенія строенія:

$$C^6H^4{<}\begin{matrix}COOH\\NH\end{matrix}{-}\begin{matrix}HOCO\\CH^2\end{matrix}{-}HN{>}C^6H^4$$

(Менеръ, Ердманъ [1]).

§ 35. Формалдегидъ и бѣлковыя вещества.

Лёвъ [2]), изучая отношеніе CH^2O къ бѣлковымъ веществамъ и пептонамъ, сдѣлалъ наблюденіе, что бѣлокъ и пептонъ различно относятся къ CH^2O. Имъ растворялось по 2 гр. вещества въ 20 куб. с. воды и къ фильтрату прибавлено было по 1 гр. формалдегида (въ видѣ 10 %-наго раствора). Пептонъ далъ тотчасъ-же большой хлопчатый осадокъ, бѣлокъ же-лишь опалесцирующую муть, которая даже послѣ нѣсколькихъ дней не измѣнилась. Однако совершенно чистый пептонъ не даетъ осадка; такимъ образомъ то, что даетъ осадокъ, это не пептонъ, а пропептонъ. Осадокъ отличается постоянствомъ относительно соляной к. и ѣдкой каліевой щелочи. Блюмъ и Бенедиченти въ позднѣйшихъ изслѣдованіяхъ показали, что бѣлковые растворы прибавленіемъ формалдегида измѣняются такимъ образомъ, что они теряютъ способность свертываться при нагрѣваніи. Это явленіе обусловливается тѣмъ обстоятельствомъ, что CH^2O вступаетъ въ амидную группу (Блюмъ; Бахъ; Бенедиченти, Шварцъ [1]). Прозрачные профильтрованные растворы яичнаго бѣлка въ водѣ теряютъ свою способность свертываться послѣ прибавленія нѣсколькихъ капель формалина; при упариваніи этихъ растворовъ, происходитъ протогенъ (Блюмъ [2]). Изученіемъ дѣйствія формалдегида на продажные пептоны, состоящіе въ сущности изъ альбумозъ (по преимуществу), а именно: I) на пептонъ неизвѣстнаго происхожденія и II) на пептонъ Витте, въ послѣднее время занимался Л. Шпигель (Ber. 1905, 2698). Особенно онъ обратилъ вниманіе на вещества, остающіяся въ растворѣ послѣ отфильтровыванія свернувшихся при дѣйствіи CH^2O пептоновъ. На основаніи своихъ изслѣдованій, онъ сдѣлалъ такой выводъ: подъ вліяніемъ и дѣйствіемъ формалдегида альбумозы отчасти переходятъ въ нерастворимыя въ водѣ подобныя альбуминатамъ вещества, отчасти въ глобулиноподобныя бѣлковыя тѣла. Опыты съ чистымъ пептономъ (очищеннымъ при помощи сѣрноаммоніевой соли) подтвердили но Шпигелю результаты, полученные Лёвомъ. Кромѣ того, растворы чистаго пептона различно относятся къ формалдегиду зимой и лѣтомъ. При зимней температурѣ медленно происходятъ тѣла со свойствами первичныхъ и вторичныхъ альбумозъ, вѣроятно, слѣды альбуминоподобнаго вещества; лѣтомъ-же происходитъ быстрѣе тѣ же вещества и еще вещества альбуминатнаго типа.

Дѣйствіе CH^2O на альбумины было предметомъ изученія Баха (Mon. Sc. 11, 1157).

[1]) Journ. pr. Ch. 65; 533; 63; 244;

[2]) Münch. Chem. Gesellsch. Sitzung 1 Mai 1888; Maly's Jahresber. für. Thierchem. 1888, 272.

[1]) Arch. für Physiol. 1897, 219; Centralbl. 751, 1901, I.

[2]) Ztg. für Physiol. Ch. 22 (1896), 127.

Отношеніе CH^2O къ казеину составляетъ предметъ герм. патента № 136565, выданнаго на способъ полученія формальдегидъ-казеиноваго соединенія: казеинъ въ видѣ порошка послѣ настаиванія съ формальдегидомъ высушивается, обрабатывается разбавленною ѣдкою щелочью и настаивается продолжительное время при обыкновенной температурѣ съ концентрированнымъ формальдегидянымъ растворомъ. Такъ напр. настаиваютъ 1 кил. порошкообразнаго продажнаго казеина впродолженіи 24 часовъ съ растворомъ 250 куб. с. 40%-наго формальдегида въ $2_{1/2}$ кил. воды. Оставшійся твердый продуктъ высушивается и измельчается въ порошокъ, и послѣдній вводится въ 4 л. воды, къ которой предварительно прибавлено 50 гр. ѣдконатріевой щелочи. Послѣ 24 часового стоянія, жидкость декантируется, и къ осадку прибавляется 2 л. воды и 500 куб. с. продажнаго 40%-наго формальдегиднаго раствора. Казеинъ въ этомъ растворѣ остается впродолженіе 8—10 дней, потомъ жидкость декантируется, и остатокъ промывается въ большомъ сосудѣ, который содержитъ до 20 л. воды и 100 гр. ѣдкой натровой щелочи. Послѣ этого жидкость удаляется декантаціей и окончательно высушивается.

Въ Rev. de chimie industr. 1905, 7 появилось краткое сообщеніе о дѣйствіи CH^2O на галалитъ [продуктъ, получаемый дѣйствіемъ щелочей, буры на казеинъ снятого молока и дальнѣйшимъ осажденіемъ твердаго вещества изъ раствора при помощи солей $BaCl^2$, $Pb(C^2H^3O)^2$ и т. д.]. Прессованіемъ обработанному такъ галалиту можно сообщить такую твердость и плотность, что изъ него можно приготовлять издѣлія, какъ изъ целлюлоида, рога и даже кости.

Отношеніе CH^2O къ бѣлковымъ веществамъ является предметомъ нѣмецкаго патента № 102455 (D. R. P.), по которому если подвергнуть растворенный бѣлокъ дѣйствію формальдегида, то получается растворъ, изъ котораго не осаждается бѣлокъ даже при многодневномъ стояніи; но если высушить этотъ растворъ, то оставшійся слой становится уже вполнѣ нерастворимымъ; отсюда такой выводъ: смѣшанный съ CH^2O растворъ бѣлковыхъ веществъ можетъ быть переработанъ на годный для медицинскихъ цѣлей препаратъ. Для этого смѣшиваютъ 4 кил. яичнаго бѣлка съ 25 гр. 40%-наго CH^2O и смѣсь оставляютъ стоять нѣкоторое время; затѣмъ сюда прибавляютъ воды и кипятятъ для удаленія съ парами воды формальдегида, потомъ растворъ фильтруютъ и упариваютъ или до желательной концентраціи, или до-суха при средней (невысокой) температурѣ. Если растворъ не былъ

упаренъ до-суха, то кислотами изъ него осаждается новое бѣлковое соединеніе, снова растворимое въ водѣ. Растворъ соды или NH^3 не вызываетъ осажденія. Крѣпкій спиртъ осаждаетъ продуктъ въ растворимой въ водѣ формѣ. То же самое происходитъ и послѣ обработки ацетономъ. Но если упарить растворъ до-суха на водяной банѣ, то бѣлокъ настолько измѣняется, что онъ теряетъ вполнѣ свою растворимость въ водѣ. Растворъ новаго бѣлковаго соединенія—прозраченъ, желтоватаго цвѣта; онъ вращаетъ поляризованный лучъ налѣво и даетъ біуретовую и ксантогеновую реакцію. Осадокъ, вызванный уксусною кислотою, снова растворимъ въ ея избыткѣ. Растворъ желтой кровяной соли производитъ осадокъ. Продуктъ, полученный высушиваніемъ раствора, представляетъ желтоватое, порошкообразное вещество, растворимое вполнѣ въ холодной водѣ, въ кипящей же легко.

Полученіе нерастворимой въ водѣ желатины.

(Герм. пат. №№ 88114, 104365).

Какъ желатина подъ дѣйствіемъ формальдегида пріобрѣтаетъ свойство превращаться въ нерастворимое въ горячей или теплой водѣ вещество, такъ точно и клеевыя вещества, напр. клей, рыбій клей, отличаются тѣмъ же свойствомъ. По патенту, выданному химическ. заводу на акціяхъ бывш. Шерингъ, это свойство нашло практическое примѣненіе при пропиткѣ тканей, бумаги клеемъ или желатиновымъ растворомъ и при дальнѣйшей обработкѣ подготовленнаго такъ матеріала газообразнымъ формальдегидомъ. Ткань или бумага, послѣ такой обработки, могутъ найти примѣненіе тамъ, гдѣ требуется непромокаемость ткани относительно воды, напр. для антисептическихъ лентъ, вмѣсто гуттаперчевой бумаги и т. п. Но можно и не подвергать дѣйствію паровъ формальдегида; а просто смѣшивать растворъ желатины и клея съ растворомъ формальдегида, пропитать смѣсью ткань и высушить до-суха при болѣе высокой температурѣ (100° Ц.) (паровая сушка), и тогда получается на ткани нерастворимое въ водѣ соединеніе (герм. пат. № 99509 и 107637).

Въ герм. пат. № 104237 Кноль и К° описываютъ способъ добыванія таннинъ-формальдегидъ-бѣлковыхъ веществъ, мало подвергающихся дѣйствію желудочнаго и кишечнаго соковъ.

Опытъ полученія формальдегидныхъ соединеній нуклеиновыхъ кислотъ или солей этихъ кислотъ, а также продуктовъ ихъ распада, содержащихъ фосфорную кислоту (по герм. патенту № 139907), состоитъ въ томъ, что дѣйствуютъ формальдегидомъ на вышеупомянутыя

кислоты, соотвѣт. ихъ соли. 50 гр. нуклеиновокислаго натра любого происхожденія, напр. изъ селедочной спермы, растворяютъ въ 250 куб. с. воды, прибавляютъ 25 куб. с. 40%-наго водного формальдегидного раствора и нагрѣваютъ смѣсь впродолженіи нѣсколькихъ часовъ незначительно на водяной банѣ. Тогда осаждается продуктъ реакціи спиртомъ, промывается абсолютнымъ алкоголемъ до тѣхъ поръ, пока не удалится весь избытокъ формальдегида, и потомъ высушивается въ вакуумѣ надъ сѣрной кислотою. Вмѣсто натріевой соли можно примѣнить и другія соли или употреблять свободную кислоту. Напр. 50 гр. тиминовой кислоты растворяютъ въ 250 куб. с. воды, прибавляютъ 25 куб. с. 40%-наго водного формальдегиднаго раствора и смѣсь оставляютъ стоять нѣсколько часовъ при умѣренномъ нагрѣваніи. Послѣ этого осаждаютъ спиртомъ, отмываютъ избытокъ CH^2O и высушиваютъ полученный продуктъ реакціи въ вакуумѣ надъ сѣрной к.—Вмѣсто тиминовой кислоты можно примѣнить также ея соли. Аналогично поступаютъ при употребленіи нуклеотиминовой кислоты и ея солей.

§ 36. Формалдегидъ и нитротѣла.

Если дѣйствовать CH^2O на нитрометанъ въ присутствіи K^2CO^3, то образуется $NO^2—C\begin{matrix}CH^2OH\\CH^2OH\\CH^2OH\end{matrix}$, нитроизобутилглицеринъ; призмы, плавящ. при 158—159°, растворимыя въ водѣ и спиртѣ, но труднѣе въ эфирѣ. Генри смѣшивалъ нитрометанъ и продажный формальдегидный растворъ въ отношеніи 3 мол. CH^2O на 1 мол. $CH^3(NO^2)$ въ присутствіи малаго количества $KHCO^3$; происходила крайне сильная реакція по равенству:

$$CH^3—NO^2+3CH^2O=NO^2—C\begin{matrix}CH^2OH\\CH^2OH\\CH^2OH\end{matrix}$$

Нитроизобутилглицеринъ, происходящій при этомъ, выкристаллизовывается въ безцвѣтныхъ призмахъ.

Аналогично реагируетъ нитроэтанъ. Реакція протекаетъ столько же гладко, какъ и при добываніи нитрометана:

$$CH^3—CH^2—NO+2CH^2O=NO^2—C\begin{matrix}CH^2OH\\CH^2OH\\CH^3\end{matrix}$$

Происшедшій при этомъ нитроизобутилгликоль подобенъ предъидущему соединенію; имѣетъ т. пл. 140°

Вторичный нитропропанъ реагируетъ менѣе сильно съ формальдегидомъ, чѣмъ вышеупомянутые низшіе гомологи; получается третичный нитроизобутиловый алкоголь: $NO^2—C\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^2(OH)\end{matrix}$, бѣлыя иглы съ т. пл. 82°; онѣ мало въ водѣ растворимы, легче въ эфирѣ, чѣмъ вышеупомянутыя соединенія (Henry, Compt. rend. 121, 210; Ber. 28, R. 774).

Нитропродукты ароматическихъ углеводородовъ могутъ съ CH^2O соединяться въ присутствіи H^2SO^4 въ нитропродукты дифенилметана.

Если въ ядрѣ находится гидроксильная группа, то конденсаціонная способность повышается.

$$CH^2O+\begin{matrix}C^6H^3NO^2\\C^6H^3NO^2\end{matrix}=CH^2\begin{matrix}C^6H^3NO^2\\C^6H^3NO^2\end{matrix}$$

Изъ нитробензола+CH^2O получается метадинитродифенилметанъ, съ т. плавл. 174° (Шёнфъ [1]); герм. пат. 67001).

Точно также происходитъ два динитродитолилметана, плавящ. при 170° и 153°.

Пара-нитрофенетолъ съ CH^2O даетъ динитро-діэтилоксидифенилметанъ (герм. пат. 73946).

Мета-нитрофенолъ+CH^2O=динитродіоксидифенилметанъ, съ т. пл. 110°.

Мета-нитрофенетолъ+CH^2O=динитродіэтилоксидифенилметанъ, съ т. пл. 90°.

Точно также реагируютъ о-нитрофенолъ и о-нитрофенетолъ (герм. пат. 73951, 72490).

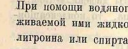
Напр. вводятъ въ 200 ч. концентрир. H^2SO^4 при ледяномъ охлажденіи и тщательномъ перемѣшиваніи приблизительно 56 ч. (2 мол.) о-нитрофенола и потомъ мало-по-малу 15 ч. формальдегида (въ видѣ 40%-наго водного раствора). Послѣ продолжительнаго настаиванія при 50° реакціонная масса выливается въ воду, незамѣнившійся о-нитрофенолъ отгоняется парами воды, а оставшееся твердое тѣло желтаго цвѣта (динитродіоксидифенилметанъ) отфильтровывается и послѣ этого перекристализовывается изъ ксилола (Jahresb. ü. L. Ch. Techn. 1893, 580).

Въ способѣ полученія нитро-оксибензилгалоидовъ, привилегир. красочными заводами бывш. Фр. Байеръ и К° (герм. пат. 132475),

[1]) Ber. 1894, 2321.

описано добываніе хлористаго нитро-окси-бензила слѣдующимъ образомъ:

40 гр. о-нитрофенола вводится въ растворъ 72 гр. 40%-наго формалдегида и 360 гр. высокопроц. HCl, и полученная такимъ образомъ смѣсь нагрѣвается на водяной банѣ съ обратнымъ холодильникомъ впродолженіи многихъ часовъ при одновременномъ пропусканіи газообразнаго HCl. Суспендированное въ жидкости масло отдѣляется еще въ тепломъ состояніи отъ реакціонной жидкости и затѣмъ охлаждается, при чемъ оно затвердѣваетъ скоро въ густое кристаллическое тѣсто. При помощи водянаго насоса, кристаллы эти освобождаются отъ удерживаемой ими жидкости и очищаются перекристаллизацiей изъ бензола, литроина или спирта. Такимъ образомъ получаютъ хлористый нитро-

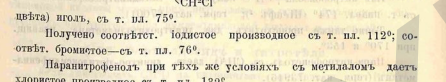


оксибензилъ, состава: $C^6H^3\langle^{OH\ (1)}_{NO^2\ (2)}_{CH^2Cl}$, въ видѣ желтыхъ (канареечнаго цвѣта) иголъ, съ т. пл. 75°.

Получено соотвѣтст. іодистое производное съ т. пл. 112°; соотвѣт. бромистое—съ т. пл. 76°.

Паранитрофенолъ при тѣхъ же условіяхъ съ метиленомъ даетъ хлористое производное съ т. пл. 132°.

Если дѣйствовать параформалдегидомъ на *п*—нитрозодиметиланилинъ на водяной банѣ, то образуется тетраметилдіамидоазооксибензолъ $C^{16}H^{20}N^4O$, плавящійся при 243°



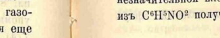
Полученное тѣло образуетъ коричневыя съ синимъ отливомъ призмы. Какъ можно судить на основаніи равенства, зѣсь формалдегидъ дѣйствуетъ восстановляющимъ образомъ. Рядомъ съ главнымъ продуктомъ, получается формилпарамидодиметиланилинъ, съ т. плавл. 108°.

На метанитродиметиланилинъ CH^2O дѣйствуетъ съ образованіемъ оранжевокрашеннаго тетраметилдіамидонитродифенилметана (Шенфъ, Вег. 1894,2321). Три нитроанилина реагируютъ съ CH^2O (Пульверахеръ, Вег. 1892, 2762; 1893, 95‡) съ образованіемъ:

метиленпараанитроанилина, иглы, съ т. п.		232°
„ ортонитроанилина	„ „ „	195°
„ метанитроанилина	„ „ „	213°

Составъ этихъ соединеній: $CH^2\ (NH.C^6H^4NO^2)^2$.

Конденсаціонные продукты формалдегида съ восстановленными ароматич. нитротѣлами могутъ быть получены, если смѣсь CH^2O и нитротѣла въ солянокисломъ растворѣ подвергнуть электролизу при незначительной плотности тока и при темп., лежащей ниже 30°. Такъ изъ $C^6H^5NO^2$ получено тѣло:



(Герм. пат. № 99312, Лёнъ: № 100610).

Электролит. возстановленіе *п*—нитротолуола въ солянокисломъ растворѣ въ присутствіи CH^2O изслѣдовалъ Е. Гёкке (Z. Electr. 1903, 470); возстановленіе нитробензола съ CH^2O—Лёвъ (Centralb. 1899, I, 159, 765); нитротолуола и CH^2O—Вейль (Вег. 1894, 3314).

Нельзя не упомянуть зѣсь о работѣ Генри (Вег. 1905. 2027) надъ конденсаціей съ одной стороны соединенія $NO^2CH(CH^2N.C^5H^{10})^2$ съ CH^2O, а съ другой—пиперидинметанола съ нитроэтиловымъ спиртомъ CH^2O, а съ другой—пиперидинметанола съ нитроэтиловымъ спиртомъ: а) такъ какъ стремленіе нитрометана соединиться съ 3 мол. CH^2O необыкновенно велико, то слѣдуетъ ожидать, что соединеніе $NO^2.CH(CH^2N.C^5H^{10})^2$, содержащее свободный водородный атомъ, способно присоединить еще 1 мол. CH^2O.

Такъ оказалось и на самомъ дѣлѣ. Къ разбавленному спиртовому раствору упомянутаго вещества прибавляютъ водный растворъ формалдегида. Получается тѣло, которое выкристаллизованное изъ бензола, плавится при 101—102° и имѣетъ составъ $NO^2C\langle^{CH^2OH}_{(CH^2.N.C^5H^{10})^2}$;

б) точно такое же вещество получается, если пиперидинмъ въ кол. 1 или 2 мол. дѣйствовать на продуктъ реакціи изъ 3 мол. CH^2O на 1 мол. $CH^3(NO^2)$;

в) третій способъ полученія того же самаго вещества состоитъ въ дѣйствіи пиперидинметанола $(HO)CH^2NC^5H^{10}$ на нитро-этиловый спиртъ $NO^2.CH^2.CH^2(OH)$ и т. д.

Въ другой работѣ Дудена и Поландорфа: „Относительно *аци-динитро-алкоголей*", напеч. въ Вег. 1905, 2031, сообщается о конденсаціи каліеваго *аци*-динитрометана съ CH^2O: 3 гр. каліеваго *аци*-динитрометана суспендируютъ въ 5 куб. с. воды и смѣшиваютъ съ 3 куб. с. 40%-наго формалдегиднаго раствора. Растворъ окрашивается въ интенсивно желтый цвѣтъ, одновременно температура поднимается до 40°, соль переходитъ въ растворъ; при охлажденіи быстро выкристал-

лизовывается лимонно-желтая *метаноловая* соль. Для лучшаго осажденія, растворъ нагрѣваютъ до кипѣнія и осаждаютъ спиртомъ. Изъ соли получаютъ динитроэтиловый спиртъ въ видѣ масла; при стояніи измѣняется, а также при кипяченіи разрушается съ выдѣленіемъ NO_2CO^2 и т. д. Но соли постоянны.

Тѣми же изслѣдователями полученъ пиперидометиловый эфиръ 1—пиперидал—2—изонитро—3—*аци*—бутанола

$(C^5H^{10})N—CH^2—C=C:CH^2$

$\diagdown\!\!\diagup$

$N(OH).O.CH^2N(C^5H^{10})$

10%-ный водный растворъ изонитроэтацетона смѣшивается съ 2 мол. 40%-наго формалдегиднаго раствора. При помѣшиваніи и охлажденіи льдомъ по каплямъ приливаютъ 2 мол. пиперидина, растворенаго въ небольшомъ количествѣ воды. Вскорѣ разъ по приліяніи пиперидиноваго раствора смѣсь моментально даетъ муть, потомъ снова растворъ становится прозрачнымъ, и въ заключеніе выдѣляется значительное количество масла. Одновременно цвѣтъ раствора становится слабо-красноватымъ. По окончаніи реакціи, вирощеніи короткаго времени нагрѣваютъ до 30—40° Ц. Теперь послѣ охлажденія продуктъ выкристаллизовывается въ красновато-окрашенныхъ кристаллахъ; послѣ перекристаллизаціи изъ спирта, онъ имѣетъ составъ: $C^{10}H^{22}O^2N^2$.

При кипяченіи съ водою происходитъ разложеніе продукта. Разбавленныя кислоты растворяютъ его съ образованіемъ солей, а также и щелочи растворяютъ кристаллы, но не съ желтымъ цвѣтомъ, характернымъ для солей изонитрозокетоновъ.

§ 37. Формалдегидъ и хинолины, пиридины и т. д.

Кёнигсъ изъ лепидина и CH^2O получилъ γ—хинолилэтанолъ, $C^9H^6NCH^2.CH^2(OH)$ и γ—хинолилпропандіолъ $C^9H^6NCH(CH^2OH)^2$.

Метнеръ изъ α—метилхинолина и CH^2O получилъ α—хинолилэтанолъ, а Кёнигсъ—α—хинолилпропандіолъ и α—хинолилбутантріолъ $(C^9H^6N)C(CH^2OH)^3$.

Дальше Метнеръ установилъ, что въ хинальдинѣ всѣ три атома Н метильной группы и въ V—бензилхинальдинѣ $C^9H^6NCH^2.CH^2.C^6H^5$ оба атома Н метиленной группы, сосѣдней съ хинолиновымъ кольцомъ, замѣщаются метилолами (Ber. 32, 3599).

М. Гоффманъ конденсировалъ вычисленныя количества α—метилхинальдина съ водянымъ растворомъ CH^2O въ запаянныхъ трубкахъ при

темпер. 140—150° и получилъ соотвѣтств. метилолъ въ видѣ густого, тягучаго масла, разлагающагося уже въ вакуумѣ при перегонкѣ (Ber. 38, 3713).

Бестгорпъ и Ибеле [1]) въ статьѣ: „Къ знанію хинальдиновой кислоты“ такъ описываютъ приготовленіе метилолхинальдина: 30 гр. чистаго хинальдина (отъ Кальбаума) и 30 гр. покупного 40% формалдегида нагрѣвались въ запаянной трубкѣ въ теченіе 48 часовъ въ кипящей водяной банѣ. При открываніи охлажденной трубки не наблюдалось никакого давленія. Густое, окрашенное въ коричневый цвѣтъ содержимое трубки было удалено изъ послѣдней (и очистки ея были промыты спиртомъ) и было подвергнуто перегонкѣ съ водянымъ паромъ до тѣхъ поръ, пока въ перегонѣ нельзя было доказать болѣе хинальдина (проба перегона концентрир. NaOH не должна давать муть). Оставшееся масло, состоящее изъ метилоловыхъ соединеній хинальдина, нагрѣваніемъ на водяной банѣ по возможности освобождалось отъ примѣси воды. Для приготовленія изъ продукта хинальдиновой кислоты, Бестгорпъ и Ибеле, взяли 29 гр. приготовленнаго масла и растворяли въ 450 куб. с. чистой азотной к. (уд. в. 1,4). Этотъ растворъ распредѣлили въ двѣ объемистыя круглыя колбы. Непродолжительное разогрѣваніе на водяной банѣ вызываетъ реакцію въ обѣихъ колбахъ; реакція протекала очень бурно, съ выдѣленіемъ бурыхъ паровъ NO^2. По окончаніи бурной части реакціи, объ жидкости были соединены въ одну колбу и нагрѣвались до тѣхъ поръ, пока больше не выдѣлялось бурыхъ газовъ, и проба, послѣ разбавленія водою, смѣшанная съ избыткомъ содоваго раствора, оставалась достаточно прозрачной, что быткомъ содоваго раствора, оставалась достаточно прозрачной, что быткомъ содоваго раствора, оставалась достаточно прозрачной, что быткомъ содоваго раствора, оставалась достаточно прозрачной, что обыкновенно требовало 8—10 часового нагрѣванія. Послѣ этого азотнокислый растворъ былъ упаренъ до-суха на водяной банѣ. Сухой, коричнево-красный кристаллич. остатокъ (азотнокислая хинальдиновая к.) былъ обработанъ достаточнымъ количествомъ воды при нагрѣваніи. При этомъ растворилось все, кромѣ незначительнаго количества коричневой смолы. Отъ послѣдней растворъ былъ отфильтрованъ и свѣтло-коричневый фильтратъ упаренъ былъ на голомъ огнѣ до 100 куб. с. Затѣмъ было прибавлено 150 куб. с. концентр. чистой азотной к. уд. в. 1,4, и смѣсь быстро охлаждена при помѣшиваніи; вслучилась густая кристаллич. кашка азотнокислой соли хинальдиновой кислоты, трудно растворимой въ азотной к. Отсасываніемъ и промываніемъ раз-

[1]) Ber. 1906(39),2329.

бавленною азотною к. (1,1), была получена почти совершенно чистая соль. Эта соль была суспендирована въ чашкѣ съ водою, прибавленіемъ амміака въ незначительномъ избыткѣ переведена въ растворъ, и послѣдній на водяной банѣ былъ упаренъ до-суха. Остатокъ сухихъ солей (хиналдиновокислаго и азотнокислаго аммонія) растворили въ водѣ, подкислили уксусною кислотою до слабо-кислой реакціи и потомъ при нагрѣваніи обработали растворомъ уксусносвинцовой соли (1:5). Хиналдиновокислый свинецъ осаждается въ видѣ объемистаго бѣлаго осадка, который при дальнѣйшемъ нагрѣваніи уплотняется и отсасывался при помощи водянаго насоса. Для полнаго осажденія хиналдиновой к. требовалось 100 куб. сант. уксусносвинцовой соли (1:5). Отсасываемая свинцовая соль тщательно промывалась теплою водою, въ которой она нерастворима. Послѣ этого, она была суспендирована въ водѣ и обработана при нагрѣваніи сѣроводороднымъ газомъ. Образовавшійся сѣрнистый свинецъ приходилось кипятить 5—6 разъ съ водою, такъ какъ хиналдиновая кислота упорно имъ удерживалась. Экстрагированіе сѣрнистаго свинца можно считать оконченнымъ, если фильтратъ отъ него съ растворомъ желѣзнаго купороса не давалъ краснаго окрашиванія (реакція на хиналдиновую кислоту). Соединенные фильтраты отъ PbS упаривались на водяной банѣ до-суха. Выходы въ видѣ сырой соли 18 гр. перекристаллизацій изъ воды съ прибавленіемъ животнаго угля получилось 16 гр. чистой соли съ т. п. 156° (при начинающемся разложеніи).

При 48-часовомъ нагрѣваніи въ трубкѣ до 100° формалдегида и α—этилхинолина полученъ былъ диметилолъ—α—этилхинолинъ $C^9H^6NC(CH^2OH)^2.CH^2$, иглы съ т. плавл. 95°; хлористоводородная соль образуетъ иглы съ т. пл. 178°.

Метилолъ—α—этил—3— метилхинолинъ $CH^3.C^9H^5NCH(CH^2OH).CH^2$ получается изъ α—этил—3— метилхинолина (Ber. 34, 4322—4327).

При 45-часовомъ нагрѣваніи 3—метилхиналдина съ CH^2O полученъ диметилолъ—3—метилхиналдинъ, съ т. плавл. 85—86°; хлористоводородная соль его имѣетъ т. пл. 200—201°.

Изъ хиналдинъ—3—карбоновой к. и формалдегиднаго раствора при нагрѣваніи въ трубкѣ до 100° полученъ былъ лактонъ триметилолхиналдинъ—3—карбоновой к.

Изъ гомоникотиновой к. и CH^2O въ растворѣ при нагрѣваніи образуется лактонъ триметилолгомоникотиновой к.; иглы съ т. пл. 148° (Ber. 34, 4330—4336).

Конденсаціей монометилолдиметилхинолина $CH^2(OH).CH^2\ C^9H^5(CH^3)N$, съ т. п. 91—92° занимались Кенигсъ и Менгель (Ber. 37, 1326). Они нагрѣвали 10 гр. αγ-диметилхинолина съ 5,5 гр. 30%-наго раствора CH^2O и 10 гр. абсолютнаго спирта продолженіе 24 часовъ на водяной банѣ съ обратнымъ холодильникомъ; непрореагировавшій αγ-диметилолхинолинъ былъ отогнанъ съ водянымъ паромъ, а остатокъ обработанъ эфиромъ.

Высушенный препаратъ надъ обезвоженной Na^2SO^4 былъ растворенъ въ горячемъ уксусномъ эфирѣ и изъ послѣдняго выкристаллизованъ. Окисляя его азотною кислотою уд. в. 1,4 была получена лепедин-α-карбоновая кислота.

При нагрѣваніи съ двойнымъ количествомъ 35%-наго формалдегиднаго раствора въ присут. абсолютнаго спирта (равное количество съ основаніемъ) и въ запаянной трубкѣ, полученъ былъ диметилолпроизводное αγ-диметилхинолина:

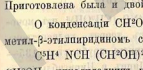
$$\begin{matrix} CH^2(OH) \\ CH^2(OH) \end{matrix}\!\!\rangle CH.\ C^9H^5\ (CH^3)\ N.$$

Иглы съ т. плавл. 135—140°. Приготовлена была и двойная соль этого производнаго.

О конденсаціи CH^2O съ α-пиколиномъ и α-этилпиридиномъ и α-метил-β-этилпиридиномъ см. Ber. 35, 1349, Ber. 36, 2904.

$C^5H^4\ NCH\ (CH^2OH)^2$—диметилолпиколилъ (алкинъ) и $C^5H^4NCH^2$. CH^2OH-α-пиколилалкинъ получены были Ладенбургомъ (Ann. 301, 144).

αγ-лутидинъ и CH^2O даютъ αγ-лутидиналкинъ (О. Энгельсъ, Ber. (1900) 33, 1087):



Форманекъ (Ber. 38, 944), нагрѣвая пиридинъ продолженіе нѣсколькихъ часовъ на водяной банѣ съ избыткомъ 40%-наго формалдегиднаго раствора, приготовилъ соединеніе въ видѣ кристалл. тѣста; перекристаллизовывая кристаллы изъ воды, получилъ ихъ въ видѣ иголъ, состава $C^5H^4N.\ CH^2(OH)$. Соединеніе—очень непрочно, уже при обыкновенной температурѣ разлагается на свои составныя части, а тѣмъ болѣе при нагрѣваніи. Получена двойная платиновая соль.

Конденсація α-пиколина съ эквивалент. количествомъ 40%-наго формалдегиднаго раствора при нагрѣваніи въ теченіе продолжительнаго времени до 130—135°, удалось получить не только монометилолпико-

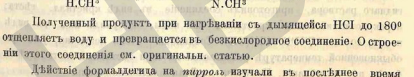
линъ, но и его диметилолъ. Приготовлены нѣкоторыя двойныя соли, напр. хлороплатинатъ, хлораурать и т. д.

Липпъ и Рихардъ (Ber. 1904, 741) получили дибензоиловый эфиръ диметилолпиколина съ т. пл. 90—91°; хлороплатинатъ его съ т. пл. 112 - 114°; уксусный эфиръ метилолпиколина безцвѣтное, безъ запаха масло, хлороплатинатъ этого эфира плавится при 157—155°. При перегонкѣ диметилолпиколина въ вакуумѣ происходитъ отщепленіе 1 мол. воды, и образуетъ соединеніе $C^5H^4NC\begin{matrix}CH^2(OH)\\CH^2\end{matrix}$, метен-метилол-α-пиколинъ; онъ присоединяетъ 2Br. и даетъ дибромъ-ацетил-метен-метилолпиколинъ:

$C^5H^4N.CBr\begin{matrix}CH^2O.CO.CH^3\\CH^2\ Br\end{matrix}$, призмы съ т. пл. 89—90°. Приготовлены бензоиловый эфиръ этого соединенія: $C^5H^4NC\begin{matrix}CH^2OCOC^6H^5\\CH^2\end{matrix}$ сът.пл. 60—61° и уксусный эфиръ: $C^5H^4NC\begin{matrix}CH^2OCOCH^3\\CH^2\end{matrix}$, представляющей масло, кипящее подъ давл. 13 мм. между 140—144°; хлороплатинатъ этого соединенія—ромб. листочки съ т. пл. 159—161°.

О полученіи триметилол-α-пиколина $C^5H^4NC\ (CH^2OH)^3$ изъ монометилол-н-диметилолпиколина нагрѣваніемъ съ теорет. количествомъ 40%-наго формальдегиднаго раствора въ запаянныхъ трубкахъ до 135—140° и его производныхъ сдѣлали сообщеніе Липпъ и Цирингибль, стр. 1045, Ber. 39 (1906).

Изученіемъ дѣйствія CH^2O на N-метил-Δ^2-тетрагидропиколинъ занимались Липпъ и Видманнъ [Ber. 25 (1892), 2197; Ann. 294. 135; Ber. 38 (1905), 2277; 38, 2471]. Реакцію можно представить такъ:



Полученный продуктъ при нагрѣваніи съ дымящейся HCl до 180° отщепляетъ воду и превращается въ безкислородное соединеніе. О строеніи этого соединенія см. оригиналь. статью.

Дѣйствіе формальдегида на *пирролъ* изучали въ послѣднее время Амѣ Пиктэ и Рилльс [Ber. 40 (1907), 1166].

Извѣстная легкость, съ которою гомологи пиррола подъ вліяніемъ теплоты и кислоты, а равно самый пирролъ при дѣйствіи $CHCl^3$,

C^6H^5COCl и т. д. превращаются въ производныя пиррола, побудила одного изъ этихъ изслѣдователей обратить вниманіе на конденсацію пиррола съ CH^2O. Опытъ далъ слѣдующее: съ 40%-нымъ формальдегиднымъ растворомъ при взбалтываніи пирролъ реагируетъ уже на холоду, послѣ нѣсколькихъ минутъ, очень сильно; реакція сопровождается сильнымъ выдѣленіемъ теплоты.

Образуется твердое, нерастворимое въ водѣ, темнокрасное тѣло, котораго изслѣдователи не изучали дальше. При употребленіи болѣе разбавленнаго формальдегиднаго раствора (4%), реакція на холоду больше не протекаетъ, но послѣ короткаго времени на водяной банѣ, жидкость даетъ муть и выдѣляетъ бѣлое тѣло, которое по прибавленіи нѣсколькихъ капель щелочи или содоваго раствора вполнѣ отстаивается и можетъ быть отфильтровано. Еще лучше протекаетъ конденсація, если оставить смѣсь пиррола и разбавленнаго формальдегиднаго раствора, по прибавленіи 1 капли сѣрной кислоты, на холоду. Послѣ нѣсколькихъ минутъ начинаетъ выдѣляться твердый бѣлый продуктъ, идентичный съ предъидущимъ.

Полученное тѣло нерастворимо во всѣхъ обычныхъ растворителяхъ, а также въ кислотахъ и щелочахъ; въ кристаллическомъ видѣ не могло быть получено; не обнаруживаетъ т. плавл., на воздухѣ мало-по-малу окрашивается въ красный цвѣтъ; при нагрѣваніи разлагается. Анализъ его указываетъ на формулу: $C^{11}H^{12}N^2O$. Образованіе тѣла можно объяснить слѣдующимъ равенствомъ: $2C^4H^5N+3CH^2O=C^{11}H^{12}N^2O+2H^2O$.

Другихъ основныхъ продуктовъ конденсаціи рядомъ съ этимъ тѣломъ, которое ими названо формальдегидъ-пирроломъ (довольно неудачно), не наблюдалось. При перегонкѣ формальдегидъ-пиррола, въ числѣ другихъ продуктовъ, получается масло, перегоняющееся между 140—150° и, на основаніи нѣкоторыхъ свойствъ, содержащее α- и β-пиколины.

Итакъ непосредственной конденсаціей пиррола съ CH^2O не удалось получить болѣе простого продукта, чѣмъ вышеупомянутый формальдегидъ-пирролъ. [О роли CH^2O въ механизмѣ образованія алкалоидовъ въ растеніяхъ Пихтѣ высказалъ гипотезу въ сообщеніи: „Изслѣдованіе алкалоидовъ табака" см. Bull. [3]35, I—XXIII; Ж. Р. Х. О (39) 1907, вып. 5].

БІБЛІОТЕКА
Харківського Медичн. Інституту
№ .....
Шифр .....

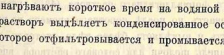
Отношеніе формальдегида къ морфину и кодеину.

По Фонгерихтену, CH^2O при реакціи съ морфиномъ и кодеиномъ встаетъ въ положеніе пара въ бензольномъ ядрѣ этихъ алкалоидовъ; отсюда обнаруживается аналогія этихъ тѣлъ съ диметиланилиномъ. Получаются диморфинметанъ и дикодеинметанъ (Ber. 1896, 65. Герм. пат. №№ 90207 и 89963), напр.: 3 ч. морфина съ 0,2 ч. 40%-наго формальдегида растворяютъ въ многократномъ объемѣ воды и равномъ колич. HCl, нагрѣваютъ короткое время на водяной банѣ. По прибавленіи соды, растворъ выдѣляетъ конденсированное основаніе (въ формѣ хлопьевъ), которое отфильтровываетъ и промываетъ водою.

§ 38. Конденсація CH^2O съ различными тѣлами.

Образованіе тріазиновъ.

Фендигидро-*s*-тріазины (близкіе по составу къ фен-*s*-тріазинамъ) получаются изъ *o*-амидосоединеній при ихъ конденсаціи съ алдегидами (Ber. 24, 1002, R. 948):



Фендигидро-*s*-тріазины безцвѣтные, слабо основныя, стойкія тѣла, которыя безъ разложенія могутъ быть нагрѣты съ соляною кислотою.

Такъ напр. бензол-азо-β-нафтиламинъ, при нагрѣваніи въ запаянной трубкѣ до 140° съ водянымъ растворомъ CH^2O, образуетъ фендигидро-β-нафтотріазинъ $C^{12}H^{13}N^3$:  , съ т. пл. 164°; хлористоводородная соль тріазина образуетъ иглы съ т. п. 254°.

O-амидо-азотолуолъ съ CH^2O образуетъ *n*-толиллигидротолутріазинъ C^7H^6 [CH^2N^3 (C^7H^7)], съ т. п. 178°; хлористоводородная его соль образуетъ иглы съ т. пл. 220°.

Формальдегидъ и алоинъ (Меркъ, герм. пат. 86449).

Алоинъ съ CH^2O конденсируется въ присутствіи H^2SO^4 въ объемистый желтый осадокъ, состава $C^{11}H^{10}O^7$. CH^2. Менѣе горекъ, чѣмъ алоинъ.

Формальдегидъ и амаринъ образуютъ продуктъ конденсаціи $C^{21}H^{18}N^2$. CH^2O, бѣлый, плавящійся при 145° иглы; разлагается съ выдѣленіемъ CH^2O (Деленнъ, Bull. soc. chim. 17, 864).

Формальдегидъ и антипиринъ образуютъ формопиринъ $C^{23}H^{28}N^4O^2$ изъ 2 мол. антипирина и 1 мол. CH^2O; бѣлое кристаллич. тѣсто; по Шуфтерну плавится при 177°.

Маркуръ получилъ плавящееся при 141°, съ 1 мол. H^2O, кристалл. тѣло (Штольцъ, Пелиларри; Centralbl. 1900, II, 388).

Формальдегидъ и индиго.

При дѣйствіи формальдегида на бѣлое индиго въ нейтральномъ растворѣ образуется соединеніе, которое отличается свойствомъ сохраняться на воздухѣ и легко превращаться обратно въ синее индиго; можетъ быть пригодно для полученія индиго на волокнѣ при узорчатой расшивкѣ ткани (Centralbl. 1901, I, стр. 1186; герм. пат. № 120318).

Формальдегидъ и котоинъ.

(Герм. пат. №№ 104362; 104903; Jahresb. u. L. ch. Techn. 1899, 571).

Котоинъ, C^6H^4CO. $C^2H^2(OH)^2(OCH^3)$, примѣняемый въ медицинѣ, имѣетъ тотъ недостатокъ, что очень сильно пахнетъ и отличается остротой на вкусъ. Цѣль полученія метиленовыхъ производныхъ котоина—полученіе такихъ препаратовъ, которые сохраняютъ медицинскія свойства котоина, но не имѣютъ ни вкуса, ни запаха. Конденсація котоина съ CH^2O протекаетъ по слѣдующему равенству:

$$2C^{11}H^{12}O^4 + CH^2O = CH^2(C^{11}H^{11}O^4)^2 + H^2O.$$

Смотря по условіямъ, можно получить мономолекулярный метилендикотоинъ или его полимерную модификацію. Конденсація производится на холоду или при нагрѣваніи. Напр. растворяютъ 5 кил. котоина въ 30 кил. спирта и 20 кил. воды, приливаютъ къ раствору 15 кил. 35% формальдегиднаго раствора и 15 к. дымящейся HCl и нагрѣваютъ на водяной банѣ, пока осадокъ не перестанетъ увеличиваться. По охлажденіи, фильтруютъ, промываютъ алкоголемъ и высушиваютъ.

Въ метиленкотоинѣ можно одинъ котоиновый остатокъ замѣнить остаткомъ одно- или многоатомнаго фенола, вслѣдствіе чего получаются смѣшанныя тѣла, которыя могутъ быть отмѣчены какъ метиленкотоинфеноль; такъ были добыты метиленкотоинъ-резорцинъ, метиленкотоинъ-гидрохинонъ и т. д.

§ 39. Сѣрнистыя производныя формальдегида.

Дитіотріоксиметилень ($C^3H^6S^2O$). H^2O получается при пропусканіи H^2S въ растворъ тріоксиметилена, аморфенъ, плавится при 80—82°;

т. кип. 80°; растворимъ въ горячей водѣ, нерастворимъ въ эфирѣ и алкоголѣ (Renard).

Тритіометиленъ (CH^2S)^3 (Baumann, Ber. 23, 65).

При пропусканіи H^2S чрезъ растворъ CH^2O образуется $C^3H^6S^3+CH^2O$. Кипяченіе этого двойного соединенія съ концентриров. HCl разрушаетъ его, при чемъ происходитъ тритіометиленъ. Это тѣло образуется также при обработкѣ CS^2 роданистымъ каліемъ, аллиловымъ горчичнымъ масломъ съ Zn и HCl, а равно изъ CH^2J^2 и H^2S (Газеманнъ, Ann. 126, 294—Гоффманъ, Ber. 1, 176).

Для приготовленія тритіоформалдегида, названнаго Гоффманомъ тритіометиленомъ, насыщаютъ смѣсь изъ 1 об. формалдегиднаго 40%-наго раствора и 2—3 объем. конц. HCl сѣроводородомъ при незначительномъ нагрѣваніи и полученный осадокъ перекристаллизовываютъ изъ бензола (Бауманнъ, Ber. 23, 67). Фаннио предложилъ другой способъ полученія (CH^2S)^3, именно: дѣйствуя на растворъ CH^2O сѣрноватистонатріевой солью въ присутствіи соляной кислоты, Ber. 35 (1902), 3251.

Тритіоформалдегидъ образуетъ призмы и сублимируется при нагрѣваніи; плавится при 216°; при нагрѣваніи съ сѣрнокислой солью происходитъ тріоксиметилень (Жирардъ, J. 1870, 591).

Если нагрѣвать съ ртутнымъ ацетамидомъ, то происходитъ метиленіацетамидъ: CH^2 ($NHCOCH^3$)^2 см. § 34.

При окисленіи образуется сульфонъ $C^3H^6S^3O^6$ и сѣрнистый триметилендисульфонъ: $C^3H^6S^2O^4$.

Соли $C^3H^6S^3$. $2AgNO^3$, иглы

$2C^3H^6S^3$. $PtCl^4$, иглы

$2C^3H^6S^3$. $PtCl^2$

$C^3H^6S^3$. $HgCl^2$, иглы.

Соли эти выдѣляются изъ раствора тритіоформалдегида въ спиртѣ при дѣйствіи соотвѣтственными солями въ спиртовыхъ растворахъ.

Тіометаформалдегидъ (CH^2S)X образуется при 10 часовомъ пропусканіи H^2S въ кипящій насыщенный амміакомъ растворъ гексаметилентетрамина; плавится при 175° (Воль, Ber. 19, 2345).

Триметилентіодисульфонъ $C^3H^6S^3O^4$ или CH^2-S-CH^2 образуется
$SO^2-CH^2-SO^3$ при окисленіи марганцовокаліевою солью тритіометилена; иглы съ т. пл. 300°; растворимъ въ водѣ и щелочахъ.

Сѣрнистый дибромтриметилендисульфонъ $C^3H^4Br^2S^2O^4$ полученъ изъ сѣрнистаго триметилендисульфона, раствореннаго въ горячей уксусной кислотѣ при дѣйствіи брома; блестящія, какъ стекло, призмы (Ber. 25, 256).

Сѣрнистый гексабромтриметилендисульфонъ, $C^3Br^6S^2O^4$ (Ber. 25, 257) получается дѣйствіемъ избытка Br на водный растворъ сѣрнистаго триметилендисульфона; т. пл. 132°.

Триметилентрисульфонъ, $C^3H^6S^3O^6$:

$CH^2-SO^2-CH^2$
$SO^2-CH^2-SO^2$

происходитъ при окисленіи сѣрнистаго триметилена $C^3H^6S^3$ (Бауманнъ, Compt. Ber. 23, 70; 25, 234).

Плавится выше 350°; нерастворимъ въ спиртѣ, эфирѣ, хлороформѣ, ледяномъ уксусѣ, разбавленныхъ кислотахъ, растворимъ въ щелочахъ.

$LiC^3H^5S^3O^6+4H^2O$, иглы

$Ba(C^3H^5S^3O^6)^2+4H^2O$;

$Na(C^3H^5S^3O^6)+H^2O$;

Гексахлортриметилентрисульфонъ $C^3Cl^6S^3O^6$ происходитъ при пропусканіи хлора на солнечномъ свѣтѣ чрезъ взболтанный въ водѣ триметилендисульфонъ; распадается при плавленіи около 252°; образуетъ призмы (Ber. 25, 247).

Изъ метиламина, CH^2O и H^2S Воль получилъ метилтіоформалдинъ $(CH^2)^3S^2NCH^3$.

Гексабромтриметилентрисульфонъ, $C^3Br^6S^3O^6$ плавится при 146°.

Тетратіотриметиленъ:



Насыщаютъ нейтральный растворъ CH^2O сѣроводородомъ (H^2S)-прибавляютъ HCl и обработываютъ осадокъ спиртовымъ растворомъ іода. Точка пл. соединенія 83° (Бауманнъ, Ber. 23, 1870).

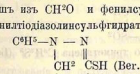
Діэтилдиметилентрисульфонъ $C^6H^{14}S^3O^6$. Продуктъ, полученный насыщеніемъ формалдегида сѣроводородомъ, обработываютъ ѣдкимъ натромъ и C^2H^5J и окисляютъ при помощи $KMnO^4$. Листочки съ т. пл. 149°, трудно растворимые въ холодной водѣ. Метилентіоформалдинъ $C^4H^9HS^2$ по Волю (Ber. 19, 2346) получается такъ: насыщаютъ

формалдегидный растворъ сѣроводородомъ и растворомъ CH^3NH^2; онъ образуетъ непріятно пахнущія иглы съ т. плавл. 65°. $C^4H^9NS^2.HCl$ иглы, плавящіяся при 188°.

Изъ метилтіоформалдина и CH^3I получается іодистый метилатъ состава $C^4H^9NS^2.CH^3I$; свѣтложелтые кристаллы.

По Аутенриту и Геннигсу (Вег. 35, 1388—1400) изъ CH^2O и *о*—ксилилсульфигдрата и конц. HCl происходитъ *о*—ксилилемеркапталъ формалдегида; призмы съ т. пл. 153.

Бушъ изъ CH^2O и фенилсульфокарбазиновокислаго калія получилъ фенилтіодіазолинсульфигдратъ, состава:



Соединеніе кристаллизуется въ видѣ бѣлыхъ листочковъ, плав. при 112°; легко отдаетъ CH^2O. Метиловый эфиръ его плавится при 35—34°.

Пара-толуолсульфокислота даетъ съ CH^2O пара-толилоксиметилсульфонъ $C^7H^7SO^2.CH^2O$ (Meyer, J. f. pr. Ch.).

Фирма Казелла и К° патентировала способъ добыванія сѣрнистосодержащихъ соединеній изъ формалдегида, состоящій въ томъ, что дѣйствуютъ формалдегидомъ на сѣрнистыя щелочи въ водномъ растворѣ. Примѣръ: 10 кил. кристалл. сѣрнистаго натрія растворяютъ въ 40 л. воды и при 20—80° вводятъ 20 л. 35%-наго формалдегиднаго раствора. Температура раствора нѣсколько поднимается и начинается выдѣленіе безцвѣтныхъ кристалловъ. Въ заключеніе получается масса въ видѣ густого тѣста, и въ растворѣ нельзя обнаружить больше сѣрнистой щелочи. Тогда отфильтровываютъ, кристаллы промываютъ водою и употребляютъ ихъ или въ видѣ тѣста, или осторожно высушиваютъ въ вакуумѣ. Новое соединеніе очень постоянно по отношенію къ окислителямъ и на холоду химически недѣятельно, но при болѣе высокихъ температурахъ, именно: въ присутствіи щелочей, сѣрнистокислыхъ солей, а также другихъ,—легко расщепляется. Вслѣдствіе такого отношенія новыя соединенія пригодны для фиксированія сульфиновыхъ (сѣрнистыхъ) красокъ на ткани въ ситцепечатаніи; напримѣръ, раньше можно напечатать нейтральное и стойкое соединеніе съ механически распредѣленной краской, и потомъ послѣ печатанія запариваютъ ткань; тогда сѣрнистая щелочь начинаетъ дѣйствовать въ моментъ выдѣленія растворяющимъ и фиксирующимъ способомъ (Герм. пат. № 164506). Подробностей примѣненія фирма не сообщаетъ.

Полученіе сѣрнистыхъ углеводородовъ.

Если реагировать на кетоны алдегидами въ присутствіи растворовъ сѣрнистыхъ солей, полусѣрнистыхъ, сульфигдратовъ или сѣрнистаго аммонія, то въ кетонѣ происходитъ замѣна кислорода сѣрою и въ то же время конденсація съ группой CH^2O при выдѣленіи 1 мол. H^2O; напр.:

$$C^6H^5COCH^3 + SH = C^6H^5CS.CH^3 + H^2O.$$

$$C^6H^5CS.CH^3 + CH^2O = C^6H^5CS.CH^2.CH^2OH.$$

$$C^6H^5CS.CH^2.CH^2(OH) = C^6H^5CS.CH:CH^2 + H^2O.$$

Если на 120 гр. ацетофенона дѣйствовать 100 гр. раствора формалдегида (40%) въ присутствіи раствора 400 гр. сѣрнистаго натра или 200 гр. сѣрнистаго калія или раствора 140 гр. сульфигдрата калія въ 3 кил. воды, то получаютъ густое (вязкое) масло, слабо окрашенное въ желтый цвѣтъ, соотвѣтствующее формулѣ C^9H^8S; это масло нелетуче съ парами воды и слѣдовательно легко можетъ быть отдѣлено отъ ацетофенона, если послѣдняго не вступила въ реакцію. Масло нерастворимо въ водѣ, эфирѣ и лигроинѣ; трудно растворимо въ спиртѣ, легко—въ бензолѣ. Кипитъ оно подъ давленіемъ 20 мм. между 130—140° Ц. безъ разложенія. Выходы составляютъ 65% отъ израсходованнаго ацетона.

Если вмѣсто 120 гр. ацетофенона взять 180 гр. бензофенона, сохранивъ остальныя условія, то получаютъ бѣлыя иглы, легко растворимыя въ спиртѣ, плавящ. при 36° и соотвѣт. формулѣ $C^{13}H^{10}S$. Выходы составляютъ 55% отъ бензофенона (Revue de ch. ind. 1905, 236. Француз. привил. № 349833).

О соединеніяхъ тіосѣрной кислоты съ алдегидами (въ частности съ CH^2O).

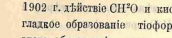
Объ отношеніи тіосѣрной кислоты къ CH^2O появились два сообщенія О. Шмидта въ Вег. 39 (1906), 2413 и 40 (1907), 865.

До сего времени извѣстны двѣ неорганическія кислородныя кислоты сѣры, которыя соединяются съ алдегидами, а именно: сѣрнистая и сульфоксиловая к.; молекулярная смѣсь формалдегидсѣрнистокислаго и формалдегидсульфоксиловокислаго натрія происходитъ, какъ извѣстно, при дѣйствіи CH^2O на $Na^2S^2O^4$ по равенству:

$$2CH^2O + Na^2S^2O^4 + H^2O = CH^2{<}^{OH}_{OSONa} + CH^2{<}^{OH}_{OSO^2Na}$$

и представляетъ большой техническій интересъ въ качествѣ вытравного вещества въ ситцепечатаніи. Формальдегидсѣрнистая кислота служитъ для добыванія цѣлаго ряда технически важныхъ ω—сульфоновыхъ кислотъ и входитъ въ составъ этихъ производныхъ (см. § 10).

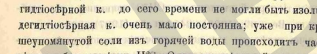
Соединенія же алдегидовъ съ тіосѣрной к. до сего времени не были изолированы. Изъ изслѣдователей Фанино, изучавшій въ 1902 г. дѣйствіе CH^2O и кислоты на $Na^2S^2O^3$ и установившій при этомъ гладкое образованіе тіоформалдегида, полагалъ, что для объясненія этого образованія надо допустить промежуточное существованіе натріеваго оксиметилентіосульфата:

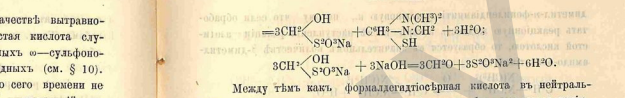


Но ему однако не удалось изолировать этотъ промежуточный продуктъ. Шмидту удалось получить соединеніе формальдегидтіосѣрной к. съ полимернымъ ангидро-формалдегид-диметил-*п*-фенилендіаминмеркаптаномъ въ видѣ великолѣпно кристаллизующей соли. Что это вещество въ дѣйствительности представляетъ формальдегидтіосѣрнокислую соль, можно доказать слѣдующимъ образомъ:

1. Соль происходитъ, если солянокислый растворъ вышеупомянутаго ангидросоединенія соединяютъ съ подкисленнымъ и предварительно смѣшаннымъ съ CH^2O растворомъ сѣрноватистонатріевой соли ($Na^2S^2O^3$), но не происходитъ въ отсутствіе CH^2O или при замѣнѣ послѣдняго другимъ алдегидомъ, напр. анеталдегидомъ.

2. Соль съ большею легкостью обратно расщепляется на CH^2O и тіосѣрную к., напр., при обработкѣ разбавленными щелочами на холоду. Она показываетъ всѣ реакціи свободнаго ангидроосновація и тотчасъ упомянутой обработкой переводится въ полимерное основаніе β-диметиламидобензотіазола. Этимъ самымъ доказывается по Шмидту существованіе формальдегидтіосѣрной кислоты. Другія же соли формальдегидтіосѣрной к. до сего времени не могли быть изолированы. Формальдегидтіосѣрная к. очень мало постоянна; уже при кристаллизаціи вышеупомянутой соли изъ горячей воды происходитъ частичное распаденіе съ образованіемъ H^2S. О разложеніи этой соли щелочью уже было упомянуто; при этомъ формальдегидтіосѣрная к. распадается еще дальше на CH^2O и тіосѣрную к.:





Между тѣмъ какъ формальдегидтіосѣрная кислота въ нейтральномъ или щелочномъ растворѣ (кажется) не способна къ существованію, въ кисломъ растворѣ она существуетъ и въ немъ достаточно постоянна. Подкисленные смѣшанные съ CH^2O растворы $Na^2S^2O^3$ послѣ часового стоянія начинаютъ выдѣлять тритіоформалдегидъ. При кипяченіи такихъ растворовъ въ присутствіи достаточнаго количества формальдегида наступаетъ разложеніе (почти количественное) въ смыслѣ слѣдующаго равенства:

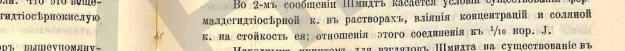
$$3OH.CH^2SSO^2H = 3SO^4H^2 + (CH^2S)^3.$$

Образующіяся количества H^2SO^4 составляютъ 97,3—97,0% по теоріи.

Во 2-мъ сообщеніи Шмидтъ касается условій существованія формальдегидтіосѣрной к. въ растворахъ, вліянія концентраціи и соляной к. на стойкость ея; отношенія этого соединенія къ $^1/_{10}$ нор. J.

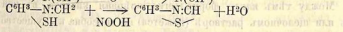
Исходнымъ пунктомъ для взглядовъ Шмидта на существованіе въ растворахъ соединеній тіосѣрной кислоты съ формалдегидомъ послужило его изслѣдованіе „дѣйствія формальдегида на *асс*.-диметил-*п*-фениленаминтіосульфоновую кислоту, въ результатѣ котораго онъ предположилъ новый способъ образованія *бензотіазоловъ*. (Ber. 39 (1906), 2406).

Если въ нейтральномъ или кисломъ растворѣ формалдегидомъ дѣйствовать на *асс*-диметил-*п*-фениленаминтіосульфоновую кислоту, какъ исходный матеріалъ фабрикаціи метиленоваго голубого, то происходитъ образованіе сѣрной к. и тримолекулярнаго метиленмонамина по слѣдующему равенству:

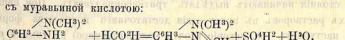


Полученный такъ. образомъ ангидроформалдегидъ-диметил-*п*-фениленаминмеркаптанъ въ свободномъ состояніи непостоянен, аморфенъ; но въ видѣ хорошо кристализующихся солей можно получить его; изъ кислаго раствора онъ осаждается щелочью. Мономолекулярную формулу въ свободномъ состояніи не удалось изолировать; очевидно: она принадлежитъ къ первымъ продуктамъ дѣйствія формалдегида на

диметил-*n*-фенилендиаминтиосульфоновую к., потому что если обработать реакціонную жидкость вскорѣ послѣ наступленія реакціи азотистой кислотою, то образуется въ значительномъ количествѣ β-диметиламидо-бензотіазолъ:



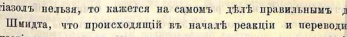
Это же самое соединеніе получается на основаніи реакціи Гоффманна изъ *асс*-диметил-*n*-фенилен-діаминтіо-сѣрной к. при ея нагрѣваніи съ муравьиной кислотою:



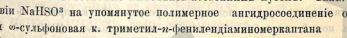
Такимъ способомъ образованія доказывается строеніе вышеупомянутаго диметиламидобензотіазола.

Такъ какъ свободный полимерный ангидроформалдегидъ-диметил-*n*-фенилен-діаминмеркаптанъ прямо окислить въ β-диметиламидобензотіазолъ нельзя, то кажется на самомъ дѣлѣ правильнымъ допущеніе Шмидта, что происходящій въ началѣ реакціи и переводимый въ бензотіазолъ продуктъ есть мономолекулярное ангидросоединеніе.

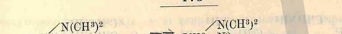
Переведеніе полимернаго метиленоваго соединенія въ β-диметиламидобензотіазолъ возможно выполнить косвеннымъ путемъ. Такъ: при дѣйствіи $NaHSO^3$ на упомянутое полимерное ангидросоединеніе образуется ω-сульфоновая к. триметил-*n*-фенилендіаминомеркаптана



Окисляющими веществами это соединеніе переводится въ β-диметиламидогидробензотіазолъ-ω, ω-сульфоновую к.



Послѣднія при нагрѣваніи сама по себѣ или при дѣйствіи щелочей легко переводятся въ β-диметиламидобензотіазолъ (отщепляется вода и SO^2). При омываніи ω-сульфоновой к. щелочью, вслѣдствіе расщепленія тіазоловаго кольца, рядомъ съ главнымъ продуктомъ образуется диметил-*n*-фенилендіаминмеркаптанъ Бертсена. Реакцію можно такъ изобразить:



Окисленіе *о*-метиленмоноаминмеркаптановъ въ бензотіазолы до сего времени было неизвѣстно; въ предложенной Шмидтомъ реакціи данъ новый способъ образованія этого послѣдняго класса тѣлъ.

§ 40. Формалдегидъ въ производствѣ органическихъ красокъ.

Синтезы красокъ трифенилметанаго ряда при помощи CH^2O составляютъ предметъ привиллегій, выданныхъ въ Германіи подъ №№ 53937; 55565; 61146; 67013.

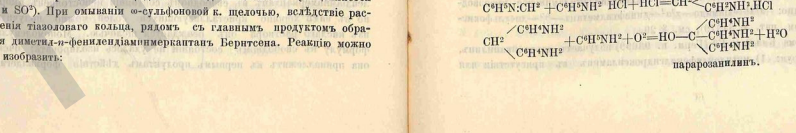
Такъ напр. изъ ангидроформалдегиданилина (см. § 28) получаютъ діамидодифенилметанъ; послѣдній въ колич. 1 мол. съ молекулой анилина въ присутствіи окисляющихъ веществъ превращается въ трифенилметановое производное. Такъ получается пararозанилинъ изъ діамидодифенилметана, анилина и кислорода окисленія; точно также вторичные амины съ CH^2O и окислителями производятъ трифенилметановыя производныя.

Единственный гомологъ пararозанилина получается, если окислению подвергается или діамидотолилметанъ съ ортотолуидиномъ, или формалдегидное соединеніе ортотолуидина вмѣстѣ съ ортотолуидиномъ въ присутствіи избытка хлористоводородной соли того же основанія

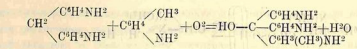


. Герм. пат. 59775.

Процессъ полученія пararозанилина и розанилина можно представить такъ:



пararозанилинъ.



розанилинъ.

Вмѣсто діамидодитолилметана могутъ вступать въ реакціи всѣ *соединенія*, которыя при нагрѣваніи съ солянокислымъ *о*—толуидиномъ даютъ *діамидодитолилметанъ*, подобно тому какъ это происходитъ съ ангидроформальдегиданилинома.

Полученіе трисульфокислоты трифенил—*п*—розанилина (Герм. пат. Гейги и К° № 73092) производится такъ: дифениламинсульфокислота переводится формальдегидомъ въ слабокисломъ растворѣ въ дифенилдіамидодифенилметандисульфокислоту, которая въ присутствіи слѣдующей молекулы дифениламиносульфокислоты окисляется въ трисульфокислоту трифенилпарарозанилина, синій пигментъ. Напр. 180 л. раствора дифениламиносульфонатріевой соли, содержащіе 8,1 кил. безводной соли (3 мол.) впродолженіе 1/2 часа нагрѣвались до кипѣнія съ 10 л. соляной к. и 0,75 кил. 40%-наго CH^2O (1 мол.) въ аппаратѣ съ обратнымъ холодильникомъ; послѣ этого къ жидкости медленно приливаютъ впродолженіе часа смѣсь 16 кил. раствора хлорнаго желѣза, содержащаго 47% $Fe\,Cl^3$ и 100 л. воды. Образовавшаяся краска, при охлажденіи, выдѣляется, отфильтровывается, промывается водою, растворяется для очищенія въ содѣ и осажденія изъ раствора, отфильтрованнаго отъ окиси желѣза, при помощи соляной кислоты. Краска представляетъ порошокъ, трудно растворимый въ холодной, но легко въ горячей водѣ съ красивымъ синимъ цвѣтомъ; краситъ шелкъ, шерсть и татнированную бумагу съ оттѣнкомъ метиленовой голубой.

Въ качествѣ окислителя можно употреблять бертолетовую соль, азотистонатріевую соль, хромпикъ, хлорную мѣдь и т. д.

Этилбензиланзисульфокислота конденсируется съ CH^2O въ симметрическую ди-этилдибензиздіамидо-дифенилметандисульфокислоту, изъ которой легко приготовить трифенилметановыя краски окисленіемъ.

Въ противоположность *α*—и *β*—нафтиламинамъ, *α*—нафтиламин—*β*—сульфокислота съ CH^2O даетъ гладко динафтиламиновое производное, именно: $\alpha^1\alpha^2$—діамидо—$\alpha^2\alpha^3$—динафтилметанъ—$\beta\beta$—дисульфокислоту (Герм. пат. № 84379), см. § 29.

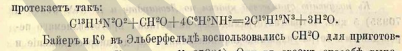
Фирма Калле и К° (Герм. п. 93699) получаетъ паралейканилинъ, конденсируя: 1) метилендифенилгидроксиламинъ въ присутствіи или

отсутствіи формальдегида и 2) фенилгидроксиламинъ и формальдегидъ съ анилиномъ и солянокислымъ анилиномъ (см. § 26).

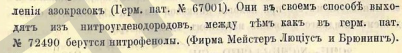
Примѣръ: 115 кил. метилендифенилгидроксиламина вводятся въ смѣсь изъ 400 кил. анилина и 37,5 кил. формальдегида (40%); послѣ происшедшаго растворенія отдѣляется выдѣлившаяся вода (можетъ быть по прибавленіе поваренной соли) и примѣшивается 130 кил. анилиновой соли. При незначительномъ самонагрѣваніи сплавъ окрашивается въ сильно оранжевый цвѣтъ; нагрѣваютъ до перехода цвѣта въ фуксиновокрасный: такъ получаютъ паралейканилинъ, который при охлажденіи выкристаллизовывается. Кристаллы, содержащіе анилинъ, подвергаются отжатію, нагрѣваются съ водою и наконецъ высушиваются. Реакція протекаетъ такъ:

$$C^{13}H^{14}N^2O^2+CH^2O+4C^6H^2NH^2=2C^{25}H^{19}N^3+3H^2O.$$

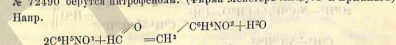
Байеръ и К° въ Эльберфельдѣ воспользовались CH^2O для приготовленія азокрасокъ (Герм. пат. № 67001). Они въ своемъ способѣ выходятъ изъ нитроуглеводородовъ, между тѣмъ какъ въ герм. пат. № 72490 берутся нитрофенолы. (Фирма Мейстеръ Люціусъ и Брюнингъ). Напр.



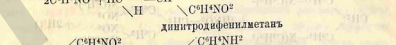
динитродифенилметанъ



нитроамидодифенилметанъ.



діазосоединеніе.



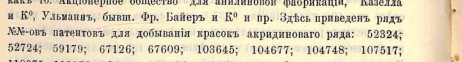
Изъ салициловой к., формальдегида и соляной к. происходитъ діоксидифенилметанкарбоновая к., которая съ 1 мол. крезотиновой кислоты при окисленіи переходитъ въ *ауриновый пигментъ* (Герм. пат. № 49970; Каро, Бег. 25,940). Срав. § 15.

Акридины (сравн. § 32) происходятъ при конденсаціи ароматическихъ метадіаминовъ съ CH^2O и при нагрѣваніи конденсаціоннаго

продукта съ HCl и окисленіи его (Леонардтъ и К°, Герм. пат. 52324). За Леонардтомъ и К° взяли патенты многія другія фирмы, какъ то: Акціонерное общество для анилиновой фабрикаціи, Казелла и К°, Ульманъ, бывш. Фр. Байеръ и К° и пр. Здѣсь приведенъ рядъ №№-овъ патентовъ для добыванія красокъ акридиноваго ряда: 52324; 52724; 59179; 67126; 67609; 103645; 104677; 104748; 107517; 118075; 118076; 125697; 129479; 130721; 130943; 131289; 131365; 132116; 135771; 136617; 141297.

По числу патентовъ можно судить о томъ интересѣ, который возбуждали эти краски въ техникѣ. Здѣсь я приведу содержаніе нѣкоторыхъ патентовъ.

Къ полученію оранжевой краски по Леонардту и К° (№№ 67609 и 70935) 5 кил. тетраэтилтетрамидодифенилметана приготовляемаго переведеніемъ тетраэтилдіаміамидодифенилметана въ двупитросоединеніе и возстановленіемъ его при помощи цинковой пыли и сѣрной к. и осажденіемъ амиднаго основанія избыткомъ ѣдкаго натра:



нагрѣваютъ съ 25 кил. 12%-ной соляной кислоты въ автоклавѣ до 140° впродолженіе нѣсколькихъ часовъ. По охлажденіи содержимое сосуда растворяется въ водѣ, фильтруется; фильтратъ, по прибавленіи кислоты, окисляется растворомъ $FeCl^3$. Полученная краска осаждается поваренной солью и хлористымъ цинкомъ (допол. къ пат. № 59179). Растворъ диметилтетрамидо-*о*-толилметана въ 50 ч. 10%-ной сѣрной кислоты упариваютъ въ открытомъ сосудѣ, и жидкость въ заключеніе нагрѣвается еще нѣкоторое время до 130°. Масса окрашивается при упариваніи въ интенсивно-оранжевый цвѣтъ. Потомъ разбавляютъ водою и осаждаютъ краску хлористымъ цинкомъ и поваренной солью. Или растворъ діэтилтетрамидо-*м*-*о*-толилметана въ 10 ч. 8%-ной соляной кислоты нагрѣвается въ автоклавѣ нѣсколько часовъ до 130—

140°. По охлажденіи и открытіи автоклава, растворяютъ содержимое въ водѣ, а, въ случаѣ надобности, прибавляютъ соляной кислоты и окисляютъ лейкосоединеніе, содержащееся въ жидкости рядомъ съ нѣкоторымъ количествомъ краски,—проще всего прибавленіемъ требуемаго количества раствора хлорнаго желѣза. Полученная краска осаждается и, если нужно, то очищается перерастворенІемъ. Способъ полученія краски акридиноваго ряда Казеллы и К° (№ 131365) состоитъ въ томъ, что акридиновая желтая (3,6-діамидо-2,7-диметилакридинъ) или ея лейкосоединеніе конденсируется съ формальдегидомъ и *м*-діаминами.

Примѣръ I: 27 кил. акридиновой желтой суспендируютъ въ 150 кил. соляной кислоты, содержащей 7,3% HCl, и вводятъ при 40° — 8 кил. формальдегиднаго раствора (38%) и 12,1 кил. порошкообразнаго *м*-толуилендіамина. Нагрѣваютъ смѣсь впродолженіе 36 часовъ съ обратнымъ холодильникомъ при пропусканіи струи воздуха до температуры кипѣнія. При этомъ получаютъ прозрачный темнокоричневый растворъ, разбавляютъ послѣдній водою и осаждаютъ краску поваренной солью, цѣлесообразно съ прибавленіемъ $ZnCl^2$.

Примѣръ II: 36,6 кил. *м*-толуилендіамина растворяютъ съ 180 л. разбавленной соляной кислоты, содержащей 21,9 к. HCl и прибавляютъ при 45° 17,6 кил. 38%-наго формальдегиднаго раствора. Послѣ 6 часовъ прибавляютъ ½ кил. хлорнаго желѣза, потомъ кипятятъ впродолженіе 36 часовъ съ обратнымъ холодильникомъ и при этомъ пропускаютъ воздушную струю чрезъ растворъ. Образовавшуюся сырую краску осаждаютъ изъ разбавленнаго раствора и удаляютъ примѣсь акридиновой желтой растворенІемъ въ разбавленной соляной к.; акридиновая желтая гораздо труднѣе растворима въ послѣдней, а потому и остается въ остаткѣ.

Вмѣсто работы въ открытомъ сосудѣ, можно процессъ вести также въ автоклавѣ при болѣе высокой температурѣ, при чемъ реакція быстрѣе протекаетъ. Аналогичнымъ образомъ получаются краски при употребленіи другихъ метадіаминовъ; такъ, напр., краска изъ 1) *м*-фенилендіамина окрашиваетъ въ коричнево-желтый тонъ и 2) діалкил-*м*-фенилендіамина окрашиваетъ въ оранжевый.

Новыя краски легко растворимы въ водѣ съ коричневымъ цвѣтомъ.

По дополнит. пат. № 132116 лучшіе результаты получаются при употребленіи анилина, его моно-и діалкилпроизводныхъ, а также гомологовъ этихъ производныхъ. Примѣръ I: 25,5 кил. тетраамидодито-

лизметана нагрѣваютъ съ 90 кил. соляной кисл. въ 21° Б. и 270 л. воды въ автоклавѣ впродолженіе 7 часовъ до 145—150°. Потомъ охлаждаютъ и къ раствору прибавляютъ 9,3 к. анилина и 8,2 кил. 38%-наго формальдегиднаго раствора. Сосудъ снова закрывается и нагрѣвается около 2 часовъ до 105—110°. Изъ раствора краска выдѣляется высаливаніемъ. При этомъ ее получаютъ отчасти въ формѣ лейкосоединенія, которое уже на воздухѣ быстро окисляется въ краску. Послѣдняя легко растворима въ водѣ съ желтымъ цвѣтомъ безъ флуоресценціи. Таннированная хлопчатая бумага и кожа окрашиваются въ прочные красновато-желтые тоны. Примѣръ II: Къ раствору акридиновой желтой, добытой по примѣру I, прибавляютъ 6,3 кил. диметиланилина и 8,2 кил. 38%-наго формальдегиднаго раствора и нагрѣваютъ смѣсь въ закрытомъ сосудѣ впродолженіе 6 часовъ до 130°. Краска изъ раствора высаливается солью. Она въ водѣ легко растворима и окрашиваетъ таннированную хлопчатую бумагу, а также кожу въ немного болѣе красноватый желтый цвѣтъ, чѣмъ краска изъ I примѣра. Краски одинаковыхъ красочныхъ свойствъ получены изъ *о*-и *п*-толуидина, ксилидина, монометил-и моноэтил-, а также дiэтиланилина, монометил-и моноэтил-*о*-толуидина. Пропорціи между акридиномъ, основаніемъ и и формальдегидомъ могутъ варировать въ предѣлахъ, данныхъ въ главномъ патентѣ.

По пат. фирмы Казелла и К° № 135771 получаются новыя желтыя или оранжевыя краски акридиноваго ряда, отличающіяся интенсивностью и свѣтовою прочностью, если акридиновыя краски, содержащія свободныя или алкилированныя амидныя группы, или ихъ лейкопроизводныя нагрѣвать подъ давленіемъ съ CH^2O. Наиболѣе цѣнные продукты получены при употребленіи акридиновой желтой и ея замѣщенныхъ производныхъ. При техническомъ добываніи продукта изъ акридиновой желтой не требуется выдѣлять послѣдняго, а возможно выходить изъ тетраамидодитолиметана и, послѣ того какъ нагрѣваніемъ въ кисломъ растворѣ подъ давленіемъ уже образовалось акридиновое кольцо, прибавивъ формальдегида, нагрѣвать дальше.—25,6 кил. тетраамидодитолиметана растворяютъ въ 270 л. воды и 90 кил. соляной к. въ 21°Б. и нагрѣваютъ въ автоклавѣ впродолженіе 7 часовъ до 145—150°. Охлаждаютъ, открываютъ автоклавъ, прибавляютъ 8,1 кил. 38%-наго формальдегиднаго раствора, снова закрываютъ и нагрѣваютъ впродолженіе 6 часовъ до 125°. Охлаждаютъ до 80° и и содержимое автоклава переводятъ въ 2000 л. раствора поваренной соли.

Краска вполнѣ выдѣляется. Она отфильтровывается и высушивается. Въ высушенномъ состояніи краска представляетъ красновато-коричневый порошокъ, легко растворимый въ водѣ съ коричнево-желтымъ цвѣтомъ; растворъ показываетъ лишь очень незначительную флуоресценцію. Въ концентр. H^2SO^4 краска растворяется съ коричневымъ цвѣтомъ въ противоположность акридиновой желтой, которая растворяется желтозеленымъ цвѣтомъ. Она краситъ таннированную хлопчатую бумагу и кожу въ живые красновато-желтые тоны. Выкраски очень прочны къ свѣту и мытью.

Съ одинаковыми свойствами краску приготовляютъ также изъ діамидоакридина. Аналогичные продукты съ нѣсколько болѣе красноватымъ оттѣнкомъ получены изъ триалкилдиамидоакридина и діалкилдиамидометилакридина. Наилучшіе результаты получаются, если дѣйствовать 1 мол. формальдегида на 1 мол. акридиновой краски. При употребленіи большихъ количествъ формальдегида добываются одинаковыя краски, но одновременно и трудно растворимые побочные продукты. Оттѣнки самыхъ главныхъ, полученныхъ по предложенному рецепту красокъ слѣдующіе:

Краски изъ діамидоакридина	окрашиваютъ таннированную хлопчат. бумагу въ желтый.
акридиновой желтой .	„ „
тетраметилдiамидоакридина	въ оранжевый.
тетраэтилдiамидоакридина .	„ „
несимметрич. диметилдiамидометилакридина . .	желтовато-оранжевый.
несимметрич. дiэтилдiамидометилакридина . .	„ „

Способъ добыванія акридиновыхъ красокъ Общества для химической индустріи (Герм. пат. № 136617) состоитъ въ слѣдующемъ: продукты конденсаціи, полученные соединеніемъ 1 мол. формальдегида и 1 мол. *m*-діамина въ нейтральномъ водномъ растворѣ, нагрѣваются съ разбавленными кислотами въ автоклавахъ или безъ оныхъ.—25 кил. *m*-толуилендiамина растворяютъ въ 3 л. воды и потомъ при перемѣшиваніи прибавляютъ 15 кил. 40%-наго раствора формальдегида при температурѣ 30°. Даютъ раствору стоять впродолженіе нѣсколькихъ часовъ, прибавляютъ около 20 кил. поваренной соли и нагрѣваютъ до 60—70°, при чемъ продуктъ конденсаціи выдѣляется въ легко фильтруемой формѣ. Отфильтровываютъ. Онъ представляетъ аморфный

порошокъ сѣровато-коричневаго цвѣта, не растворимый въ обычныхъ органич. растворителяхъ. Азотистонатріевая соль дѣйствуетъ на солянокислый растворъ конденсированнаго продукта такимъ образомъ, что 1 мол. $NaNO^2$ гладко реагируетъ на основаніе съ образованіемъ коричнево-желтаго діазораствора; при дальнѣйшемъ прибавленіи $NaNO^2$ происходитъ газовыдѣленіе. Уже при незначительномъ нагрѣваніи кислыхъ водныхъ растворовъ конденсаціоннаго продукта наступаетъ образованіе краски съ отщепленіемъ NH_3. Для переведенія въ краску отфильтрованный продуктъ растворяютъ въ 120 л. воды съ прибавленіемъ 30 кил. концентрир. сѣрной кислоты и нагрѣваютъ около 3 часовъ въ автоклавѣ до 150°. Полученное содержимое автоклава разбавляютъ почти 600 л. воды и изъ профильтрованнаго раствора краску высаливаютъ при помощи поваренной соли съ прибавленіемъ нѣкотораго количества $ZnCl^2$. По высушиваніи, краска образуетъ коричневочерный порошокъ, который легко растворяется въ водѣ съ коричневымъ цвѣтомъ. Въ концентрированной сѣрной к. онъ растворяется съ коричнекрасными цвѣтомъ. Щелочами осаждается основаніе въ оранжевожелтыхъ хлопьяхъ. Таниновую хлопчатую бумагу, а также кожу краска окрашиваетъ въ коричнево-оранжевые цвѣта. Вмѣсто сѣрной к., въ приведенномъ примѣрѣ можно примѣнить и другія кислоты, напр. соляную к. А равно добывание краски можно производить и въ открытомъ сосудѣ (не прибѣгая къ автоклаву).

Нафтакридиновыя краски.

По Ульману (герм. пат. № 104567) β—нафтолъ вступаетъ въ конденсацію, если его нагрѣвать съ тетраамидотолилметаномъ (изъ *m*-толуилендіамина и формальдегида), и даетъ желтую краску, которая по своимъ свойствамъ представляетъ амидотолунафтакридинъ. Реакцію можно представить такъ: β—нафтолъ, при своемъ дѣйствіи на тетраамидотолилметанъ, вытѣсняетъ *m*-толуилендіаминъ и превращается въ β-діоксидинафтилметанъ послѣдній конденсируется съ *m*-толуилендіаминомъ въ лейкосоединеніе съ выдѣленіемъ воды. Лейкосоединеніе кислородомъ воздуха окисляется въ краску. По дополнит. патенту № 104748, также самая краска можетъ быть получена, если, вмѣсто нагрѣванія тетраамидотолилметанъ съ β-нафтоломъ, вводить въ реакцію діоксидинафтилметанъ (изъ β-нафтола и формальдегида) съ *m*-толуилендіаминомъ. 30 ч. β-діоксидинафтилметана вводятъ при 150° въ 15 ч. *m*-толуилендіамина, соотвѣт. въ смѣсь изъ 10 ч. солянокислаго *m*-толуилендіамина и 10 ч. *m*-то луилендіамина, поддерживаютъ продолжительное время при этой температурѣ, а въ заключеніе короткое время нагрѣваютъ до 200°. По охлажденіи красножелтую, густую массу обрабатываютъ алкоголемъ, который не растворяетъ лейкосоединенія. Алкогольный растворъ упариваютъ и растворъ насыщаютъ ѣдконатріевою щелочью, при чемъ не прореагировавшій *m*-толуилендіаминъ, а также регенированный β-нафтолъ остаются въ растворѣ, между тѣмъ какъ образовавшаяся новая краска осаждается въ желтыхъ хлопьяхъ. Переведеніе лейкосоединенія въ краску достигается обработкой полученнаго продукта, смѣшаннаго съ разбавленною HCl, такими окислителями, какъ напр. хлорное желѣзо. Изъ раствора краска осаждается поваренной солью въ видѣ хлористодвойной соли.

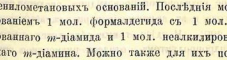
Способъ полученія желтой краски нафтакридиноваго ряда по герм. пат. № 130721 состоитъ въ томъ, что продуктъ, полученный при конденсаціи 1 мол. формальдегида и 2 мол. *m*-толуилендіамида въ щелочномъ растворѣ, нагрѣваютъ съ β-нафтоломъ, и полученное лейкосоединеніе переводятся окислителями въ краску. Маслянистый продуктъ конденсаціи, полученный изъ 25 ч, *m*-толуилендіамина, 5 ч. алкоголя 4—5 ч. ѣдкаго кали и 7,7 ч. 40%-наго формальдегида и, вѣроятно, образующій соотвѣтственное производное, вводятъ въ 20 ч. нагрѣтаго до 150° β-нафтола и въ заключеніе продолженіе короткаго времени нагрѣвается до 200°. И здѣсь также образуется, какъ въ пат. 104667, рядомъ съ гидропродуктомъ, отчасти пигментное основаніе, которое отдѣляется отъ обоихъ тѣлъ указанныхъ въ патентѣ № 104748 способомъ и переводится въ пигментъ.

Способъ добыванія желтаго производнаго нафтакридиноваго ряда по герм. пат. 130943 (выд. Ульману) состоитъ въ томъ, что продуктъ, происходящій при дѣйствіи 1 мол. формальдегида на 1 мол. *m*-толуилендіамина въ нейтральномъ растворѣ нагрѣваютъ съ β-нафтоломъ и переводятъ лейкосоединеніе при помощи окислителей въ краску.— 14 ч. продукта дѣйствія формальдегида на *m*-толуилендіаминъ, происходящаго по одному изъ трехъ вышеупомянутыхъ способовъ, вводятъ при перемѣшиваніи въ 20 ч. расплавленнаго β-нафтола и смѣсь нагрѣваютъ до 200°. Повторнымъ кипяченіемъ съ разбавленнымъ растворомъ ѣдкаго натра охлажденный измельченный сплавъ освобождается отъ непрореагировавшаго β—нафтола, оставшійся продуктъ растворяется въ очень разбавленной соляной кислотѣ, при помощи воздуха или соотвѣтственныхъ другихъ окислителей вполнѣ окисляется и профильтрованный желтоватокрасный растворъ краски осаждается поваренной солью.

Точка плавленія пигментнаго основанія, выкристаллизованнаго изъ спирта (C^2H^6O) или ксилола, лежитъ при 240°. Соотвѣтственное ацетильное производное почти нерастворимо въ спиртѣ и очень хорошо кристаллизуется изъ нитробензола (т. пл. 320·—321°). Краска окрашиваетъ таннированную хлопчатую бумагу, а также кожу въ желтые тоны. Краска тождественна съ продуктомъ, полученнымъ по способу пат. 104667.

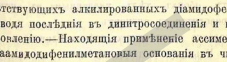
Алкилированныя діамидоакридиновыя краски (Герм. пат. 133709). По наблюденію фирмы бывш. Фр, Байеръ и К°, ассиметрическія акридиновыя производныя въ красильныхъ свойствахъ совершенно отличны отъ извѣстныхъ симметрически построенныхъ производныхъ, а именно: такія краски отличаются желтымъ оттѣнкомъ, имѣющимъ значеніе въ крашеніи кожъ, легко растворимы, красятъ ровно; словомъ, имъ присущи всѣ свойства, которыя требуются для цѣлей кожевеннаго крашенія, и тѣмъ самымъ онѣ очень выгодно отличаются отъ симметрично построенныхъ акридиновъ (акридиновой желтой, акридиновой оранжевой). Для добыванія этихъ красокъ, выходятъ изъ извѣстныхъ несимметрически діалкилированныхъ или тріалкилированныхъ тетраамидодифенилометановыхъ основаній. Послѣднія могутъ быть добыты комбинированіемъ 1 мол. формальдегида съ 1 мол. ассиметрически діалкилированнаго *м*-діамида и 1 мол. неалкилированнаго или моноалкилированнаго *м*-діамина. Можно также для ихъ полученія выходить изъ соотвѣтствующихъ алкилированныхъ діамидофенилметановыхъ основаній, переводя послѣднія въ динитросоединенія и подвергая уже ихъ возстановленію.—Находящія примѣненіе ассиметрически алкилированныя тетраамидодифенилметановыя основанія въ чистомъ состояніи безцвѣтны и хорошо кристаллизуются. Въ водѣ они нерастворимы. Изъ этихъ основаній цѣнными слѣдуетъ считать слѣдующія:

1. Диметилтетраамидодифенилметанъ:



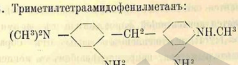
(плавится, послѣ перекристалл. изъ толуола, при 188—190°.

2) Диметилтетраамидодифенил-*о*-толилметанъ:



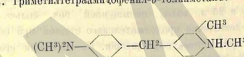
(кристалл. изъ хлороформа въ листочкахъ съ т. п. 177°)

3. Триметилтетраамидофенилметанъ:



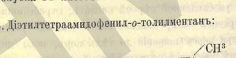
(перекристалл. изъ толуола плавится при 95°).

4. Триметилтетраамидофенил-*о*-толилметанъ.



(Изъ толуола въ листоч. съ т. пл. 155°)

5. Діэтилтетраамидофенил-*о*-толилметанъ:



(Кристалл. изъ спирта въ зернистыхъ кристаллахъ съ т. п. 122°). Соли названныхъ несимметрически алкилированныхъ тетраамидометановыхъ основаній уже при кипяченіи съ водою въ открытыхъ котлахъ или въ автоклавахъ подъ давленіемъ превращаются въ акридиновыя производныя. Однако прибавленіе кислоты или другого средства, отщепляющаго NH^3, какъ напр. $ZnCl^2$ и т. п., ускоряетъ реакцію. Окисленіе полученныхъ такимъ образомъ основаній въ соотвѣт. краску начинается уже на воздухѣ. Съ цѣлью же полнаго окисленія въ большинствѣ случаевъ выгодно примѣнять какой нибудь окислитель, напр., хлорное желѣзо.

Пиронины.

Эти пигменты въ первый разъ получены фирмой Леонардтъ и К°. изъ замѣщенныхъ-*м*-амидофеноловъ дѣйствіемъ формальдегида (первые пат. въ Герм. №№ 5705, 5766, сравн. § 31). Затѣмъ взяты были дополнит. патенты той же фирмы, напр. № 75138, и другими № 99613) Напр., вотъ какъ приготовляется основная краска пиронинной группы по пат. № 75138.

Пигментъ съ аналогичными свойствами, какъ пигментъ главнаго

пат. № 59003, получается окисленіемъ діамидодитолилметановой окиси. Послѣдняя же добывается конденсаціей формалдегида съ *m*-амидокрезоломъ ($CH^3:NH^2:OH=1:2:4$:) и отщепленіемъ воды отъ образовавшагося діамидодіоксидитолилметана, напр. нагрѣваніемъ съ концентрир. сѣрной кислотою на водяной банѣ. Растворъ 2,5 кил. окиси діамидодитолилметана въ 70 кол. 15%-ной сѣрной кислоты обработывается 12 л. раствора хлорнаго желѣза уд. в. 1,14, 12 л. раствора хлористаго цинка уд. вѣса 1,45 и 25 л. воды, насыщенной пов. солью. Для окончанія окисленія достаточно продолжительнаго стоянія при обыкновенной температурѣ при частомъ помѣшиваніи. По окончаніи его, образовавшаяся краска отфильтровывается, растворяется въ горячей водѣ и изъ отфильтрованнаго и охлажденнаго раствора осаждается хлористымъ цинкомъ и поваренной солью.—Или растворъ окиси діамидотолилметана въ разбавленной сѣрной кислотѣ, отработанный растворомъ $ZnCl^2$ и поваренной соли, окисляется 5%-нымъ растворомъ хромпика на холоду при перемѣшиваніи до тѣхъ поръ, пока не окончится осажденіе двойной цинковой соли краски. Для этого требуется приблизительно 0,8 кил. хромпика. Дальнѣйшая обработка слѣдуетъ, какъ выше указано.—Новая краска растворяется въ водѣ или въ спиртѣ съ желтокраснымъ цвѣтомъ, и отличается сильно зеленой флуоресценціей. Растворъ въ концентрир. сѣрной кислотѣ желтый съ зеленой флюоресценціей и переходитъ при разбавленіи водою въ желтокрасный. Водный растворъ даетъ съ растворомъ ѣдкаго натра красный осадокъ, съ пикриновою кислотою оранжевокрасный. Выкраски на протравленной хлопчатой бумагѣ отличаются выдающейся прочностью.

Дополнит. герм. пат. № 75373: конденсируютъ, вмѣсто замѣщенныхъ *m*-амидофеноловъ главнаго патента № 58855, незамѣщенный *m*-амидокрезолъ ($CH^3:NH^2:OH=1:2:4$) съ формалдегидомъ при соотвѣтственныхъ условіяхъ; реакція протекаетъ гладко и проходитъ новое діамидодифениметановое производное, которое можетъ служить, какъ исходный матеріалъ для технически цѣнныхъ красокъ.

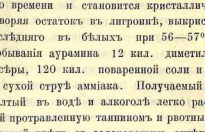
Содержаніе пат. № 99613 сводится къ слѣдующему: нагрѣваютъ конденсаціонной продуктъ изъ 1 мол. CH^2O+2 мол. диметил-*m*-амикрезола съ 9 ч. концентрир. сѣрной к. до 120°, въ результатѣ получается желтокрасный сплавъ, который въ сущности содержитъ соотвѣтственную окись. Для полученія изъ него краски осажденный сплавъ выливаютъ въ 15 ч. воды, обработываютъ 9 ч. соляной к. и 1 ч.

раствора хлорнаго желѣза уд. вѣса 1,14 и нагрѣваютъ на водяной банѣ. Краска выдѣляется въ кристаллахъ; она отфильтровывается, промывается подкисленною соляною кислотою, прессуется и высушивается. Водный растворъ краски не обнаруживаетъ флуоресценціи. На хлопчатой бумагѣ, протравленной таниномъ и закрѣпленной рвотнымъ камнемъ, получаются свѣтлые красно-фіолетовые тоны.

Аурамины.

Желтый основной пигментъ ауpаминовой группы полученъ баденскимъ анилиново-содовымъ заводомъ (Герм. п. 67478) изъ симметрическаго диметилдіамидоди-*o*-толилметана. Для полученія послѣдняго въ смѣсь 1 мол. формалдегида (40% раствора) и 2 мол. монометил-*o*-толуидина (или смѣсь монометилъ-*o*-толуидина и диметилъ-*o*-толуидина въ кол., соотвѣтствующемъ содержанію въ смѣси монометил-*o*-толуидина) при охлажденіи пропускаютъ 1 мол. солянокислаго газа и массу нагрѣваютъ впродолженіе 10 часовъ на водяной банѣ, или же обработываютъ при тѣхъ же условіяхъ смѣсь изъ 1 мол. солянокислаго монометил-*o*-толуидина, 1 мол. монометил-*o*-толуидина и 1 мол. формалдегида. Послѣ этого разбавляютъ водою, усредняютъ содою до щелочной реакціи и отгоняютъ воднымъ паромъ избытокъ (непрореагир.) основанія. При охлажденіи и долгомъ стояніи новое основаніе отвердѣваетъ въ кристаллическую массу, которая перекристаллизаціей изъ алкоголя или лигроина получается въ чистомъ видѣ.—Въ закрытомъ, снабженномъ мѣшалкою и прогрѣваемомъ при помощи масляной ванны эмалированномъ котлѣ сплавляются 25,4 кил. симметрическаго диметилдіамидотолилметана (точка плавл. 86—87°) съ 6,4 кил. сѣры и смѣшиваютъ съ разбавляющими веществами, напр. смѣсью 240 кил. повареной соли и 14 кил. хлористаго аммонія. Потомъ пропускаютъ въ теченіе 6—7 часовъ при незначительномъ давленіи сухую струю амміачнаго газа въ массу, находящуюся въ котлѣ; температуру масляной ванны поддерживаютъ постоянной при 175° (приблизит.) По прошествіи этого времени, реакція оканчивается. Охлажденный коричневый кристаллическій сплавъ обработывается холодной водой для удаленія поваренной соли и нашатыря, остатокъ растворяется въ водѣ при 80° и осаждается изъ профильтрованнаго раствора прибавленіемъ поваренной соли. Онъ кристаллизуется изъ амиловаго спирта въ листочкахъ, легко растворимъ въ водѣ и спиртѣ и окрашиваетъ протравленную таниномъ и рвотнымъ камнемъ бумажную ткань въ чисто-желтый съ зеленоватымъ оттѣнкомъ тонъ (сравн. § 32).

По патентнымъ дополненіямъ №№ 68004 и 68011 симметрическій діэтилдіамидоди-*о*-толилметанъ или диметилдіамидодифенилметанъ подвергаютъ дѣйствію сѣры въ присутствіи амміака. Симметрическій диметилдіамидодифенилметанъ добывается изъ чистаго монометиланилина, нагрѣвая смѣсь изъ 10,7 ч. монометиланилина, 14,5 ч. солянокислаго того же основанія и 7 ч. 40%-наго формальдегиднаго раствора въ продолженіе 10 часовъ до 100—120°. По прошествіи этого времени, прибавляютъ щелочь до замѣтно щелочной реакціи и отгоняютъ непрореагировавшій метиланилинъ водянымъ паромъ. Масса отвердѣваетъ послѣ долгаго времени и становится кристаллической. Отпрессовывая массу и растворяя остатокъ въ литроинѣ, выкристаллизовываютъ основаніе изъ послѣдняго въ бѣлыхъ при 56—57° плавящихся табличкахъ. Для добыванія аурамина 12 кил. диметилдіамидодифенилметана съ 3,2 кил. сѣры, 120 кил. поваренной соли и 7 кил. нашатыря нагрѣваютъ въ сухой струѣ амміака. Получаемый при этомъ пигментъ образуетъ желтый въ водѣ и алкоголѣ легко растворимый порошокъ, окрашивающій протравленную таниномъ и рвотнымъ камнемъ хлопчатую бумагу въ желтый цвѣтъ съ зеленоватымъ оттѣнкомъ. Въ остальномъ показываетъ характерныя реакціи на аурамминъ: съ разбавленными кислотами онъ распадается на кетонъ и амміакъ и при возстановленіи даетъ лейкосоединеніе. Солянокислымъ солямъ аурамина даютъ формулы слѣдующаго строенія:



(аураминъ G).

Если самыя основанія имѣютъ строеніе имиднаго характера: $[(CH^3)^2\ N.C^6H^3\cdot(CH^3)]^2\ C{:}NH$ и $[(CH^3)^2\ N.\ C^6H^4]^2\ C{:}NH$, то краска аураминъ, вѣроятно, есть хлоргидратъ хиноидной псевдоформы этихъ основаній (Ber. 33, 297, 318). Впрочемъ, солямъ можно придать также хиноидную формулу. Фирмой бывш. Бр. Байеръ и К° взяты были 2 патента на добываніе антраценовыхъ пигментовъ дѣйствіемъ формальдегида на синій ализаринъ, гидразины антрахиннаго ряда, при чемъ

въ первомъ случаѣ получаются протравные отъ сѣраго до чернаго, а во второмъ—кубовые зеленовато-синіе пигменты (Герм. пат. №№ 159724, 159942).

Красочными заводами бывш. Дюранъ, Гюгенесъ и К° въ Базелѣ взяты въ Герм. привилегіи на 1) способъ приготовленія новыхъ красокъ съ оттѣнками отъ голубого до желтозеленаго, состоящій въ томъ, что галлоціаниновые пигменты обрабатываются въ особой нейтральной или кислой средѣ формальдегидомъ, и 2) переведеніе полученныхъ по I способу красокъ въ растворимые въ водѣ пигменты, окрашивающіе въ тоны отъ голубого до зеленаго, путемъ обработки ихъ водою, а въ случаѣ надобности въ присутствіи кислотъ, при температурахъ отъ 100 до 200° (Герм. п. 167805 и 171459).

Различные галлоціаниновые пигменты не всѣ реагируютъ съ одною и тою же легкостью и скоростью. Реакція способствуетъ болѣе высокая концентрація находящихся въ растворахъ кислотъ, а равно и нагрѣваніе. При реакціи происходятъ различные продукты еще не установленнаго до сего времени строенія. Лучше всего новые продукты образуются при употребленіи окиимолекулярныхъ количествъ. Краски должны найти примѣненіе въ ситцепечатаніи и крашеніи; онѣ даютъ на хромовыхъ протравахъ зеленовато-голубые, желтозеленые, прочные къ свѣту и вальку тоны. Продукты, полученные изъ несульфонированныхъ галлоціаниновъ отличаются какъ кислымъ, такъ и основнымъ характеромъ. Краски, добытыя по 2 сп., должны также найти примѣненіе въ печатаніи и крашеніи. Способы 1 и 2 можно соединить и при этомъ получаются смѣси обоихъ родовъ красокъ, которыя въ извѣстныхъ случаяхъ могутъ съ преимуществомъ найти примѣненіе.

По патенту № 171459: краски, полученныя по одному изъ способовъ, изложенныхъ въ пат. № 167805, обработываются кислыми, нейтральными или основными возстановителями. Полученныя краски отличаются большей растворимостью и большей эгализирующей способностью, чѣмъ краски по пат. 167805; а также окрашиваютъ въ болѣе живые тоны. Окрашиваніе производится какъ въ кислой ваннѣ, такъ и по хромированному волокну.

Въ патентѣ № 172118 излагается способъ добыванія синихъ красокъ хинолинового ряда (Zeitsch. f. angw. Ch. 1907, 335), характеризующійся тѣмъ, что хѣйствуютъ щелочами въ присутствіи формальдегида или веществъ, дающихъ формальдегидъ, на галогенные алкилаты хиналдиновыхъ основаній (одни безъ примѣсей) или въ смѣси съ гало-

генными алкилатами хинолиновыхъ основаній. Взяты и дополнительные патенты №№ 175034 и 178688. Полученныя краски отличаются непостоянствомъ къ свѣту, а потому могутъ найти примѣненіе въ фотографіи въ качествѣ сенсибилизаторовъ.

§ 41. Полученіе нѣкоторыхъ фармацевтическихъ препаратовъ.

Сюда причисляются такіе препараты, которые нельзя отнести къ опредѣленному классу веществъ или составъ которыхъ не опредѣленъ; это—скорѣе всего—смѣси различныхъ веществъ.

Содержаніе пат. № 107233. Способъ полученія препаратовъ безъ запаха и вкуса изъ веществъ, добытыхъ дѣйствіемъ сѣрной к. на минеральныя масла и тому подобные углеводороды, содержащіе сульфидно-связанную сѣру, путемъ нагрѣванія такихъ веществъ съ формальдегидомъ въ кисломъ растворѣ (Гельмерсъ).

Примѣръ: 2 кил. 25%-наго водяного раствора іхтіолсульфокислоты смѣшиваютъ съ ¼ кил. 40%-наго формальдегида и смѣсь нагрѣваютъ въ теченіе 10 часовъ на водяной банѣ. По охлажденіи жидкость сливается съ осадка на днѣ сосуда, повторно промывается водою и въ заключеніе высушивается вполнѣ при 100° (Jahresber. 1899, 544).

Содержаніе патента № 161939 (К. Лингнеръ въ Дрезденѣ):

При смѣшиваніи древеснаго дегтя съ 40%-нымъ формальдегидомъ и при дѣйствіи соляной к., сѣрнистой и т. д. выдѣляется смолистое темное тѣло, которое растворимо въ алкоголѣ, эфирѣ, горячемъ бензолѣ, а также въ ѣдкихъ щелочахъ. По отдѣленіи отъ жидкости, это тѣло повторно кипятятся съ содовымъ растворомъ и въ заключеніе многократнымъ раствореніемъ въ ѣдкой щелочи и обратнымъ осажденіемъ разбавленными кислотами очищается до такой степени, что получается вещество окрашенное въ слабо желтый цвѣтъ. Полученное вещество сохраняетъ врачебныя дѣйствія дегтя, не имѣя непріятныхъ побочныхъ его дѣйствій. Древесный деготь идетъ въ переработку въ той формѣ, какъ онъ примѣняется вообще для медицинскихъ цѣлей (Zeitsch. f. angw. Ch. 1905, 1452).

§ 42. Примѣненіе формальдегида въ кожевенной техникѣ.

Самое важное примѣненіе въ кожевенной техникѣ, на основаніи отчета химической фабрики Зеельце въ Ганноверѣ,—формальдегидъ находитъ въ выработкѣ подошвенной кожи. Отъ этого сорта

товара требуется опредѣленная жесткость, прочность и твердость. Эти свойства могутъ быть сообщены подошвенной кожѣ простымъ способомъ, съ помощью формальдегида, такъ какъ послѣднему свойственно сообщать кожѣ сохраняющуюся въ теченіе долгаго времени твердость, въ отличіе отъ твердости вызываемой кислотами и связанной съ разбуханіемъ волокна.

Путь примѣненія формальдегида для сообщенія подошвенной кожѣ твердости слѣдующій:

Кожи, заличенныя и отвашенныя или въ кислыхъ или въ искусственной бучильной ваннѣ изъ сѣрной, уксусной или молочной кислотъ, послѣ того какъ кислая жидкость съ нихъ совершенно стечётъ, подвѣшиваются въ отдѣльно приготовленную формалиновую ванну. Для первой установки этой ванны беруть на каждые 1000 л. чистой воды—2 л. 40%-наго формальдегиднаго раствора. При повторномъ употребленіи ванны прибавляютъ только 1—1¼ л. формалина. Въ этой ваннѣ кожи остаются по крайней мѣрѣ 24 часа; толстыя кожи оставляются на 48 ч. Послѣ того какъ набухшія волокна кожи закрѣпятся при помощи формалина въ этомъ положеніи, можно дубить кожи любымъ способомъ. При этомъ слѣдуетъ отмѣтить, что обработанныя такимъ образомъ кожи въ состояніи выдерживать болѣе крѣпкія дубильныя ванны и слѣдовательно могутъ быть выдублены гораздо быстрѣе, чѣмъ обыкновенно. Особенно рѣзко бросается въ глаза преимущество предварительной обработки кожъ формальдегидомъ при дубленіи ихъ экстрактами: послѣ 3-хъ мѣсячнаго дубленія въ экстрактахъ, получается вполнѣ продубленная кожа, неуступающая лучшимъ сортамъ подошвенныхъ кожъ, выдубленныхъ въ пересыпку, что при другихъ способахъ работы невозможно, такъ какъ обыкновенно въ крѣпкихъ экстрактахъ кожи легко утрачиваютъ сообщенное имъ при предыдущей обработкѣ набуханіе и никогда не бываютъ столь прочны, какъ при дубленіи въ пересыпку. При быстромъ дубленіи концентрированными экстрактами съ помощью механическаго перемѣшиванія (напр. во вращающихся барабанахъ) формальдегидъ также очень полезенъ, въ виду сообщаемой имъ кожахъ большой твердости. Ежели обработанная формальдегидомъ кожа поступаетъ затѣмъ на дубленіе корьемъ въ пересыпку, то обычная предварительная операція залички слабыми растворами дубла уже не нужна; кожа прямо подвергается дѣйствію крѣпкаго свѣжаго дубла и послѣ 3 засыпокъ, по 6 недѣль каждая, уже вполнѣ готова, обладая желаемой

сытостью и прочностью, тогда какъ обыкновенно подошвенныя кожи дубятся 1 и даже 2 года. (Der. Gerber. 1897, 68; 1899, 205).

Какъ антисептикъ, формалдегидъ, благодаря своему интенсивному дѣйствію на вещество кожи, долженъ найти въ кожевенной промышленности ограниченное примѣненіе. Такъ при обработкѣ сильно загнившихъ кожъ, рекомендуется помѣщать послѣднія и то только на короткое время (15—20 мин.) въ 0,2 %-ный формалиновый растворъ. Еще важнѣе пользоваться формалдегидомъ для дезинфекціи кожъ, которыя можно подозрѣвать въ заряженіи патогенными бациллами; тогда ихъ смазываютъ 2,5% растворомъ формалдегида. Послѣдній такой крѣпости обезвреживаетъ даже споры сибирской язвы, такъ какъ онѣ поэтому вліяніемъ затвердѣваютъ и, спустя нѣкоторое время, умираютъ. Для сохраненія сырыхъ кожъ ихъ смазываютъ смѣсью формалина съ амиловымъ спиртомъ (сивушнымъ масломъ). Послѣ смазыванья этою смѣсью кожа сохраняется безъ малѣйшихъ слѣдовъ гніенія въ теченіе нѣсколькихъ мѣсяцевъ; слѣдующій затѣмъ процессъ потѣнія протекаетъ безъ всякаго участія гнилостныхъ бактерій, отсутствіе которыхъ подтверждается микроскопическимъ изслѣдованіемъ такой кожи; при этомъ наблюдается, напротивъ, наличность всякаго рода другихъ ферментовъ. Удаленіе волоса происходитъ крайне легко.

(Jahresber. ü. l. ch. Techn. 1899, 1145; 1897, 1111; 1902, 593).

§ 43. Примѣненіе формалдегида въ проклейкѣ бумаги, обоевъ и тканей.

О дѣйствіи формалдегида на желатину и клеевыя вещества, а также о примѣненіи такого дѣйствія въ техникѣ мы уже упоминали въ § 35 (Герм. пат. № 88114, выданный химич. фабрикамъ на акціяхъ бывш. Шеринга, въ Берлинѣ). По дополнит. патентамъ тѣхъ же фабрикъ подобнымъ же способомъ могутъ быть превращены при помощи CH^2O въ непастворимыя соединенія казеинъ, альбумозы и жидкіе продукты превращенія клея и желатины. Для полученія непромокаемой бумаги, послѣдняя пропитывается казеиновымъ растворомъ или намазывается имъ, затѣмъ подвергается дѣйствію газообразнаго формалдегида и высушивается (см. раньше § 35).

Для полученія непроницаемыхъ для воды брезентныхъ тканей (какъ льняныхъ, такъ и бумажныхъ) заслуживаетъ вниманія способъ пропитки генер. М. М. Поморцева, нашедшій примѣненіе на одной русской мануфактурѣ (способъ привиллегированъ; право на эксплоатацію

его пріобрѣтено товариществомъ новой костромской льняной мануфактуры. №№ русск. привил.: 11547—11548; 10651).

Для пропитки приготовляютъ два порознь раствора, которые соединяютъ вмѣстѣ для полученія эмульсіи, застывающей въ мастику:

I. При умѣренномъ нагрѣваніи растворяютъ 10 вѣс. ч. желатины въ 75 в. ч. воды.

10 в. ч. основной уксусноалюминіевой соли въ порошкѣ замѣшиваютъ съ водой (75 вѣс. част.) въ болтушку и нагрѣваютъ до жидкой консистенціи. Прибавляютъ къ ней 30 в. ч. уксусной эссенціи (80%). Потомъ смѣшиваютъ приготовленную болтушку съ упомянутымъ растворомъ желатины и нагрѣваютъ при помощи паровой рубашки (температура не выше 60—70°), пока вся смѣсь не будетъ представлять однородной жидкости; очень важно, чтобы не произошло свертыванія желатины въ видѣ комковъ отъ прибавленія уксусноглиноземной соли (прилитіе уксусной к. уменьшаетъ свойство свертыванія желатины).

Въ это время приготовляютъ второй растворъ:

II. Къ 125 в. ч. денатурированнаго спирта (90° Тр.) прибавляютъ 25 в. ч. уксусной эссенціи (80%), нагрѣваютъ до 70° и растворяютъ въ смѣси 10 в. ч. парафина, 10 в. ч. ланолина (можно обойтись безъ послѣдняго) и 10 в. ч. канифоли. Такъ какъ парафинъ нерастворимъ почти въ спиртѣ, то для сообщенія жидкости однородности и молочнаго вида, прибавляютъ 10 в. ч. французскаго скипидара, и растворъ время отъ времени помѣшиваютъ. Когда оба раствора охладятся до 60—63° Ц., приступаютъ къ ихъ смѣшиванію; для этого I-й растворъ при помѣшиваніи вводятся во II-й, приливать надо мало-помалу и все время тщательно мѣшать деревянной лопаткой (весломъ). Для достиженія однородности массы, необходимо соблюдать температурныя условія и во время процесса соединенія растворовъ перемѣшивать. По охлажденіи, смѣсь представляетъ однородную густую массу; разъѣденія ея на два слоя не наблюдается; безъ замѣтныхъ на ощупь крупинокъ (зеренъ); при слабомъ нагрѣваніи такая масса распускается въ однородную жидкость въ видѣ эмульсіи (консистенціи жидкой смѣтаны). Если сваренная масса очень густа, то прибавленіемъ денатурированнаго спирта можно довести ее до желательной консистенціи. Ту же роль играетъ и растворъ амміака.

Пропитка брезентнаго полотна, палаточнаго полотна, производится на плюсовальной машинѣ. Эмульсія поддерживается въ жидкомъ

состояніи умѣреннымъ нагрѣваніемъ (для избѣжанія потери спирта отъ улетучиванія) при помощи мѣдныхъ или свинцовыхъ трубъ, проведенныхъ по дну корыта, въ которое помѣщаютъ массу. Вмѣсто плюсовальной машины, пропитку можно производить на джиггерахъ. Излишекъ эмульсіи отжимается между отжимными валами и стекаетъ обратно въ корыто. Послѣ пропитки ткань поступаетъ въ замочку въ расправленномъ видѣ. Замочка производится въ прямоугольныхъ длинныхъ ящикахъ. Для замачиванія употребляютъ 5%-ный формалиновый растворъ (такъ какъ формалинъ обычно содержитъ около 40% CH^2O, то для замачиванія употребляется растворъ съ 2% CH^2O). Замачиваніе—очень тщательная операція, продолжающаяся болѣе сутокъ. Цѣль замачиванія сводится къ тому, чтобы желатина соединилась съ CH^2O и вся уксусная кислота перешла въ водный растворъ. Послѣднее обстоятельство очень важно для непроницаемости ткани. Послѣ замачиванія, ткань отжимается отъ жидкости на плюсовальной машинѣ и поступаетъ въ сушилку. Высушиваніе не менѣе важная операція, чѣмъ замачиваніе. Духовая сушилка предпочитается паровой. Въ сушилкѣ полотно развѣшивается на вѣшалахъ. Температура высушиванія 90—100°. Послѣ высушиванія товаръ подвергается прессованію на голландрахъ фабрики Гебауэръ и К° (Берлинъ). Голландреніе сопряжено съ непріятною стороною дѣла; именно: благодаря присутствію въ пропитывающей массѣ парафина, канифоли и ланолина, нѣкоторая часть ея сходитъ съ полотна на валы голландра и наростаетъ на нихъ въ видѣ слоя, который приходится время отъ времени счищать съ нихъ. Въ виду этого голландреніе практикуется холодными, а не теплыми валами, между тѣмъ какъ при послѣднемъ способѣ работы товаръ долженъ выходить гораздо лучше по внѣшнему виду.

Послѣ цѣлаго ряда операцій ткань пріобрѣтаетъ непроницаемость относительно воды.

Вмѣсто дорогой основной уксуснолюминіевой соли въ видѣ порошка (цѣнный препаратъ, выписываемый изъ-заграницы), въ послѣднее время на фабрикѣ стали употреблять гидратъ окиси алюминія или въ видѣ порошка, или въ видѣ тѣста, какъ онъ доставляется на ситценабивныя фабрики. Гидратъ окиси алюминія, при тщательной разваркѣ въ растворѣ желатины и уксусной кислоты переходитъ въ основную уксуснолиноземную соль. Приготовленной такъ эмульсіей можно пропитывать не только льняныя и хлопчатобумажныя ткани, но и сукна, и валяные сапоги для сообщенія имъ непроницаемости. При варкѣ въ

массу можно вводить краску, напр. бензоазуринъ и др. (изъ прямокрасящихъ хлопчатобумажныхъ). Изъ пропитаннаго такъ и отдѣланнаго брезентнаго полотна можно кроить и шить обувь. Только для головокъ (гдѣ подъемъ ступни), какъ такой части сапога, которая при шитьѣ сапога требуетъ вытяжки, а въ особенности при носкѣ должна отличаться эластичностью,—употребляется не льняное брезентное полотно, а толстая бумажная ткань, приготовляемая изъ крученой нитки, (спеціальное названіе ткани „кирза"); изъ нея, послѣ пропитки эмульсіей, выкраиваются и вытягиваются *крючки*, которые и служатъ въ брезентномъ сапогѣ головкою (способъ приготовленія крючковъ привилегированъ М. М. Поморцевымъ). Когда сапогъ сшитъ, онъ еще разъ смазывается подогрѣтою эмульсіей, которая втирается въ него щеткою. Для чернаго сапога въ эмульсію вводятъ сажу. Подошвы для такихъ сапогъ приготовляются изъ обыкновенной подошвенной кожи.

Теперь слѣдуетъ сказать нѣсколько словъ о сущности этой пропитки. Авторъ ея не даетъ научнаго объясненія своего способа, а также не выясняетъ и роли каждаго отдѣльнаго ингрегіента, вводимаго при варкѣ въ составъ пропитки.

По моему мнѣнію, пропитка М. М. Поморцева есть удачное соединеніе трехъ родовъ пропитываній тканей въ одно цѣлое: каждое изъ нихъ по отдѣльности имѣетъ свои недостатки и не удовлетворяетъ требованіямъ наивозможной непроницаемости ткани относительно воды; соединеніе же ихъ вмѣстѣ, именно такъ, какъ это предложилъ Поморцевъ, разрѣшаетъ вопросъ пропитыванія съ благопріятной стороны; три рода пропитокъ, соединенныхъ вмѣстѣ, суть слѣдующіе: 1) пропитка основными уксуснолиноземными солями; 2) парафинированіе тканей (обычно въ техникѣ, вмѣсто парафина, употребляется растворъ озокирита въ минеральныхъ маслахъ; но тогда получается грязный товаръ; въ лѣтнюю жару слой озокирита плавится, а въ зимніе холода—ломается) и 3) желатинированіе съ послѣдующей обработкой формалиномъ. О роли отдѣльныхъ ингрегіентовъ: безъ уксусной кислоты, растворъ желатины въ присутствіи глиноземныхъ солей свертывается и даетъ сгустокъ; уксусная кислота препятствуетъ этому; скипидаръ вводится для растворенія парафина, такъ какъ послѣдній почти нерастворимъ въ спиртѣ; канифоль—для придания парафину клейкости; канифоль съ гидратомъ алюминія можетъ образовать канифольное мыло, которое употребляется въ техникѣ для проклейки бумаги; вмѣстѣ съ канифолью скипидаръ сообщаетъ парафину при

пропитк$ свойства озокирита (гибкость и мягкость); надо сказать, что скипидаръ съ веществами желатины вступаетъ въ какое то соединеніе: желатина въ растворѣ способна поглощать при перемѣшиваніи значительныя количества скипидара; продолжительное вымачиваніе водою удаляетъ уксусную кислоту, разлагаетъ основную уксусноглиноземную соль на соли съ большей основностью, облекающія волокна, и уксусную кислоту, переходящую въ растворъ; наконецъ удаленіе уксусной к. способствуетъ свертыванію желатины въ сгустокъ на самомъ волокнѣ; сгустокъ облекаетъ избытокъ основныхъ уксусноглиноземныхъ солей и механически прикрѣпляетъ его къ волокну и отчасти залѣпляетъ просвѣтъ между отдѣльными нитями и волокнами; облекающая волокно и основныя соли съ параффиномъ и канифолью желатина образуетъ непроницаемую для послѣднихъ пленку, способствующую въ растворахъ наилучшей диссоціаціи солей; формалинъ дѣлаетъ желатиновый слой нерастворимымъ послѣ тщательнаго высушиванія; голландреніе подъ давленіемъ способствуетъ расплющиванію непроницаемаго слоя, плавить параффинъ и канифоль, которые равномѣрно распредѣляются на волокнахъ ткани, отчего товаръ пріобрѣтаетъ видъ кожи. Брезенты, сшитые изъ пропитанаго такъ полотна, удовлетворяютъ требованіямъ невышей непроницаемости относительно воды: оставленные въ натянутомъ видѣ со слоемъ воды въ 2 вершка, брезенты совершенно не пропускали воды въ продолженіе 3 недѣль; не набухали съ поверхности, соприкасающейся со слоемъ воды; находящійся слой параффина уничтожаетъ способность волокна смачиваться и набухать; получается впечатлѣніе, что ткань смазана тонкимъ слоемъ жира, въ родѣ гусинаго, и вода уже не смачиваетъ ткани, а какъ бы съ нея скатывается. Удачное разрѣшеніе вопроса о выкраскѣ болѣе легкихъ тканей, чѣмъ брезентное полотно, напр. палаточнаго полотна,—въ носскіе цвѣта сдѣлаетъ пропитку Поморцева еще болѣе цѣннымъ завоеваніемъ техники въ приготовленіи непроницаемыхъ для воды цвѣтныхъ тканей, которыя могутъ найти примѣненіе для накидокъ и плащей. Я подробно остановился на этой пропиткѣ, потому что, будучи знакомъ съ пропитываніемъ тканей другими способами, я отдаю способу Поморцева предпочтеніе предъ всѣми другими.

§ 44. Примѣненіе формалдегида въ фотографіи.

Вмѣсто квасцовъ, употребляемыхъ раньше и понынѣ для отвердѣнія желатиновыхъ пластинокъ—способъ, имѣющій то неудобство,

что желатинный слой, обработанный этимъ растворомъ предварительно, препятствуетъ въ большей или меньшей степени проникновенію химическихъ веществъ при проявленіи,—въ настоящее время съ тою же цѣлью часто пользуются формалдегидомъ, который способствуетъ отвердѣнію желатины, при чемъ не страдаетъ прозрачность ихъ относительно свѣта. Такой же обработкѣ можно подвергать пластинки и послѣ проявленія и фиксированія изображенія на стеклѣ.

Для приготовленія такихъ, даже въ теплой водѣ трудно или совсѣмъ нерастворимыхъ желатиновыхъ пленокъ, по патенту химической фабрики бывш. Шеринъ (Герм. пат. № 91505), поступаютъ слѣдующимъ образомъ: пленки, смотря по ихъ толщинѣ, погружаютъ въ 3—5 процентные формалдегидные растворы и оставляютъ въ нихъ впродолженіе $^1/_4$—1 часа. Послѣ высушиванія, пленка пріобрѣтаетъ нерастворимость и плотность,—качества, необходимыя въ послѣдующей обработкѣ пленки водными растворами при проявленіи, закрѣпленіи и промывкѣ. При чемъ слабо щелочные растворы способствуютъ отвердѣнію желатины, напротивъ кислые—понижаютъ таковое. Вмѣсто формалдегида, можно употреблять также такія вещества, которыя производятъ при взаимодѣйствіи формалдегидъ, напр. метиловый спиртъ и перекись водорода и т. д.

Такую отвердѣвшую желатину многія фабрики ввели въ продажу подъ названіемъ *celatonda*; отвердѣвшія пленки называютъ *таннализированными* пленками; самый формалинъ называютъ таннализиромъ (Eder., Handb. d. Photogr. III) . Для отвердѣнія сухихъ пленокъ, содержащихъ свѣточувствительныя соли, пользуются формалдегидомъ. Съ этою цѣлью пленки обрабатываютъ слабымъ формалдегиднымъ растворомъ и высушиваютъ, не промывая ихъ водою; эти пленки постоянны въ теплыхъ растворахъ и не измѣняются даже при болѣе высокихъ температурахъ, что имѣетъ значеніе для работы съ ними въ тропическихъ странахъ.

По дальнѣйшему патенту (Герм. пат. № 51407) формалдегидъ можетъ служить для повышенія свѣточувствительности фотографическихъ пластинокъ. Если на короткое время пластинки или пленки погрузить въ формалдегидный растворъ и потомъ промыть ихъ, то онѣ пріобрѣтаютъ свѣточувствительность; при чемъ не происходитъ затвердѣнія желатины.

Вмѣсто того, чтобы подвергать дѣйствію формалдегида готовыя пластинки, для полученія равномѣрнаго и надежнаго результата, по другому патенту (Герм. пат. № 95270), можно еще жидкій желатиновый растворъ

обработать газообразнымъ или раствореннымъ формалдегидомъ, и изъ подготовленной такъ желатины приготовить свѣточувствительную желатиновую эмульсію для поливки пластинокъ. Напр. прибавляютъ къ 30 гр. желатины, растворенной въ 200 куб. с. воды, 0,5 куб. с. формалина (40%), потомъ немного глицерина, разливаютъ и высушиваютъ. При этомъ обнаруживается замѣчательное обстоятельство: если теплые желатиновые растворы обработать небольшимъ количествомъ формалдегида, то желатина послѣ сушки теряетъ вполнѣ свою растворимость въ теплой водѣ.

Безъ высушиванія же желатиновый растворъ, содержащій формалдегидъ, сохраняетъ свою растворимость. Прибавляя больше или меньше формалдегида, удалось приготовить формалдегидъ-желатину, растворимую въ горячей водѣ послѣ высушиванія въ большей или меньшей степени. Само собою разумѣется, къ такой желатинѣ можно прибавлять и другія вещества съ фотографическими цѣлями.

Прибавляя формалдегидъ щелочнымъ проявителямъ можно одновременно съ проявленіемъ и продубить желатиновый слой негатива. Но Эдеръ совѣтуетъ прибѣгать къ такому способу дубленія съ осторожностью, такъ какъ, вслѣдствіе окисленія проявителя, можетъ произойти окрашиваніе желатины; поэтому формалдегидъ не рекомендуется употреблять въ проявителяхъ, относящихся къ ряду фенолова, за исключеніемъ параамидофенола и метола.

По наблюденіямъ Гельгейма и Мерклина (Phot. Ksch. 96, 285; Phot. Arch. 96, 353), формалдегидъ даже ускоряетъ проявленіе.

Для снимація желатиновыхъ слоевъ со стеколъ, что имѣетъ значеніе въ случаѣ разбитія негатива или при полученіи обратнаго изображенія, по Ф. Джеллоу рекомендуется слѣдующій пріемъ: негативъ опускается на 5 мин. въ растворъ 1 ч. формалина и 2 ч. 10% раствора ѣдкаго натра въ 20 ч. воды и потомъ на такой же срокъ въ растворъ 1 ч. соляной к. въ 10 ч. воды. Желатиновый слой слегка отдѣляется отъ стекла и можетъ быть перенесенъ на другую пластинку въ томъ же положеніи или перевернутый обратной стороной.

§ 45. Полученіе гипсовыхъ отливокъ, равномѣрно окрашенныхъ возстановленными окислами металловъ или металлами.

Замѣшиваютъ въ тѣсто жженый гипсъ (алебастръ) съ водою, содержащею формалдегидъ и нѣкоторое количество щелочи, и для затвердѣванія прибавляютъ необходимое количество воды, въ которой предварительно растворяютъ возстановляемую металлическую соль; тогда получается равномѣрно окрашенная гипсовая масса. Процессъ оканчивается въ самое короткое время; на твердѣніе гипсоваго тѣста реакція окисленія формалина не вліяетъ.

Напр. для полученія сѣроокрашенной гипсовой массы поступаютъ слѣдующимъ образомъ: замѣшиваютъ въ тѣсто 50 гр. гипса съ 200 гр. воды, къ которымъ прибавлено предварительно нѣсколько капель формалдегида и ѣдкаго натра въ растворахъ, и къ тѣсту приливаютъ 10 капель $^1/_{10}$ нор. $Ag\,NO^3$, которыя предварительно смѣшиваютъ съ необходимымъ для отвердѣнія гипса количествомъ воды. Масса тотчасъ, послѣ перемѣшиванія, окрашивается въ пердовосѣрый тонъ. Для полученія красныхъ или подобныхъ имъ тоновъ, а также черныхъ или бронзовыхъ, пользуются золотыми, мѣдными, серебряными, висмутовыми или свинцовыми солями по отдѣльности или вмѣстѣ.

Этотъ способъ окрашиванія гипса отличается отъ обычныхъ извѣстныхъ до сего времени способовъ тѣмъ, что окраска массы металлами или ихъ окислами производится въ моментъ ихъ выдѣленія, чѣмъ достигается необыкновенно тонкое распредѣленіе ихъ. Преимущество этого способа заключается въ томъ, что окраску можно вызвать при употребленіи незначительныхъ количествъ солей, и, кромѣ того, этотъ способъ окрашиванія не вліяетъ на тонкіе контуры отливокъ, и масса вполнѣ окрашивается въ одинъ цѣлый и тонъ. Способъ патентованъ былъ въ Германіи (Герм. пат. Фаннио № 113456).

§ 46. Примѣненіе формалдегида для переработки остатковъ, содержащихъ благородные металлы.

Для переработки остатковъ, содержащихъ благородные металлы, формалдегидъ въ особенности пригоденъ (Pharm. C. B. 40, 1899, 53; герм. пат. № 102003; америк. пат. № 630951). Способъ крайне удобенъ; герм. пат. № 102003; америк. пат. № 630951). Способъ крайне удобенъ; растворами ѣдкаго натра и формалдегида. Реакція оканчивается въ случаѣ азотносеребряной соли и хлористаго серебра въ нѣсколько минутъ; при бромистомъ серебрѣ протекаетъ она медленнѣе, а при іодистомъ—необходимо нагрѣваніе смѣшанныхъ растворовъ.

Для извлеченія и раздѣленія золота и серебра (Ch. Ztg. Jhrg. 24, № 40, 509) изъ отбросовъ (остатковъ), получающихся въ ювелирномъ дѣлѣ (мелкіе опилки въ смѣси съ пескомъ и пемзою), послѣдніе обра-

ботываются лучше всего царской водкой; при чемъ золото, а въ случаѣ содержанія мѣди, и послѣдняя переходятъ въ растворъ, между тѣмъ какъ хлористое серебро остается въ остаткахъ. Фильтратъ, содержащій золото, обработывается ѣдкимъ натромъ, выпавшія окиси отфильтровываются и въ фильтратѣ золото количественно осаждается формальдегидомъ. Содержащіе хлористое серебро остатки обработываютъ крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго натра и прибавляютъ небольшое количество формальдегида, вслѣдствіе чего хлористое серебро переводится въ порошкообразное серебро. Потомъ остатки съ такимъ серебромъ промываютъ водою до исчезновенія реакціи на хлоръ и извлекаютъ серебро изъ остатковъ раствореніемъ разбавленной въ азотной кислотѣ. Серебряный растворъ можно упаривать до суха и переработать въ азотносеребряную соль или же, по прибавленіи ѣдкаго натра и формальдегида, снова перевести въ металлическое серебро.

1 кил. хлористаго серебра для возстановленія требуетъ 300 гр. 40%-наго формальдегиднаго раствора и 300 гр. крѣпкаго натроваго щелока.

§ 47. Примѣненіе формальдегида для добыванія дымящейся азотной кислоты.

Если дѣйствовать формальдегидомъ на концентрированную азотную кислоту, то уже при обыкновенной температурѣ черезъ нѣсколько минутъ появляется желтое окрашиваніе и вскорѣ наступаетъ бурная реакція, сопровождающаяся кипѣніемъ съ выдѣленіемъ большого количества двуокиси азота и отчасти даже азота.

Эта реакція пригодна не только для добыванія двуокиси азота, но при соблюденіи нѣкоторыхъ условій также для полученія дымящейся азотной кислоты (Ber. 32, 1892).

Извѣстный способъ полученія дымящейся азотной кислоты состоитъ въ томъ, что при добываніи упомянутой кислоты стараются уменьшить слишкомъ высокую температуру, прибавляя уголь, сѣру или крахмалъ къ кислотѣ и перегоняя ее съ ними, такъ какъ эти вещества уже при сравнительно низкой температурѣ дѣйствуютъ на азотную кислоту возстановительно. Скорѣе и уже на холоду протекаетъ упомянутая реакція при употребленіи полимернаго формальдегида; именно, если смѣшать азотную кислоту съ параформальдегидомъ, то уже на холоду образуются пары двуокиси азота. Если смѣсь слабо нагрѣвать на песчаной банѣ, то тотчасъ происходитъ выдѣленіе азотноватаго ангидрида, который, насыщая азотную, образуетъ препаратъ, богатый содержаніемъ двуокиси азота. Благодаря этой реакціи, можно приготовить дымящуюся азотную кислоту безъ всякой перегонки. Самая реакція можетъ быть представлена слѣдующимъ равенствомъ:

$$4HNO^3 + 3HCOH = 2N^2O^3 + 3H^2O + 3CO^2.$$

Побочно образуется, какъ уже упомянуто было, немного азота.

§ 48. Примѣненіе формальдегида для бѣленія и отяжеленія шелка, для обработки шерсти и др.

Способъ бѣленія шелка при помощи щелочныхъ перекисей металловъ или перекиси водорода отличается тѣмъ, что для полученія значительнаго отдѣночнаго эффекта къ упомянутымъ бѣлящимъ ваннамъ прибавляютъ алкоголь, альдегидъ или кетонъ; способъ былъ въ Германіи патентированъ фирмою В. Шпиндлеръ въ Берлинѣ.

Для разъясненія способа служитъ слѣдующій примѣръ: въ закрытомъ сосудѣ, снабженномъ обратнымъ холодильникомъ, нагрѣваютъ 5 кил. шелка сырца съ 10 кил. 3%-ой перекиси водорода, къ которой прибавлено необходимое количество амміака для усредненія содержащейся въ перекиси водорода кислоты, и 10 кил. ацетона, или спирта, или формальдегида. Нагрѣваніе продолжаютъ около часа до кипѣнія.

Послѣ этого времени шелкъ пріобрѣтаетъ совершенно бѣлый цвѣтъ; при чемъ во время обработки онъ не теряетъ въ вѣсѣ.

Примѣненіе формальдегида для отяжеленія шелка было въ Германіи привиллегировано химической фабрикой на акціяхъ бывш. Шерингъ (герм. пат. 106958). Способъ предложенный этою фабрикою, даетъ возможность безъ употребленія обычныхъ по нрежнимъ способамъ металлическихъ протравъ производить отяжеленіе шелка до 30—50%, при чемъ шелку сообщается необыкновенный блескъ, а также грифъ; волокно становится значительно прочнѣе и потому легче сматывается на шпули.

Способъ требуетъ или примѣненія одного альбумина, или желатины и альбумина вмѣстѣ.

1. *Примѣненіе альбумина.* а) Къ раствору 300 гр. яичнаго альбумина въ 5—8 литрахъ воды прибавляютъ растворъ формальдегида, приготовленный раствореніемъ 100 гр. 40%-наго формалина въ 8 л. воды. Вываренный и отжатый шелкъ пропускается въ этой ваннѣ 8—10 разъ. Потомъ отжимается, оставляется впродолженіи часа лежать, и снова еще разъ пропускается чрезъ эту ванну, послѣ чего окончатель-

но отжимается и высушивается. Затѣмъ слѣдуетъ оживка шелка, какъ это обычно принято дѣлать, послѣ этого онъ высушивается. Такимъ путемъ получаютъ привѣсъ до 30%.

b) При употребленіи 400 гр. яичнаго альбумина и 150 гр. формалдегида при одинаковомъ разбавленіи водою, какъ въ предыдущемъ примѣрѣ, достигаютъ увеличенія вѣса шелка до 40 проц.

c) Растворяютъ 500 гр. альбумина въ 5—8 *л.* воды и прибавляютъ 200 гр. формалина, разбавленнаго предварительно 4—5 *л.* воды; въ такой ваннѣ обрабатываютъ шелкъ-сырецъ, тогда получается до 50% привѣса къ шелку, если послѣдній послѣ третьяго и четвертаго прохода оставить въ ваннѣ лежать на часъ.

2. Примѣненіе желатины и альбумина. 1 кил. желатины кипятятъ съ 10—13 *л.* воды впродолженіи 2 дней, добавляя воды по мѣрѣ выкипанія ея; послѣ этого, по охлажденіи, прибавляютъ 1 к. 10% альбуминнаго раствора, потомъ 200 граммовъ разбавленнаго формалдегиднаго раствора (какъ въ 1, c) и дальше поступаютъ, какъ въ 1-мъ случаѣ. Привѣсъ шелка составляетъ около 50%.

Можно шелкъ, пропитанный альбуминными веществами и высушенный подвергнуть дѣйствію формалдегида или въ видѣ паровъ, или въ видѣ раствора.

По сообщенію волокну формалдегидъ-альбуминаго (и желатиноваго) привѣса, безъ дальнѣйшаго отвердѣнія высушеннаго волокна, не прибѣгая къ оживкѣ, можно шелкъ обработывать употребительными веществами, напр. хлорнымъ оловомъ и фосфорнонатріевою солью или другими протравами, какія въ ходу въ красильныхъ заведеніяхъ.

Оказывается, формалдегидъ производитъ нѣкоторое дѣйствіе и на шерсть содержащую кератинъ и клеоподобныя тѣла. Такъ напр. шерсть вымоченная въ растворѣ формалдегида или подвергнутая вліянію его паровъ, пріобрѣтаетъ извѣстную прочность. Строеніе волокна при этомъ измѣняется лишь въ незначительной степени; но замѣчательна повышенная стойкость такъ обработанной формалдегидомъ шерсти по отношенію къ продолжительному кипяченію и запариванію, а также и къ воздѣйствію щелочныхъ реактивовъ. Такую шерсть уже возможно окрашивать сѣрнистыми красками, требующими щелочной ванны. Въ практикѣ заслуживаетъ вниманіе еще тотъ фактъ, что сырую овечью шерсть, подвергавшуюся въ теченіе нѣсколькихъ часовъ дѣйствію паровъ формалдегида или обработанную 4% растворомъ его можно обезжиривать при болѣе высокой температурѣ и употреблять для этой цѣли болѣе крѣпкія щелочныя ванны.

О примѣненіи формалдегида въ видѣ формалдегидъ-сульфоксиловыхъ солей для цѣлей вытравокъ и узорчатой расцвѣтки въ ситценабивномъ дѣлѣ было упомянуто выше, см. § 10.

При помощи растворовъ ронгалита (или формалдегидъ-сульфоксиловокислаго натрія) можно обезцвѣчивать неудачно окрашенныя ткани для вторичной ихъ окраски (Мюллеръ, Zeitsch. f. Farb. und Text. Ind. 1905, 16), а также удалять окраску шерсти при производствѣ искусственной шерсти свѣтлыхъ оттѣнковъ. Для этого растворяютъ 5—10% ронгалита по вѣсу ткани въ теплой водѣ, подкисляютъ около 2,5—5% уксусной кислоты, вводятъ обрабатываемый товаръ и нагрѣваютъ до кипѣнія; прибавляютъ по прошествіи $^1/_4$ часа еще столько же уксусной кислоты, продолжаютъ нагрѣвать около 10 минутъ и тщательно промываютъ.

§ 49. 1. Консервированіе питательныхъ продуктовъ формалдегидомъ.

Первые опыты въ этомъ направленіи были поставлены Людвигомъ (Zeitsh. f. Nahrmit. und Hyg. 8, 194). Однако примѣненіе для названной цѣли формалдегида онъ не рекомендуетъ, такъ какъ онъ усматриваетъ вредное дѣйствіе формалдегида на человѣческій организмъ, что въ послѣднее время было подтверждено опытами Брунса (Ann. di Farm. 1899, 324).

Вейгле и Меркель сдѣлали наблюденіе, что формалдегидъ въ количествѣ 1: 500 сообщаетъ молоку стойкость при 25° на 100 часовъ, а въ количествѣ 1: 1000—на 50 ч. Мясо помѣщенное въ мѣшки, которые были пропитаны формалдегиднымъ растворомъ (1: 5000, соотв. 1: 500), въ лѣтнее время сохраняется отъ 3 до 6 дней. Самуэль Ридель (The an. 20, 157) также упоминаетъ, что 1 ч. формалдегида можетъ консервировать 100000 ч. молока впродолженіи недѣли; но мнѣніе этого наблюдателя, формалдегидъ при такомъ разбавленіи вполнѣ неядовитъ.

А также въ статьѣ Бевана (The an. 20, 152) сообщается, что 4 капли формалина могутъ консервировать 100 куб. с молока на 6 недѣль, на что при опытахъ слѣдовало бы обратить вниманіе. Козловскій (The an. 20, 152) утверждаетъ, что свѣжее мясо онъ не могъ консервировать формалдегидными парами, но вареное мясо, яйца, рыбу, картофель сохраняются въ очень разбавленныхъ растворахъ (0,01 гр. на 1 *л.*) впродолженіе 6 дней безъ измѣненія. Прибавленіе 0,5 милигр. формалдегида на 1 *л.* пива и вина предохраняетъ ихъ отъ дальнѣй-

шаго разложенія, однако большія количества CH^2O вызываютъ осажденіе пигмента и освѣтленіе продукта. Для вареныхъ фруктовъ рекомендуется 0,1 гр. CH^2O на 1 килогр. (Loebisch, Neuere Arzneim., стр. 9).

2. Консервированіе растеній и растительныхъ частей формалдегидомъ.

Левъ сдѣлалъ наблюденіе, что формалдегидъ дѣйствуетъ на растенія консервирующимъ образомъ. (Mitth. d. Morphol. u Phys. Ges. in. München, 1888). Онъ сдѣлалъ попытку использовать эти свойства: онъ сталъ примѣнять формалдегидъ, вмѣсто спирта, для храненія растительныхъ препаратовъ въ немъ въ ботаническихъ коллекціяхъ и музеяхъ. Результаты получались удовлетворительные. Вортманъ сдѣлалъ опытъ продержать въ теченіи $1^1/_4$ года цвѣтки, листья, стебли красной Primula sinensis въ формалдегидномъ растворѣ, и получилъ превосходные результаты; а именно: предметы оказались хорошо сохранившимися; вынутые изъ раствора, они не показывали измѣненія, плѣсневого образованія не было замѣтно, препараты были свѣжіе. Лишь зеленая окраска листьевъ, а равнымъ образомъ красная—цвѣтка не сохранились.

3. Консервированіе анатомическихъ препаратовъ.

Для сохраненія трупныхъ частей, которыя должны служить для препарированія нервовъ и сосудовъ. по Жоресу (Pharm. C. 96, 636) и сообщенію нѣмецкой еженедѣл. медицинской газеты (D. med. W. 1900, Blg. 71) рекомендуется слѣдующая смѣсь: 2—10 ч., соотв. 1—5 ч. формалина, 2 ч. сѣрнокислаго натра, 1 ч. хлористаго натрія и 100 ч. воды.

По Кейзерлингу (D. med. W. 96, 21 и 143) еще лучшіе результаты обезпечиваетъ слѣдующій растворъ:

25 ч. формалина, 1 ч. азотнокаліевой соли, 3 ч. уксуснокаліевой к., 100 ч. воды.

Для консервированія паразитныхъ червей (Taenia, Distoma, Ascaris), Барбаджилло (Pharm. C. 99, 709) употребляетъ 1%-ный формалдегидный растворъ съ прибавленіемъ 0,75 ч. хлористаго натрія. Сохраненіе такимъ образомъ паразиты не измѣняютъ цвѣта и хорошо сохраняются.

Мочевыя выдѣленія Гумбрехтъ (Pharm. Ch. 96, 680) консервируетъ 2—10 проц. формалдегидными растворами. Для крови онъ сначала примѣняетъ хлорную ртуть (1:20), а потомъ формалдегидъ.

Для консервированія, соотвѣт. фиксированія кровяныхъ пятенъ

Джюстьянино Тодечини (Bull. chim. 37, 642) усиленно рекомендуетъ формалдегидъ. Пятна даже послѣ 2 мѣсяцевъ даютъ прекрасные геминовые кристаллы.

Вообще консервирующія свойства формалдегида по Блуму (Pharm. C. 96, 534) можно объяять слѣдующимъ образомъ: формалдегидъ способствуетъ отвердѣнію животныхъ объектовъ, при чемъ они не претерпѣваютъ измѣненіи въ своей микроскопической структурѣ и окраскѣ. Сохраняемыя въ немъ животныя большею частью не измѣняютъ своей формы и цвѣта; что касается до глаза, онъ становится въ сущности прозрачнѣе, чѣмъ при сохраненіи въ спиртѣ. Части, содержащія мущинъ, не свертываются и сохраняютъ свою прозрачность. Кровяной пигментъ, по прибавленіи высокопроцентнаго алкоголя, снова пріобрѣтаетъ свой видъ. Растительныя ткани, за исключеніемъ фруктовъ, болѣе или менѣе хорошо консервируются.

Болѣе подробный отчетъ о дѣйствіи формалдегида, какъ консервирующаго и способствующаго отвердѣнію средства, можно найти въ книгѣ O. Hesse:

O. Hess. Der Formaldegyd. Seine Darstell., Eigenschaften und seine Verwendung, als Conservirungs,—therapeutisches und Desinfectionsmittel (1901); къ этой книгѣ и я отсылаю желающаго подробнѣе познакомиться со многими деталями вопроса по консервированію.

4. Примѣненіе формалдегида въ гистологіи.

Гаузеръ (Hauser) употребляетъ формалдегидъ для консервированія бактеріальныхъ культуръ, подвергая ихъ дѣйствію формалдегидныхъ паровъ. При этомъ онъ наблюдалъ прежде всего остановку размноженія (Hemmung), потомъ смерть культуры, сопровождающуюся очень важнымъ обстоятельствомъ, что хотя смерть бактерій и происходитъ, однако впечатлѣніе, которое производила культура на глазъ при жизни, вполнѣ остается; не менѣе важно обстоятельство еще такого рода, что желатина, которая обыкновенно разжижается вслѣдствіе роста бактерій, подъ вліяніемъ паровъ формалдегида снова вполнѣ отвердѣваетъ.

Для консервированія микроскопическихъ препаратовъ, Гаузеръ прежде всего пластинку (стеклышко) съ культурой охлаждаетъ до отвердѣнія, затѣмъ консервируемыя части вырѣзываетъ ножемъ, снимаетъ ихъ со стекла, переноситъ на объективное стеклышко, обработываетъ расплавленной желатиной и покрываетъ покровнымъ стекломъ. Послѣ

этого онъ помѣщаетъ препаратъ на 24 часа въ формалиновую камеру, гдѣ желатина затвердѣваетъ и превращается въ нерастворимую.

Въ заключеніе препаратъ покрывается лакомъ.

5. Формалдегидъ какъ дезодораторъ (уничтожающее дурной запахъ средство).

Формалдегидъ является превосходнымъ средствомъ для устраненія дурного запаха разлагающихся органическихъ веществъ, такъ какъ извѣстно, что съ сѣроводородомъ онъ соединяется въ тритіоформалдегидъ, а съ амміакомъ въ гексаметилентетраминъ. Поэтому формалдегидъ слѣдуетъ рекомендовать для уничтоженія дурного запаха отхожихъ мѣстъ. Для этой цѣли можно пользоваться имѣющимися въ продажѣ гипсовыми пластинками, пропитанными формалиномъ. Пластинки приготовляются слѣдующимъ образомъ: гипсовое тѣсто помѣщаютъ въ бумажную коробочку и на отвердѣвшую пластинку наливаютъ столько формалина, сколько она можетъ его поглотить. Химическая фабрика Нёрдлингера въ Флёрсгеймѣ (около Франкфурта на Майнѣ) выработала такой способъ приготовленія такихъ гипсовыхъ массъ: 5 час. гипса замѣшиваются въ тѣсто съ 2 ч. водянаго формалиноваго раствора и отвердѣваютъ. Масса уже при обыкновенной температурѣ выдѣляетъ формалдегидъ, и употребленіе такихъ пластинокъ рекомендуется тогда когда медленное выдѣленіе формалдегида слѣдуетъ предпочесть быстрому испаренію.

Формалдегидными растворами и формалиновымъ гипсомъ можно пользоваться также для дезодораціи и дезинфекціи трубъ и клозетовъ. Если хотятъ быстро очистить какое нибудь пространство отъ дурного запаха, то рекомендуется производить дезинфекцію его при помощи формалдегидныхъ лампъ, къ описанію которыхъ мы перейдемъ въ слѣдующемъ параграфѣ, или при помощи порошка „аутана", изобрѣтеннаго Эйхенгрюномъ (см. § 50).

Для устраненія запаха трупныхъ частей, которыя хотятъ изслѣдовать химически на содержаніе органическихъ ядовъ,—формалдегидъ нельзя употреблять, такъ какъ изъ формалдегида и амміака, а равно и другихъ основаній образуются тѣла, которыя могутъ вступать въ реакціи съ алкалоидами. Но если не требуется производить изслѣдованія на алкалоиды, а дѣло идетъ лишь о нахожденіи минеральныхъ ядовъ, то изслѣдуемыя части могутъ формалдегидными растворомъ быстро освободиться отъ присущаго имъ запаха.

§ 50. Употребленіе формалдегида въ медицинѣ.

(Литература: O.Hess. Formaldehyd. Vanino—Seitter. Der. Formaldehyd).

1) въ качествѣ дезинфекціоннаго средства.

Антисептическія свойства формалдегида стали быстро извѣстны. Левъ [1]) и Фишеръ, затѣмъ Бухнеръ, Трилла,[1]) Аронсонъ своими опытами подтвердили сильно идущія его дѣйствія на бактеріи, доказавъ, что тифозные бациллы убиваются формалдегидными растворомъ (1:20000).

Эти наблюденія послужили исходнымъ пунктомъ для примѣненія формалдегида въ практикѣ какъ дѣйствительнаго дезинфекціоннаго средства. Съ 1892 г. формалдегидъ допущенъ въ Германіи какъ дезинфекціонное вещество.

Въ вышеупомянутой книгѣ Гесса въ концѣ приложенъ литературный списокъ работъ, которыя трактуютъ формалдегидъ, какъ консервирующее и дезинфекціонное средство; число ихъ съ 1892 по 1901 годъ простиралось до 428 на четырехъ западно-европейскихъ языкахъ: французскомъ, нѣмецкомъ, англійскомъ и итальянскомъ. Изъ этого числа работъ явствуетъ, какой интересъ возбудилъ формалдегидъ какъ антисептикъ.

Первые практическіе опыты надъ формалдегидомъ, какъ антисептикомъ, были произведены Аронсономъ. За нимъ слѣдовали работы Блюма, который въ циркулярѣ гёхстскихъ красочныхъ фабрикъ касается дезинфекціи больницъ и помѣщеній, гдѣ находились больные, и упоминаетъ, что при опрыскиваніи предметовъ 2-хъ процент. формалиновымъ растворомъ и при дѣйствіи его, продолжающемся около 5 часовъ, вполнѣ обезвреживаются дифтеритные споры.—Изъ проспекта, изданнаго химическ. фабр. бывш. Э. Шеринга, въ Берлинѣ, мы заимствуемъ, что формалдегидные растворы (1:750) вполнѣ убиваютъ черезъ 1/4 ч. споры сибирской язвы. Сталь, бравшій для своихъ опытовъ бациллъ сибирской язвы, нашелъ, что при разбавленности 1:60000 замедляется ихъ ростъ; растворомъ же 1:10000 убиваются въ теченіи 1/4 ч.

Опыты Леманна доказываютъ, что платье, кожаныя издѣлія, щетки, книги можно дезинфецировать съ полной безопасностью для нихъ, помѣщая ихъ въ мѣшки, пропитанные формалиномъ. 30 гр-

[1]) 1888, см. предисловіе Гесса къ его книгѣ.

формалина вполнѣ достаточно для дезинфекціи полнаго мужскаго костюма.

Фанъ-Эрменгенъ и Зуттъ подтверждаютъ быстрое дезинфекціонное дѣйствіе формалина въ маломъ масштабѣ, между тѣмъ какъ въ большомъ—расходуется слишкомъ много этого дезинфекціоннаго вещества. Также Вальтеръ подтвердилъ прекрасное дѣйствіе формалдегида противъ бактерій, констатировавъ, что въ концентраціяхъ 1:10000 совершенно прекращается ростъ бациллъ сибирской язвы, бактерій холеры, тифа, дифтерита и Staphyloc. pyog. aur.; еще интенсивнѣе дѣйствуетъ формалдегидъ въ спиртовомъ растворѣ.

Для мгновеннаго уничтоженія запаха испраженій, достаточно употреблять 1% растворъ, а чтобы уничтожить всякіе споры, требуется 10% растворъ впродолженіи 10 минутъ. Для дезинфекціи кожаныхъ вещей и формы (мундировъ) слѣдуетъ предпочитать формалдегидъ всякому другому дезинфекціонному веществу.

Если въ настоящее время данныя объ антисептическихъ и дезинфекціонныхъ свойствахъ растворовъ формалдегида и колеблятся, какъ и данныя о растворахъ хлорной ртути, то для мытья рукъ предъ хирургическими операціями особенно рекомендуется формалдегидъ въ $1^0/_0$-ныхъ растворахъ, для храненія же и промывки инструментовъ $3^0/_0$-ные растворы.

По даннымъ Шеринга, формалинъ заслуживаетъ предъ другими веществами предпочтеніе въ примѣненіи въ очень разбавленныхъ растворахъ для мытья и очищенія сосудовъ и аппаратовъ въ производствахъ питательныхъ веществъ, какъ напр. въ молочныхъ, сыроварняхъ, винныхъ и пивныхъ погребахъ.

Для лучшаго обзора и сравненія со свойствами прочихъ дезинфекціонныхъ веществъ, мы приводимъ таблицу Кирхнера изъ его труда: „Grundriss der Militärhygiene“:

Дезинфекціонное средство.	Концентрація.	Объектъ.	Время нужное для умерщвленія
Сулема	1:20000	Споры сиб. язвы.	10 минутъ.
	1:1000	„	1 „
Азотнокислое серебро	1:12000	„	70 часовъ.
	1:4000	Холер., тифоз.	2 „
	1:2500	Дифтерит. бакт.	2 „
Соляная кислота	2:100	Споры сиб. язвы.	10 дней.
Сѣрная кислота	2:100	„	53 „
	15:100	„	8 „

Хлорное желѣзо	5:100	Споры сиб. язвы.	6 дней
Хлорная известь	5:100	„	5 „
Марганцовокислое кали	5:100	„	1 „
Ѣдкое кали	0,0246:100	Холер. бацилл.	6 „
	0,0074:100	Тифозныя „	6 „
Карболовая кислота	3:1000	Staphylococc. и Streptococc.	8—11 секундъ
	10:1000	Споры сиб. язвы.	24 часа.
Лизолъ	1:100	„	5 минутъ.
Формалинъ (40%)	1:100	Почти всѣ патоген. зародыши..	30 „
	3:100	Споры сиб. язвы и всѣ другія патоген. бактеріи.	15 „
			1 „

Но чѣмъ формалдегидъ выгодно отличается отъ другихъ дезинфекціонныхъ веществъ, это возможность употреблять его въ газообразной формѣ, что особенно пригодно для дезинфекціи жилищъ.

По роду газообразованія надо различать слѣдующіе способы:

1) Газообразованіе непосредственно изъ метиловаго спирта при помощи построенныхъ особо для этой цѣли приборовъ и лампъ.

2) Газообразованіе изъ воднаго формалдегида (при помощи воднаго пара и безъ него).

3) Образованіе газообразнаго формалдегида изъ воднаго формалдегида въ присутствіи хлористаго кальція (формохлоралъ).

4) Газообразованіе изъ воднаго формалдегида въ присутствіи глицерина (гликоформалъ).

5) Газовыдѣленіе изъ формалдегида, растореннаго въ метиломъ спиртѣ съ прибавленіемъ $5^0/_0$ ментола (гольціолъ).

6) Газообразованіе изъ полимерныхъ формъ формалдегида (напр. тріо ксиметилена).

7) Газообразованіе изъ полимернаго формалдегида въ угольной гильзѣ (карбоформалъ).

8) Газообразованіе изъ смѣси полимеризованнаго формалдегида съ перекисями металловъ („autan“, изобрѣтенный Эйхенгрюномъ).

1. Трилла предложилъ для превращенія метиловаго спирта въ формалдегидъ автоклавъ, имѣющій видъ пульверизатора; въ аппаратъ

помѣщается около 5 кил. метиловаго спирта; автоклавъ нагрѣвается на водяной банѣ; пары метиловаго спирта въ четыре струи направляются на нагрѣтый платиновый конусъ и превращаются отчасти въ формальдегидъ; но выходы послѣдняго невелики. По отзывамъ Трилла, въ дезинфекціонномъ отношеніи его опыты удовлетворительны, онъ не наблюдалъ предныхъ вліяній на металлическія части, хотя матеріи, окрашенныя анилиновыми красками, при дѣйствіи газа терютъ окраску.

При своихъ дальнѣйшихъ опытахъ, произведенныхъ совмѣстно съ Ру въ большомъ масштабѣ, онъ добился полной и безопасной дезинфекціи.

Слѣдующая лампа была конструирована Толленсомъ. Она представляетъ собою обыкновенную спиртовую лампу, надъ выступающимъ фитилемъ которой расположенъ сдѣланный изъ платиновой сѣтки цилиндрикъ въ 2 сант. вышиною и 1 сант. діаметромъ. Въ лампу наливаютъ древесный спиртъ. Чрезъ нѣсколько минутъ послѣ зажиганія лампы платиновая сѣтка накаливается, тогда пламя гаснетъ, и поднимающійся по фитилю спиртъ, прикасаясь къ раскаленной платинѣ, окисляется въ альдегидъ.

Льедонѣ производилъ раньше опыты съ нею, однако лампу Крелля, устроенную по системѣ паяльной лампы Бартеля, онъ признаетъ болѣе пригодной для цѣлей дезинфекціи, такъ какъ она легче регулируется.

При расходѣ 320 гр. метиловаго алкоголя, онъ послѣ 24 часового дѣйствія могъ убить всѣ находящіяся въ пространствѣ патогенныя бактеріи. Благопріятные также результаты получены съ тою же лампою Пфлумъ, особенно при дезинфекціи туберкулезной мокроты. Для больничной комнаты въ 74 куб. м. пространства требуется, по его мнѣнію, 9 ламиъ съ содержаніемъ въ каждой 200 куб. с. спирта.

Третья лампа Бартеля основана на слѣдующемъ принципѣ: метиловый спиртъ при помощи обыкновеннаго фитиля засасывается изъ резервуара въ трубку, гдѣ испаряется, смѣшивается съ воздухомъ и окисляется; образовавшійся формальдегидъ съ шипѣніемъ выбрасывается изъ двухъ отверстій, находящихся въ трубкѣ. На 1 куб. м. пространства достаточно 10 гр. метиловаго спирта, чтобы чрезъ 24 часа были убиты всѣ болѣзнетворные зародыши.

О способности бактерій противодѣйствовать газообразному формальдегиду Шепиловскій пишетъ, что влажная бактеріи способна къ большему сопротивленію, чѣмъ сухая, между тѣмъ какъ Боскъ находитъ, что одинаково погибаютъ какъ тѣ, такъ и другія, лишь бы находящіеся въ помѣщеніи предметы были расположены по возможности свободно.

Относительно всѣхъ этихъ ламиъ Гессъ пришелъ къ слѣдующимъ выводамъ: „если мы обнимемъ дезинфекціонные результаты, которые достигаются съ этими простыми лампами, то должны признать ихъ неудовлетворительными для комнатной дезинфекціи". Лампы могутъ въ практикѣ служить только для дезодораціи или, можетъ быть, для дезинфекціи небольшихъ шкафовъ. Болѣе благопріятные результаты получены съ аппаратомъ Камбье и Броше, а также съ автоклавомъ Трилла (Hess. Formaldehyd, 51—53 стр.).

2. Рубнеръ и Переберумъ въ очеркѣ, напечатанномъ въ Hyg. Rdsch. 9,265, относительно теоріи и практики формалдегидной дезинфекціи, пишутъ, что послѣдняя покоится на поглощеніи соотвѣтственныхъ соединеній твердыми тѣлами съ частичной конденсаціей. При этомъ влажность воздуха играетъ большую роль, но есть предѣлъ, выше котораго содержаніе воды уже вредитъ. Это благопріятное условіе достигается очень простымъ способомъ при помощи воздухоочищающаго аппарата „Санатора", введеннаго въ продажу химической фабрикой Зеельце, въ Ганноверѣ. Въ сущности онъ состоитъ изъ пористаго цилиндра, который вставляется въ резервуаръ съ жидкостью, содержащей формалдегидъ „марки Зеельце". Поверхъ пористаго цилиндра двигается чехолъ изъ жести, позволяющій регулировать испареніе жидкости, открывая большую или меньшую часть испаряющей пористой поверхности. При помощи этого аппарата во всякомъ любомъ пространствѣ легко удается получить содержащую водяные пары формалдегидную атмосферу и такимъ образомъ уничтожить болѣзнетворные зародыши.

Хотя Гансъ Штрель въ своихъ опытахъ съ парообразнымъ формалиномъ пришелъ къ отрицательнымъ результатамъ, однако ихъ слѣдуетъ приписать незначительной проникающей способности газа. Формалдегидный газъ представляетъ въ своемъ родѣ единственное дезинфецирующее пароснастное средство и поэтому для цѣлей основательной дезинфекціи долженъ быть распредѣленъ въ пространствѣ всесторонне при помощи струи водянаго пара, это явствуетъ изъ хорошихъ результатовъ, полученныхъ на основаніи собственныхъ опытовъ проф. Флюгге, въ Бреславѣ. Свои опыты онъ производилъ при помощи специально устроеннаго имъ аппарата: при испареніи формалина производилось одновременное насыщеніе воздуха водяными парами. 250 гр.

формалина достаточно для пространства въ 100 куб. м. при семичасовомъ дѣйствіи.

Полное подтвержденіе этихъ результатовъ мы находимъ въ работахъ Брунна, который для испаренія употреблялъ разбавленные формалиновые растворы; болѣе быстрое ихъ дѣйствіе Ромейнъ старался усилить прибавленіемъ разбавленной сѣрной кислоты.

Плохіе результаты получилъ съ этимъ такъ называемымъ брeславльскимъ способомъ Новакъ, который могъ убивать только 28% посѣянныхъ споръ, что однако слѣдуетъ приписать неблагопріятнымъ условіямъ опытовъ.

Для производства дезинфекціи по этому способу химическая фабрика Зеельце, на основаніи данныхъ Оренбурга, выпустила въ продажу простой аппаратъ, сконструированный такъ, что чрезъ нагрѣтый формалиновый растворъ пропускаются водяные пары; въ результатѣ этого избѣгается полимеризація, и формальдегидъ начинаетъ дѣйствовать въ совершенно чистомъ и потому очень активномъ бактеріологическомъ состояніи.

3. Съ тою же цѣлью устраненія полимеризаціи, къ формалину прибавляютъ хлористый кальцій. Смѣсь, содержащая 36—40 проц. формалина и 15 проц. хлористаго кальція, представляетъ такъ называемый формохлоролъ. Пфуль предпринялъ съ нимъ опыты и нашелъ его очень пригоднымъ для дезинфекціи стѣнъ, между тѣмъ какъ для обеззараживанія мягкихъ, волокнистыхъ предметовъ, какъ то: платья, матрацевъ ковровъ и т. п. предпочтительнѣе содѣйствіе водянаго пара. Также и Гессъ подтверждаетъ благопріятное дѣйствіе формохлорола: онъ могъ 1 литромъ его произвести полную дезинфекцію въ пространствѣ 200 куб. м. въ теченіе 20 часовъ. Дунбаръ и Мутшольдъ пробовали имъ дезинфецировать волосъ и щетки, подвергая ихъ дѣйствію газа подъ уменьшеннымъ давленіемъ. Они нашли, что пакеты съ конскимъ волосомъ діам. 20 сант. были не вполнѣ продезинфецированы, между тѣмъ какъ китайскія щетки, положенныя въ отдѣльные пакетики діам. 5 сант., и кисти діам. 10 сант. оказались вполнѣ продезинфецированными.

4. Выходя изъ того соображенія, что при распространеніи газа въ пространствѣ онъ освобождается отъ нѣкоторой части водяныхъ частичекъ и наполняетъ пространство, какъ газъ, самостоятельно, Вальтеру и Шлессманну пришла мысль найти средство для избѣжанія такого раздѣленія, такъ чтобы распыливаемый туманъ имѣлъ одинаковый составъ съ первоначальнымъ растворомъ.

Это средство было найдено ими въ видѣ глицерина, и для дезинфекціи они употребляютъ смѣсь изъ 30 проц. формальдегида, 10 проц. глицерина и 60 пр. воды (такъ называемый „гликоформаль“). Испареніе производятъ въ аппаратѣ Лингнера, принципъ устройства котораго тотъ же самый, какъ прибора Оренбурга, а именно: производить распыливаніе смѣси водянаго пара—гликоформала подъ давленіемъ. Несмотря на то, что гликоформаль, повидимому, труднѣе проникаетъ внутрь волокнистыхъ веществъ, авторы получили очень благопріятные результаты какъ это подтверждено и Каутомъ. По его мнѣнію преимущество способа заключается въ слѣдующемъ: 1) дезинфецирующее дѣйствіе надежно; 2) способъ продолжается короткое время; 3) дешевъ; 4) при этомъ не требуется запирать плотно двери и окна; 5) безопасенъ и 6) крайне простъ.

Такого же лестнаго мнѣнія объ этомъ способѣ Эльснеръ и Шпирингъ. Отдавая преимущество ему, они упоминаютъ объ одномъ только недостаткѣ способа, а именно: предметы, благодаря примѣненію глицерина, кажутся на ощупь липкими, и трудно уничтожить непріятный запахъ. Послѣднее можно достичь введеніемъ въ дезинфецируемое пространство амміака для чего могутъ служить распыливатели амміака системы Праусница. Распыливатель состоитъ изъ котелокъ съ согнутой подъ угломъ открытой трубкой, которая вводится чрезъ щель въ комнату. Котелокъ наполняется 25% нымъ амміакомъ (въ количествѣ немного большемъ, чѣмъ израсходовано было формалина) и подогрѣвается спиртовой лампой. Введеніе амміака предпринимается чрезъ 7 часовъ послѣ дезинфекціи.

5. Куртъ Вальтеръ производилъ опыты со смѣсью 35% формальдегида въ метиловомъ спиртѣ съ прибавленіемъ 5 проц. ментола; этой смѣси дано названіе *гольминолъ*.

Однако вѣрныхъ дезинфецирующихъ результатовъ ему не удалось добиться; такой способъ, по его предположенію, пригоденъ для дезинфекціи платья, мундировъ и т. д.

6. Практичной замѣной жидкаго формальдегида служитъ выпущенный въ продажу химич. фабрикой на акціяхъ бывш. Шеринъ (Берлинъ) твердый нелетучій продуктъ полимеризаціи формальдегида, триоксиметиленъ или параформальдегидъ въ видѣ лепешекъ. Въ особо устроенныхъ для этого лампахъ „Эскулапъ“ и „Гигія“ при нагрѣваніи лепешечки испаряются, и въ смѣси съ парами спирта и достаточнымъ количествомъ водяныхъ паровъ, газообразный формальдегидъ производитъ прекрасное дезинфецирующее дѣйствіе.

Для того, чтобы возможно проще удовлетворить этому требованію, та же фабрика предложила новый дезинфекціонный аппаратъ: „комбинированный Эскулапъ“: при помощи его, одновременно съ образованіемъ формалдегиднаго газа, происходитъ парообразованіе. Въ приборѣ имѣется кольцеобразное пространство, наполняемое водою, съ четырьмя трубочками для выхода водянаго пара; прогрѣвается кольцеобразное пространство спиртомъ изъ находящагося подъ нимъ полаго желобка. По указанію фабрики, достаточно израсходовать 250 гр. тріоксиметилена для дезинфекціи помѣщенія въ 100 куб. метр. Дронсонъ рекомендуетъ употреблять 1—2 грам. тріоксиметилена на каждый 1 куб. м. дезинфицируемаго пространства. Также О. Виттъ допускаетъ, что при употребленіи 40 лепешекъ достигается основательная дезинфекція больничной комнаты. По наблюденіямъ Коберта, который также отдаетъ предпочтеніе этому способу дезинфецированія, при употребленіи $1^1/_2$—2 лепешекъ на 1 куб. м. дезинфицируемаго пространства послѣ 36 часовъ дѣйствія вполнѣ уничтожаются туберкулезныя бациллы, дифтеритныя, Streptococc. pyog., Staphylococc. pyog. aur., Staphylococcus citreus, albus и Bact. coli. Нѣсколько неблагопріятный отзывъ объ этомъ способѣ дали Эльснеръ и Шпиринъ: по ихъ мнѣнію, его нельзя сравнивать со способомъ Вальтеръ-Плоссмана.

Практичную новинку представляетъ „карбоформалъ съ накаливаемою гильзою“ Эльба. Онъ состоитъ изъ угольной гильзы, въ которую помѣщается тріоксиметиленъ или параформалдегидъ. Если гильзу немного накалить и убрать съ огня, то она спокойно продолжаетъ тлѣть; развивается вполнѣ достаточно жара, чтобы превратить тріоксиметиленъ въ газъ. Воздухъ въ дезинфицируемомъ помѣщеніи долженъ быть достаточно влаженъ, что достигается разпиваніемъ ведра воды въ помѣщеніи. 1 гр. тріоксиметилена на 1 куб. м. пространства достаточно для основательнаго уничтоженія тифозныхъ, дифтеритныхъ, холерныхъ бацилъ, а также стафилококкъ и т. д. По дешевизнѣ и простотѣ способъ, по мнѣнію Кауценко, заслуживаетъ дальнѣйшаго испытанія и разработки.

Принимая во вниманіе различныя наблюденія, для практическаго осуществленія дезинфекціи въ закрытомъ помѣщеніи можно рекомендовать слѣдующія мѣры: 1) предварительная тщательная закупорка дезинфицируемаго пространства оклеиваніемъ и замазываніемъ всѣхъ щелей и отверстій въ окнахъ, дверяхъ и форточкахъ; 2) расходъ формалдегида (тріоксиметилена) въ количествѣ 5 грам. на 1 куб. м. помѣщенія; 3) одновременное насыщеніе помѣщенія водяными парами (на 100 куб. м. пространства выпарить около 3 л. воды); 4) пространство съ парами воды должно оставаться закрытымъ въ теченіе 7 часовъ (по крайней мѣрѣ); эта продолжительность можетъ быть сокращена вдвое, если употреблять вдвое больше формалдегида.

Изъ описанныхъ приборовъ въ своей книгѣ Фанино - Зейтеръ отдаютъ предпочтеніе аппарату Лингнера или Эренбурга, а также „комбинированному Эскулапу“ Шеринга: заслуживаетъ вниманія также карбоформаловая гильза Крелля. Гессъ описанію аппаратовъ, которые предназначаются для полученія формалдегида при комнатной дезинфекціи, дѣлаетъ такую предпосылку: „ни одинъ изъ нихъ не работаетъ въ совершенствѣ, всѣ они имѣютъ цѣлью получить поверхностную дезинфекцію. Идеалъ жилищной дезинфекціи въ настоящее время при помощи газообразнаго дезинфекціоннаго средства еще не достигнутъ“.

Для устраненія запаха, остающагося послѣ формалдегидной дезинфекціи, рекомендуется въ помѣщеніе вводить амміачный газъ. Для этой цѣли лучше всего выпаривать 25-процентный нашатырный спиртъ, при расходѣ 8 куб. сант. на каждый 1 куб. м.

Кромѣ перечисленныхъ способовъ дезинфекціи формалдегидомъ, Эйхенгрюнъ на собраніи общества нѣмецкихъ химиковъ въ Нюренбергѣ 8 іюня 1906 г. предложилъ новый способъ, заслуживающій особое вниманіе въ виду тѣхъ преимуществъ, которыми обладаетъ онъ сравнительно съ другими способами дезинфекціи. Подъ названіемъ „*autana*“ Эйхенгрюномъ предложенъ для употребленія порошокъ, представляющій смѣсь полимеризованнаго формалдегида съ перекисями металловъ, взятыми въ извѣстномъ отношеніи. Если нѣкоторое количество этого порошка облить равнымъ кѣсовымъ количествомъ воды, то черезъ нѣсколько секундъ начинается чрезвычайно энергичная реакція деполимеризаціи формалдегида, выдѣляющагося въ газообразномъ состояніи; сильное разогрѣваніе, сопровождающее реакцію, вызываетъ вмѣстѣ съ тѣмъ обильное образованіе водянаго пара. По опытамъ Везенберга 1 кил. „аутана“ и 1 л. воды вполнѣ достаточно для совершенной дезинфекціи помѣщенія въ 30 куб. м., при этомъ безусловно погибаютъ даже столь стойкіи бактеріи, какъ стафилококки. По окончаніи дезинфекціи достаточно прибавить къ щелочному остатку небольшой избытокъ нашатыря, чтобы тотчасъ же выдѣлить амміакъ въ количествѣ, достаточномъ для соединенія съ оставшимся въ воздухѣ формалдегидомъ. Преимущества новаго способа дезинфекціи заключаются въ слѣ-

дующемъ: 1) можно обойтись безъ особыхъ, довольно цѣнныхъ аппаратовъ; 2) не нужно прибѣгать къ нагрѣванію при помощи спиртовыхъ лампочекъ; 3) достигается чрезвычайно быстрое выдѣленіе всего взятаго формальдегида, тогда какъ при нагрѣваніи водныхъ растворовъ это происходитъ лишь въ теченіе довольно длительнаго періода времени: непосредственными опытами установлено, что изъ двухъ дезинфецирующихъ аппаратовъ лучше результаты даетъ тотъ, который выдѣляетъ извѣстное количество формальдегида въ болѣе короткое время. Принимая во вниманіе перечисленныя преимущества способа Эйхенгрюна, надо ожидать успѣшной конкурренціи его съ другими способами, что находится въ зависимости отъ цѣны предлагаемаго препарата, а также отъ содержанія въ немъ дезинфецирующаго вещества, т. е. тріоксиметилена. Судя по вышеприведеннымъ даннымъ: 1 кил. аутана на 30 куб. м. помѣщенія, содержаніе тріоксиметилена или параформальдегида въ немъ невелико въ проц. отношеніи къ вѣсу перекиси (и окиси) металла. Припомнимъ также отношеніе формальдегида въ водныхъ растворахъ къ перекиси водорода въ присутствіи щелочи (§ 9); мы въ правѣ ожидать, что часть CH^2O должна окислиться въ муравьинонатріевую соль съ выдѣленіемъ газообразнаго водорода. Недалекое будущее покажетъ намъ, дѣйствительно ли „аутанъ“ заслуживаетъ предпочтенія предъ другими дезинфецирующими способами.

2. Употребленіе въ медицинѣ вообще.

При хирургическихъ операціяхъ формальдегидъ можетъ съ успѣхомъ замѣнить сулему. Для обеззараживанія инструментовъ употребляютъ 3 проц. растворъ, а для мытья рукъ—1%. Для стерилизаціи перевязочныхъ матеріаловъ, послѣніе помѣщаются въ закрытое помѣщеніе, гдѣ медленно, безъ нагрѣванія, испаряется формалиновый растворъ. Кромѣ этихъ общихъ случаевъ, возможны частные случаи примѣненія формальдегида, но перечень ихъ выходитъ изъ рамокъ этого труда; желающихъ я отсылаю къ вышеупомянутымъ книгамъ Гесса (стр. 11—16), Фанино-Зейттера (стр. 52—62) и R. Lüders: Die neueren Arzneimittel (1907).

§ 51. Употребленіе формальдегида въ свеклосахарномъ, винокуренномъ и пивоваренномъ производствахъ.

Въ поименованныхъ производствахъ формальдегидъ можетъ найти употребленіе благодаря своимъ дезинфецирующимъ и антисептическимъ свойствамъ. Такъ, напр., проф. Герифельдъ на основаніи своихъ изслѣдованій, касающихся вліянія формальдегида на различные виды бактерій,

обитающихъ въ сахарныхъ растворахъ, предложилъ для предохраненія диффузіоннаго сока отъ броженія дезинфецировать опорожненные диффузоры растворомъ формальдегида во время паузъ въ производствѣ. Это предложеніе вошло въ заводскую практику и примѣняется въ тѣхъ случаяхъ, когда замѣчается значительное возрастаніе такъ называемыхъ „неопредѣленныхъ“ потерь, одною изъ причинъ которыхъ является сбраживаніе сахара. Въ винокуреніи формальдегидъ особенно полезенъ при работѣ съ искусственными дрожжами: обладая въ сильной степени способностью убивать бактеріи, онъ не оказываетъ, подобно другимъ антисептикамъ, вреднаго вліянія на самыя дрожжи, а потому можетъ считаться пригоднымъ средствомъ для поддержанія чистаго броженія. Кромѣ того, было сдѣлано такое наблюденіе, что при употребленіи извѣстнаго количества формальдегида, смотря по условіямъ, дрожжи продолжаютъ даже большую способность сбраживать, усиливаются и крѣпнутъ. На діастатическую силу солода формальдегидъ также оказываетъ консервирующее и возбуждающее дѣйствіе. Въ хорошо налаженномъ производствѣ прибавка формальдегида къ дрожжевому затору обусловливаетъ равномѣрную и увѣренную работу. Но наибольшее его дѣйствіе обнаруживается при ненормальныхъ нарушеніяхъ правильнаго хода броженія или въ производствахъ, гдѣ имѣются на лицо менѣе нормальныя условія и желательна особенная чистота броженія. Такъ, напр., на 100 л. дрожжевого затора прибавляютъ 200 куб. с. раствора формальдегида, содержащаго около 10 гр. CH^2O [1 л. продажнаго формалина (40%) на 7 литровъ воды]. Послѣ того, какъ обработанныя такъ. образомъ дрожжи совершатъ трехкратный оборотъ въ производствѣ, прибавляютъ еще 100 куб. с. запаснаго формалиноваго раствора на каждые 100 л. затора, послѣ дальнѣйшаго троекратнаго оборота снова дѣлаютъ такую же прибавку и т. д. Если наблюдаютъ, что броженіе при такой прибавкѣ протекаетъ медленно, то температуру бродящаго затора можно съ выгодой поднять на 1—2° R. выше обычно принятой. Затраты на покупку антисептика вполнѣ вознаграждаются тѣми преимуществами, которыя даетъ его примѣненіе.

Въ солодовенномъ дѣлѣ при обработкѣ недозоваго подмоченаго ячменя, по указанію Томана, также возможно употребленіе формальдегида въ виду его дезинфецирующихъ свойствъ. При замачиваніи дурного качества ячменя на каждые 50 гектол. мягкой воды прибавляютъ 7,5—10,7 продажнаго формалина.

Затѣмъ формалдегидъ употребляется также для дезинфекціи пивныхъ погребовъ.

На совершенно другихъ свойствахъ формалдегида основано предложеніе Фридриха прибавлять формалдегидъ къ диффузіонной водѣ или къ находящейся въ диффузорѣ рѣзкѣ (герм. пат. № 14687 *), смотря по качеству свеклы, въ количествѣ отъ 0,0025 до 0,005%, считая на свѣжую рѣзку. Дѣло въ томъ, что формалдегидъ имѣетъ свойство переводить въ нерастворимое состояніе желатину, казеинъ, альбумозы и т. п. содержащія азотъ органическія вещества; лабораторные опыты показали, что подобнымъ же образомъ относятся къ формалдегиду и протеины, содержащіеся въ сахарной свеклѣ. Вслѣдствіе этого, при дѣйствіи формалдегидныхъ растворовъ на свекловичную рѣзку, осаждаются и задерживаются въ растительныхъ клѣткахъ не только свертывающіеся при нагрѣваніи бѣлки, но и тѣ бѣлковыя вещества, которыя при обычномъ ходѣ работы не свертываются и переходятъ въ сокъ. Самыя стѣнки клѣточекъ, благодаря вліянію CH^2O, пріобрѣтаютъ извѣстную твердость, не утрачивая проницаемости, которая даже еще повышается, такъ что измѣненныя клѣтки рѣзки во время диффузіи играютъ роль фильтра для сдѣлавшихся нерастворимыми органическихъ несахаровъ. Хотя вліяніе формалдегида на другіе органическіе несахары, кромѣ бѣлковъ, и не было изслѣдовано, но можно полагать, что формалдегидъ осаждаетъ и ихъ, такъ какъ получающійся сокъ, смотря по качеству рѣзки, содержитъ несахаровъ на 2—5% меньше по сравненію съ обыкновеннымъ диффузіоннымъ сокомъ, тогда какъ содержаніе азотистыхъ веществъ въ немъ всего лишь около 0,5%. Можетъ быть, удерживаніе нѣкоторыхъ органическихъ веществъ находится въ зависимости отъ механическаго обволакиванія ихъ свертывающимися бѣлками. На практикѣ Фридрихъ рекомендуетъ прибавлять формалдегидъ или во всѣ диффузоры, или только въ тѣ, которые содержатъ свѣжую рѣзку, при чемъ послѣдняя должна быть тотчасъ же перемѣщена съ растворомъ формалдегида. Опыты, произведенные на одномъ изъ германскихъ сахарныхъ заводовъ, дали прекрасные результаты, такъ напр.: благодаря большей чистотѣ получающагося при такой работѣ сока, требуется значительно меньше извести на его очистку; содержаніе золы въ продуктѣ уменьшается, а содержаніе сахара увеличивается; также возрастаютъ выходы; количество фильтрованной грязи

*) Z. Zucker. 1904, 139 и 289.

уменьшается, отсюда легче и скорѣе ее промывать; идетъ на промывку значительно меньше воды, что сокращаетъ расходъ угля на выпариваніе излишней воды; вышелоченная рѣзка, получающаяся при работѣ съ формалдегидомъ, пріобрѣтаетъ большую цѣнность въ качествѣ корма, такъ какъ изъ нея, кромѣ сахара, извлекается лишь очень малое количество органическихъ веществъ; особенно содержаніе азотистыхъ веществъ поднимается; въ вышелоченной и высушенной рѣзкѣ нельзя было обнаружить формалдегида, и опыты кормленія скота не дали никакой разницы въ усвоеніи и удобоваримости этого жома и обычно получаемаго; утфель и первый продуктъ получаются болѣе высшаго качества, чѣмъ безъ формалдегида. Несмотря на эти преимущества, способъ Фридриха еще не нашелъ себѣ примѣненія въ заводской практикѣ; причину надо искать въ сравнительно высокой цѣнѣ формалдегида, а можетъ быть и въ какихъ нибудь техническихъ неудобствахъ, на которыя въ специальной журнальной литературѣ нѣтъ никакихъ указаній. Употребленіе 0,0025—0,005% формалдегида, (считая на свѣжую рѣзку), ложится значительно на пудъ сахара, такъ что улучшенія въ производствѣ и увеличеніе выхода должны окупить эти расходы, что при теперешней цѣнѣ на формалинъ даже въ Германіи едва ли возможно. Перемѣшиваніе рѣзки съ формалиномъ въ диффузорахъ также усложняетъ нѣсколько дѣло.

§ 52. Качественныя реакціи на формалдегидъ.

Для качественнаго обнаруженія формалдегида предложено много способовъ. Важнѣйшіе изъ нихъ—слѣдующіе:

1) Формалдегидъ въ достаточно концентрированныхъ растворахъ отличается своеобразнымъ запахомъ.

2) Золотые, серебряные и ртутные растворы, въ присутствіи щелочей, по прилитіи формалдегиднаго раствора, тотчасъ даютъ осадки. Особенной рекомендаціи заслуживаетъ растворъ 2 Kj. Hg J^2 въ ѣдкомъ каліевомъ или натріевомъ щелокѣ: слѣды формалдегида въ растворѣ вызываютъ сѣрую муть въ реактивѣ.

3) Въ присутствіи сѣрной кислоты формалдегидъ конденсируется съ диметиланилиномъ въ тетраметилдіамидодифенилметанъ: CH^2 [C^6H^4 $N(CH^3)^2]^2$; полученный продуктъ конденсаціи окисляется перекисью свинца, въ присутствіи уксусной кислоты, въ голубой тетраметилдіамидобензгидролъ. Вотъ какъ производится испытаніе: къ 1 куб. с. формалдегиднаго раствора и 10 куб. с. воды приливаютъ 0,5 куб. с. диметиланилина, подкисляютъ разбавленною сѣрною кис-

лотою и взбалтываютъ смѣсь. Приливаютъ щелочи до замѣтной щелочной реакціи и кипятятъ до исчезновенія запаха диметиланилина. Образовавшійся тетраметилдіамидодифенилметанъ собирается на фильтрѣ, промывается, смѣшивается въ небольшой фарфоровой чашкѣ съ уксусною кислотою и затѣмъ съ нѣкоторымъ количествомъ мельчайшаго порошка перекиси свинца. Происходитъ голубое окрашиваніе отъ образовавшагося бензгидрола [Trilla, Bull. Soc. chim. (5s.) 9,405]. Слѣды формалина при помощи этой реакціи нельзя открыть (см. § 13, провѣрка опытовъ Баха въ изслѣдованіяхъ Эйлера).

4) Если нагрѣвать формалегидъ съ тетрагидрохинолиномъ въ сѣрнокисломъ растворѣ въ присутствіи хлорнаго желѣза, то образуется зеленая краска CH ($C^9H^{10}NCl$)^2 [Срав. § 28 получение глауконит. кислоты]. Подобная же реакція наблюдается съ ассим. метилфенилгидразиномъ.

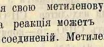
5) Если къ раствору формалдегида прилить нѣсколько капель анилина, взболтать, то образуется ангидроформалдегидаанилинъ; наблюдается муть при разбавленіи 1: 20000 (Compt. rend. 116, 891—894. Trillat).

6) Морфинъ и кодеинъ въ сѣрнокисломъ растворѣ даютъ съ формалегидомъ красно-фіолетовое окрашиваніе (Pharm. Centr. 37,844). Растворъ морфина приготовляется растореніемъ 0,35 гр. сѣрнокислаго морфина (въ видѣ бѣлой кристаллич. соли) въ 100 куб. с. концентр. химической чистой сѣрной к. (уд. в.=1,84). Такъ какъ этотъ растворъ при храненіи измѣняется, то всякій разъ предъ опытомъ онъ долженъ быть приготовленъ свѣжій. Для изслѣдованія помѣщаютъ на часовое стекло 1 куб. с. этого раствора; приливаютъ къ нему изслѣдуемый на содержаніе формалдегида растворъ; если изслѣдуется твердый формалдегидный препаратъ, то нѣкоторое количество его обливаютъ реактивнымъ растворомъ, смотря по содержанію CH^2O, растворъ окрашивается отъ краснаго до голубого цвѣта. Чувствительность реактива; 0,000004CH^2O [The Journ. of the American Chem. Society, 1905, 5, 601].

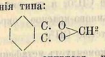
7) Растворъ резорцина въ ѣдкомъ натріевомъ щелокѣ (5% резорцина и 40—50% NaOH) производитъ съ CH^2O красное окрашиваніе [Леббинъ, Pharm. Ztg. 42,18; Ch. Centr. 1897,270]. Поступаютъ такъ: равные объемы этого реактива и изслѣдуемой водной жидкости (не содержащей пигментовъ и бѣлковыхъ веществъ) нагрѣваются въ пробиркѣ до кипѣнія. Даже въ присутствіи очень незначительнаго количества формалдегида наступаетъ замѣтное красное окрашиваніе. Граница чувствительности $^1/_5$—$^1/_{10}$ милліонной части.

8) При нагрѣваніи формалдегидныхъ растворовъ съ растворомъ флороглуцина въ соляной к. происходитъ бѣлая муть (Фаннино, Pharm. C. H. 40,101; Zeitsch. fürangw. Ch. за 1907 г. 79); полученіе флороглуциноваго раствора: 10 гр. флороглуцина, не содержащаго дирезорцина, нагрѣваютъ съ 450 куб. с. воды и 450 куб. с. соляной кислоты уд. в. 1,19 и, по охлажденіи, фильтруютъ растворъ съ отсасываніемъ; изслѣдованіе на содержаніе CH^2O: испытуемое вещество (0,1—0,2 гр.) въ колбѣ, снабженной обратнымъ холодильникомъ, нагрѣвается съ 5 куб. с. воды и 30 куб. с. флороглуцинового раствора въ теченіе 2 часовъ до 70—80°. Если по прошествіи этого времени не появляется муть, то для окончательной увѣренности кипятятъ короткое время на свободномъ огнѣ.

9) Воточекъ и Везели въ Ber. 40 (1907) 410 напечатали сообщеніе о качественномъ доказательствѣ непрочно связанныхъ метиленовыхъ группъ; въ качествѣ реактива ими предложенъ карбазолъ, растворенный въ кипящемъ растворѣ ледянаго уксуса; извѣстно, что въ присутствіи нѣкоторыхъ колич. HCl или концентр. H^2SO^4 приготовленный такъ карбазолъ конденсируется съ CH^2O въ бѣлый осадокъ; осадокъ нерастворимъ въ обычныхъ органич. растворителяхъ (Сравн. § 24). При ближайшемъ изученіи этой реакціи, оказывается, что къ карбазолу подобно CH^2O могутъ относиться нѣкоторыя метиленовыя соединенія, отщепляющія свою метиленовую группу при упомянутыхъ условіяхъ; поэтому эта реакція можетъ служить для доказательства присутствія такихъ соединеній. Метиленовыя группы, связанныя съ кислородомъ, при тѣхъ же условіяхъ не отщепляютъ метиленовой группы, если онѣ принадлежатъ къ пятичленному или ароматическому ядру, напр. соединенія типа:



Всѣ метиленовыя производныя спиртовъ и возстановляющихъ сахаровъ и ихъ карбоновыхъ кислотъ очень легко отдаютъ свои метиленовыя группы, напр. соединенія типа:



Связанныя съ N метиленовыя группы во всѣхъ тѣлахъ какъ алифатическихъ, такъ и ароматическихъ, соединены непрочно, напр. $C_6H_2N:CH^2$ реагируетъ съ карбазоломъ. Но такія тѣла, какъ дифенилметанъ и т. д. съ карбазоломъ не реагируютъ; въ этихъ тѣлахъ метиленовая группа связана непосредственно съ углеродными атомами.

10) Такъ какъ формальдегидъ, принятый внутрь, не остается безъ возлѣйствія на нашъ организмъ и такъ какъ въ послѣднее время онъ сталъ прибавляться къ молоку для его консервированія, то очень важно качественное обнаруженіе CH^2O въ питательныхъ веществахъ особенно въ молокѣ.

Римини (Ann. d. Pharm. 1898, 97—101) предлагаетъ къ изслѣдуемому молоку прибавлять по 1 куб. с. солянокислаго фенилгидразина, нѣсколько капель нитропруссиднаго натрія и концентрированной щелочи ($NaOH$); появляется голубое окрашиваніе, которое послѣ долгаго стоянія переходитъ въ красное; можно доказать $^1/_{50000}$ ч. формалина. Или прибавляютъ раствора солянокислаго фенилгидразина, потомъ хлорнаго желѣза и конц. соляной кислоты; появляется красное окрашиваніе, переходящее потомъ въ оранжевожелтое (Рицлеръ, Pharm. Centr. 40,769; 41, №50,2).

На весьма чувствительную реакцію (1CH^2O:250000 молока) указываетъ Люберъ (Lueb ert. Journ. Americ. Chem. Soc. 683); въ колбу помѣщаютъ 5 гр. K^2SO^4, приливаютъ 5 куб. с. молока и осторожно 10 куб. с. H^2SO^4; если находится CH^2O, то появляется фіолетовое окрашиваніе; если нѣтъ CH^2O, то—коричневое окрашиваніе.

Генеръ (The an. 21,157) употребляетъ разбавленный растворъ фенола, который онъ смѣшиваетъ съ перегнанной жидкостью, изслѣдуемою на содержаніе CH^2O, и къ смѣси осторожно приливаетъ сѣрную кислоту. Кармазиново-красное окрашеніе зоны соприкосновенія указываетъ на присутствіе CH^2O.

Фарштейнъ рекомендуетъ метафенилендіаминъ; Байеръ описываетъ способъ обнаруженія CH^2O въ мясѣ (Z. Fleisch—und Milchhyg. 11,70).

Арнольдъ и Мендель также указываютъ способъ открывать CH^2O (Z. f. Unters. Nahrgenussm. 5,353—536).

Если къ формальдегидному раствору прилить соляной к. и хлорнаго желѣза, потомъ прибавить сѣрной кислоты, то получимъ интенсивно красное окрашиваніе. Такимъ образомъ можно доказать 1 ч. CH^2O въ 40000 ч. воды.

Рекомендуется также реактивъ Шиффа: 0,4 гр. фуксина растворяютъ въ 250 куб. с. воды и прибавляютъ 10 куб. с. раствора кислой сѣрнистонатріевой соли въ 40°B. и 10 куб. с. концентрир. сѣрной к. Съ этимъ реактивомъ жидкость, содержащая CH^2O, даетъ красную окраску, которая отъ прибавленія 2 куб. с. концентрир. соляной к. чрезъ 5—6 мин. переходитъ въ голубовато-фіолетовую.

§ 53. Количественное опредѣленіе формальдегида.

Количественнымъ опредѣленіемъ формальдегида раньше всѣхъ занимался Толленсъ.[1]) Онъ пробовалъ опредѣлить CH^2O взвѣшиваніемъ выдѣлившагося серебра. Тоже самое предлагалъ и Левъ.[2]) Но этотъ способъ не далъ имъ удовлетворительныхъ результатовъ.

Методъ Леглера (Ber. XVI, 1333; Zeitschr. f. analyt. Ch. 23,81) до сего времени пользуется въ аналитической практикѣ извѣстностью, несмотря на существенные недостатки. Онъ основанъ на образованіи гексаметилентетрамина при дѣйствіи амміака на растворъ формальдегида, если пользоваться при титрованіи избытка NH^3 метилоранжемъ, какъ индикаторомъ, то на 6 мол. CH^2O идетъ для связыванія 3 мол. NH^3 (то же самое и съ кошенилью); если же индикаторомъ употреблять лакмусъ или розоловую кислоту, то на 6 мол. CH^2O связывается 4 мол. NH^3 [Lösekann, Ber. 1889,1565.—Eschweiler, Ber. 1889,1929]. Амміачный методъ, хотя и принятъ въ германской фармокопеѣ, однако даетъ лишь приблизительно точные результаты; обыкновенно содержаніе CH^2O опредѣляется слишкомъ на 1% ниже дѣйствительнаго.

Въ германской фармакопеѣ поступаютъ слѣдующимъ образомъ для количественнаго опредѣленія CH^2O по методу Леглера:

Устанавливаютъ точно растворъ формалина при 15°Ц., отмѣриваютъ при помощи пипетки или бюретки 5 куб. сант. раствора и сливаютъ въ стклянку съ хорошо пришлифованной стеклянной пробкою, вмѣст. 120 куб. сант. Сюда приливаютъ 20 куб. с. воды и 10 куб. с. амміачнаго раствора (уд. в. 0,96), въ которомъ процентное содержаніе NH^3 устанавливается предварительнымъ титрованіемъ, затыкаютъ стклянку пробкой, перемѣшиваютъ содержимое и оставляютъ стоять впродолженіе часа. Реакція протекаетъ по слѣдующей схемѣ:

$$6CH^2O + 4NH^3 = C^6H^{12}N^4 + 6H^2O$$

[1]) Ber. 15, стр. 1830; 16, стр. 918.

[2]) J. pr. Ch. 1886, № 33, стр. 325.

По прошествіи этого времени, прибавляютъ къ жидкости 20 куб. с. нормальной солянной к. для связыванія свободнаго амміака. Избытокъ HCl опредѣляютъ, прибавивъ 5—10 кап. розоловой к. и титруя $^1/_1$ норм. щелочью до перехода желтаго цвѣта въ розовый.

Вычисленіе: употреблено было 5 куб. с. раствора формалдегида= 5,4 гр., 10 куб. с. NH^3 вѣс. 9,6 гр. Если расходъ $^1/_1$ нор. KOH равняется 4 куб. с., то отекша 16 куб. с. HCl пошло для связыванія содержащагося въ жидкости NH^3. 16 куб. с. $^1/_1$ пор. HCl насыщаютъ 0,272 гр. NH^3, такъ какъ 1 куб. с. нормальной кислоты соотвѣтствуетъ 0,017 гр. NH^3.

Если амміакъ былъ 10%-ный, то его израсходовано 0,96 гр. Такъ. образомъ для связыванія CH^2O пошло 0,688 гр. NH^3, отсюда:

1. $4NH^3+6CH^2O=0,680:X$

$X=1,82$ гр. CH^2O и

2. $5,4 : 1,82=100 : X$,

$X_1=33,7\%$.

Итакъ содержаніе раствора=33,7%.

По Леглеру, въ качествѣ индикатора лучше всего употреблять фенолфталеинъ или лакмусъ, и тогда прореагировавшую смѣсь титруютъ непосредственно $^1/_1$ пор. H^2SO^4 или HCl.

Напр., изслѣдуемый водный растворъ формалдегида взбалтываютъ съ углекислой известью, берутъ пикеткой 5 куб. с. отстоявшейся призрачной жидкости, смѣшиваютъ съ 50 куб. с. $^1/_1$ норм. раствора NH^3, сохраняютъ въ теченіе дня въ закрытой притертой стекляниою пробкой стклянкѣ при комнатной температурѣ и титруютъ избытокъ NH^3 $^1/_1$ норм. HCl; индикаторомъ служитъ лакмусъ.

Такъ какъ согласно теоріи израсходованнаго количества NH^3 достаточно для связыванія 2,4 гр. CH^2O, соотвѣтствующихъ 48 процентамъ взятаго для анализа аллегидиаго раствора, то на каждый кубич. сант. $^1/_1$ норм. HCl, который пойдетъ для обратнаго титрованія, надо отъ 48 отнимать 0,96 проц. CH^2O. Напр., если было израсходовано *n* куб. с. нормальной к., то содержаніе раствора=$(48-n.\ 0,96)$ проц. (Legler, Ber. 16, 1333; Eschweiler, Ber. 22, 1929; Ann. 258, 97).

Если же при титрованіи въ качествѣ индикатора употреблять метилоранжъ (Lösekann, Ber. 22, 1565), то измѣненіе цвѣта раствора появляется, когда, кромѣ свободнаго NH^3, въ хлористоводородную со въ превратится также двухосновный гексаметилентетраминъ. Тогда содержаніе раствора CH^2O, при сохраненіи вышеприведенныхъ количе-

ственныхъ отношеній и при расходѣ *n* куб. с. $^1/_1$ пор. HCl=$(64-n.1,28)$ %.

Методъ Леглера, въ измѣненіи Смита: около 25—30 куб. с. формалина отнѣшиваютъ въ мѣрную колбу вмѣст. 100 куб. с., доливаютъ до черты и беруть 10 куб. с. этого раствора, помѣщаютъ ихъ съ 30 куб. с. $^1/_1$ норм. NaOH и 25 куб. с. 8%-наго раствора хлористаго аммонія въ стклянку, снабжен. притертой пробкою, встряхиваютъ и по прошествіи 24 часовъ обратно титруютъ $^1/_1$ пор. кислотою съ употребленіемъ капли розоловой к. въ качествѣ индикатора.

Недостатки этого метода измѣненіе: неточное измѣненіе цвѣта (которое можетъ дать около $^1/_2$% разницы въ результатѣ, при одномъ и томъ же опредѣленіи) и медленность опредѣленія.

Трилла для опредѣленія CH^2O пользовался водянымъ растворомъ анилина, который съ CH^2O образуетъ ангидроформалдегиданилинъ (Compt. rend. 116, 891—894).

Водный растворъ анилина получается растворенѣмъ 3 гр. свѣжеперегнаннаго анилина въ 1 л. дистилир. воды.

Въ пробирку наливаютъ 20 куб. с. этого раствора и смѣшиваютъ съ 20 куб. с. изслѣдуемой жидкости (вполнѣ нейтральной). Въ случаѣ нахожденія въ растворѣ CH^2O, послѣ нѣсколькихъ часовъ, образуется бѣлое облако. Эта реакція очень чувствительна. Анализъ раствора формалдегида по Трилла производятся такъ: въ растворъ 3 гр. $C^6H^5NH^2$ въ 1 л. воды приливаютъ по каплямъ при взбалтываніи 1—4 куб. сант. титруемаго раствора, сообразно содержанію въ немъ формалдегида. Образуется бѣлое облако, которое послѣ нѣсколькихъ взбалтываній вполнѣ осаждается. Послѣ 48 часовъ фильтруютъ жидкость на протаренный фильтръ и убѣждаются, что фильтратъ содержитъ избытокъ анилина; высушиваютъ при 40° и опредѣляютъ всѣсъ осадка. Соотвѣтственное количество формалдегида вычисляется согласно равенству:

$C^6H^5NH^2+CH^2O=C^6H^5N:CH^2+H^2O$.

Кларъ примѣнилъ къ методу Трилла титрованіе, употребляя въ качествѣ индикатора растворъ Конго. Впрочемъ, методъ не имѣетъ никакого преимущества предъ амміачнымъ: растворяютъ 3 гр. чистаго анилина въ 1 л. воды и опредѣляютъ раньше всего, сколько куб. с. $^1/_{10}$ нор. HCl потребуется для насыщенія 10 куб. с. анилиновоаго раствора: для этого помѣщаютъ 10 куб. с. раствора въ стаканъ, прибавляютъ нѣсколько капель раствора Конго и при помѣшиваніи спускаютъ столько $^1/_{10}$ HCl, чтобы красный цвѣтъ перешелъ въ голубоватофіолетовый. Этотъ моментъ считается достаточнымъ, потому что избытокъ

кислоты производитъ чисто голубой тонъ. По израсходованному количеству куб. сант. вычисляютъ истинное содержаніе анилина въ растворѣ. 1 куб. сант. $^1/_{10}$ нор. HCl $\rightleftharpoons$ 0,0093 гр. $C^6H^5NH^2$.

Послѣ этого въ колбу вмѣстим. 500 куб. сант. помѣщаютъ 400 куб. с. титрованнаго анилиноваго раствора, по каплямъ приливаютъ изъ бюретки 1 куб. с. изслѣдуемаго формалинова раствора, при одновременномъ помѣшиваніи, и доливаютъ до мѣтки 500 куб. с. водою.

Послѣ стоянія въ теченіе нѣкотораго времени фильтруютъ чрезъ сухой фильтръ въ сухую колбу и точно опредѣляютъ при помощи $^1/_{10}$ нор. HCl въ каждыхъ 50 куб. с. фильтрата избытокъ анилина. Это число отнимаютъ отъ первоначально найденнаго количества анилина и получаютъ разность, соотвѣт. тому количеству анилина, которое вступило въ реакцію съ формалдегидомъ. Вычисляютъ: (*n*. 40. 0,0093—*n*, . 10.0,0093) гр. CH^2O.

По Оскару Бланку и Финкенбейнеру (Ber. 1898, 2979) амміачный методъ даетъ неточные результаты; при 20—40%-номъ растворѣ CH^2O, количество послѣдняго опредѣляется анализомъ приблизит. на 1,5% ниже, чѣмъ на самомъ дѣлѣ имѣется въ растворѣ; поэтому они предложили новый методъ, который основывается на окисленіи формалдегида перекисью водорода въ щелочной средѣ въ муравьиную кислоту и на обратномъ титрованіи неизрасходованнаго ѣдкаго натра въ растворѣ кислотою. Анализъ по ихъ способу производятся такъ: отвѣшиваютъ въ вѣсовой стаканчикъ 3 гр. изслѣдуемаго формалдегидного раствора (а въ случаѣ твердаго CH^2O, 1 гр. измельченнаго тщательно продукта) и помѣщаютъ въ 25 куб. с. $^2/_1$ нор. раствора ѣдкаго натра (если формалинъ содержитъ болѣе 45% CH^2O, то рекомендуется брать 30 куб. с. щелочи). Растворъ щелочи наливается въ коническую колбу. Потомъ сюда приливаютъ малыми порціями въ теченіе 3 м. (для избѣжанія вскипанія жидкости вслѣдствіе выдѣленія водорода) 50 куб. с. чистой перекиси водорода съ 2,5—3% H^2O^2 (при анализѣ твердаго формалдегида, 9—10 гр. чистой 30%-ной, не содержащей кислоты, перекиси водорода „пергидрола Мерка"). Приливаніе производится при помощи воронки. Послѣ двухчасового стоянія переносятъ колбу на сѣтку и осторожно нагрѣваютъ ее до кипѣнія для разрушенія избытка перекиси водорода. Потомъ воронку смываютъ водою, приливаютъ 1—2 капли спиртового раствора фенолфталеина, приливаютъ небольшой избытокъ $^2/_1$ норм. сѣрной кислоты и обратно титруютъ $^2/_1$ нормал. NaOH.

1 куб. с. $^2/_1$ норм. NaOH соотвѣтствуетъ 0,06 гр. CH^2O.

Въ случаѣ твердаго вещества, число куб. сант. израсходованнаго $^2/_1$ нор. NaOH слѣдуетъ умножить на 3. Вычисленіе процентнаго содержанія происходитъ по формулѣ:

$$\frac{6\times(\text{число куб. с. } ^2/_1\text{н щелочи})}{\text{навѣска}} = \%\ CH^2O.$$

При этомъ разсчетѣ рекомендуется принимать во вниманіе кислотность формалиновыхъ растворовъ; что же касается кислотности перекиси водорода, приготовленной изъ пергидрола Мерка, то 50 куб. сант. 3%-ной H^2O^2 требуютъ не больше 0,2 куб. сант. $^1/_{10}$ норм. NaOH (Zeitschr. f. angew. Ch. 1906, 138; 1907, 353—356).

Обыкновенно принимается что реакція окисленія протекаетъ такъ:

$$2HCHO+2NaOH+H^2O^2=2HCO^2Na+2H^2O+H^2.$$

Но очень можетъ быть, что побочно происходитъ и слѣдующая реакція:

$$HCHO+2NaOH+H^2O^2=HCO^2Na+2H^2O$$

(срав. § 9. изслѣдов. Гейзона).

Для количественнаго опредѣленія формалдегида Брюне и Камбье пользуются солянокислымъ гидроксиламиномъ; къ раствору послѣдняго они приливали формалдегидный растворъ, но такъ, чтобы гидроксиламина былъ избытокъ сравнительно съ CH^2O. Реакція протекаетъ по слѣдующей схемѣ:

$$(NH^2OH+HCl)+CH^2O=H^2O+HCl+CH^2:N\ (OH).$$

Выдѣлившуюся свободную кислоту титруютъ $^1/_{10}$ норм. щелочью; индикаторомъ берется метилоранжъ, по не фенолфталеинъ. Смитъ признаетъ этотъ методъ точнымъ и быстрымъ при допущеніи, что анализируемое вещество чисто (Compt. rend. 120, 449; Z. anal. Ch. № 34, 1895, 623).

По Грютцнеру [Arch. d. Pharm., Bd. 234 (1896), 634] формалдегидъ возстановляетъ свободную хлорноватую кислоту ($HClO^3$), но не ея соли. Да и свободную кислоту онъ переводитъ не тотчасъ въ HCl, но раньше превращается въ низшія кислородныя кислоты, а потомъ уже при дальнѣйшемъ распадѣ образуется хлоръ, который получившуюся муравьиную кислоту разлагаетъ на CO^2, а самъ съ водородомъ соединяется въ HCl.

Но если въ растворѣ находится азотносеребряная соль, то возстановительный процессъ протекаетъ по слѣдующему равенству:

$$HClO^3+3HCOH+AgNO^3=3HCO^2H+HNO^3+AgCl.$$

Своими опытами Грютцнеръ установилъ, что 1 мол. $KClO^3$ и 3 мол. HCOH даютъ 1 мол. KCl (HCl), соотв. 1 мол. AgCl.

Для количественнаго опредѣленія поступаютъ такъ: приблиз. 1 гр. $KClO^3$ растворяютъ въ стклянкѣ, снабженной стекляш. притертой пробкой, въ 20—30 гр. воды, потомъ прибавляютъ 50 куб. с. $^1/_{10}$ нор. $AgNO^3$, 5 куб. с. формалдегиднаго раствора и нѣсколько HNO^3. (Въ случаѣ крѣпкаго формалдегиднаго раствора, слѣдуетъ разбавить его, такъ чтобы 1 ч. формалина приходилась на 10 ч. воды). Стклянку перевязываютъ пергаментной бумагой и, при взбалтываніи время отъ времени, нагрѣваютъ въ теченіи $^1/_2$ часа въ теплой водяной банѣ. По охлажденіи, не отфильтровывая AgCl, обратно титруютъ избыточн. серебряваго раствора $^1/_{10}$ нор. роданистымъ аммоніемъ, употребляя индикаторомъ желѣзноаммячные квасцы. 1 куб. с. $^1/_{10}$ нор. $AgNO^3$ соотвѣт. 0,009 гр. CH^2O. Опредѣленіе по этому методу возможно лишь при условіи, что формалиновый растворъ не содержитъ иныхъ окисляемыхъ органич. веществъ.

По Нейберту, если смѣшивать медленно и при постоянномъ помѣшиваніи холодный, водный растворъ самаго чистаго (многократно перекристаллизованнаго) солянокислаго дигидразиндифенила съ изслѣдуемою на CH^2O жидкостью, и нагрѣвать въ теченіи $^1/_4$ часа постепенно до 50°—60°, то получаютъ осадокъ гидразона, отфильтровываютъ его при помощи отсасывающаго насоса въ тиглѣ Гуча, промываютъ сначала горячею водою, потомъ спиртомъ и абсолютнымъ эфиромъ, высушиваютъ въ шкафѣ при 90° и взвѣшиваютъ. Содержимое тигля должно сохранять свѣтложелтую окраску. Только при этихъ условіяхъ и соотвѣтственномъ разбавленіи, получаютъ желательные результаты. Разбавленіе устанавливаютъ такъ, чтобы растворъ 1—2 ч. формалдегида приходился на 1000 ч. воды.

Примѣръ: 20 куб. с. раствора, содержаніе котораго на CH^2O было опредѣлено титрованіемъ при помощи NH^3 и найдено равнымъ 1,44 гр. въ 1 л., дали:

0,2253 гр. гидразона		
0,2245 „ „	}	въ среднемъ 0,2253 гр. $\rightarrow$ 0,0284 гр. CH^2O вмѣсто
0,2261 „ „		0,0288 гр., что соотвѣтств. 98,62% теоретич. количества.

Несмотря на такой недостатокъ въ точности, который возрастаетъ съ увеличеніемъ концентраціи, можно этимъ способомъ пользоваться съ преимуществомъ, если формалдегидъ опредѣляютъ количественно въ смѣсяхъ съ любыми алдегидами, кетонами или кетокислотами, т. е. въ такихъ случаяхъ, когда титрирные способы неприемлимы. Составъ

$C^6H^4\ NH.N:CH^2$ гидразона: [1] Если мы имѣемъ дѣло со смѣсью алдегидовъ, кетоновъ и т. д., то рекомендуется предъ прибавленіемъ *п*-дигидразиндифенила въ видѣ хлористоводородной соли приливать равное или двойное количество по объему абсолютнаго этиловаго или, еще лучше, метиловаго спирта, смотря по количеству другихъ составныхъ частей, и въ остальномъ поступаютъ какъ это требуется для чистыхъ алдегидныхъ растворовъ. Примѣры: I) изъ смѣси: 20 куб. с. упомянутаго формалдегиднаго раствора, 10 куб. с. 2% фурфурола, 10—5% уксуснаго алдегида, 10—5% уксусной к. и 80% спирта получили 0,226 гр. гидразона; II) изъ смѣси: 20 куб. с. того же самого формалдегиднаго раствора, 10 куб. с. 1% ацетона, 10—1% діэтилкетона и 60% спирта получили 0,2249 гр. гидразона. Результаты удовлетворительные.

[1] C. Neuberg, Ber. 32 (1899), 1961].

Слѣдующій іодный способъ Ромейна [Zeitsch. f. analyt. Ch. 36 (1897), 19] по точности, а также простотѣ заслуживаетъ особое вниманіе, но онъ примѣнимъ лишь при условіи, чтобы въ изслѣдуемой на формалдегидъ жидкости отсутствовали ацетонъ и другіе гомологичные алдегиды. Присутствіе послѣднихъ (ацетона, уксуснаго алдегида) легко обнаруживается при работѣ по этому способу тѣмъ, что смѣсь отъ выдѣленія іодоформа даетъ желтый осадокъ или муть. Для опредѣленія по этому способу поступаютъ слѣдующимъ образомъ: изслѣдуемый растворъ формалдегида разбавляютъ опредѣленнымъ количествомъ воды, такъ чтобы получить растворъ съ содержаніемъ приблизительно 2% HCOH. Въ стклянку съ хорошо пришлифованной стеклянной пробкой емкостью около $^1/_2$ л. вливаютъ 30 куб. с. $^1/_1$ норм. раствора ѣдкаго натра и 5 куб. с. разбавленнаго раствора формалдегида, затѣмъ приливаютъ изъ бюретки при постоянномъ взбалтываніи 40—70 куб. с. $^1/_1$ норм. раствора J въ іодистомъ калій, пока жидкость не окрасится въ ярко-желтый цвѣтъ. Стклянку плотно закрываютъ пробкой, тщательно встряхиваютъ и даютъ стоять минутъ 15. Затѣмъ подкисляютъ нормальной HCl, избѣгая большого избытка ея, и титруютъ свободный іодъ $^1/_{10}$ норм. растворомъ $Na^2S^2O^3.5H^2O$, прибавивъ подъ конецъ титрованія въ качествѣ индикатора немного крахмальнаго клейстера. 1 куб. с. $^1/_1$ норм. раствора іода соотвѣтствуетъ 0,003 гр. HCOH.

Въ основѣ этого способа лежитъ слѣдующая реакція:

$$HCOH + J^2 + 3NaOH = HCOONa + 2NaJ + 2H^2O;$$

точность его опредѣляется извѣстной разбавленностью растворовъ.

Я нѣсколько измѣнилъ этотъ способъ при своихъ аналитическихъ работахъ. Вотъ ходъ анализа: прежде всего опредѣляется уд. в. формалдегиднаго раствора; напр., при 15° онъ оказался=1,077. Беремъ такого раствора 5 куб. с., слѣдоват. на граммы=5,385 гр. Разбавляемъ эти 5 куб. с. на 500 куб. с., и для всякаго опредѣленія беремъ 5 куб. с. этого разбавленнаго раствора (=1/100 навѣски), спускаемъ сюда 50 куб. с. 1/10 норм. NaOH. а затѣмъ приливаемъ изъ бюретки къ щелочному раствору формалина 30 куб. с. 1/10 норм. J. Даемъ жидкости постоять 15 минутъ, послѣ чего усредняемъ растворъ 50 куб. с. 1/10 нор. HCl; выдѣляется свободный іодъ; онъ и титруется 1/10 норм. сѣрноватистонатріевою солью, въ присутствіи индикатора крахмальнаго клейстера. Напр. потребовалось для титрованія избытка J—16,8 куб. с. $Na^2S^2O^3.5H^2O$; затѣмъ обратно спущено было 0,1 куб. с. 1/10 норм. J до появленія синяго окрашиванія крахмала. Отсюда іода потребовалось на окисленіе формалдегида: 30,1—16,8=13,3 куб. с.

Это на 1/100 взятаго нами количества формалина; на всю же навѣску потребуется 13,3×100=1330 куб. с. Такъ какъ 1 куб. с. 1/10 норм. J открываетъ 0,0015 гр HCOH, то 1330 куб. с. откроютъ 1,995 гр. послѣдняго. Отсюда:

$$\left.\begin{array}{l}\text{на } 5{,}385—1{,}995 \text{ гр. } CH^2O \\ \text{„ } 100 \quad X\end{array}\right\} X=37{,}04\% \ CH^2O.$$

Второй способъ, выработанный Ромейномъ, основывается на свойствѣ CH^2O въ водномъ растворѣ присоединять KCN:

$$CH^2O+H^2O+KCN=CH^2\begin{cases}OH\\CN\end{cases}+KOH;$$

въ случаѣ присоединенія іонъ—CN не осаждается азотносеребряною солью [Zeitschr. für analyt. Ch. 36,22]. Но такъ какъ этотъ способъ требуетъ титрирныхъ растворовъ $AgNO^3$, KCN и KCNS и, кромѣ того, по сообщенію Смита, аккуратнаго отношенія къ послѣднимъ благодаря ихъ ядовитости, а также вслѣдствіе измѣняемости KCN въ водныхъ растворахъ, между тѣмъ какъ преимуществъ какихъ-либо предъ прочими способами не представляетъ, то подробнаго описанія хода работы по этому способу мы приводить не будемъ.

Никлу для количественнаго опредѣленія рекомендуетъ двухромокаліевую соль [Bull. Soc. Chim. 17 (1897), 839]

$$3CH^2O+2K^2Cr^2O^7+8H^2SO^4=2Cr^2(SO^4)^3+2K^2SO^4+$$
$$+3CO^2+11H^2O$$

Но способъ этотъ мало пригоденъ, потому что трудно опредѣлить конецъ реакціи; кромѣ того присутствіе другихъ окисляемыхъ веществъ можетъ значительно вліять на результаты анализа.

Смитъ [The anal. 21,148 (1897)] для количественнаго опредѣленія формалдегида предложилъ щелочный растворъ марганцовокаліевой соли. По его даннымъ, CH^2O окисляется на холоду марганцовокаліевой солью въ щелочной средѣ въ муравьиную кислоту, при кипяченіи же въ воду и CO^2.

1. $2KMnO^4+KOH+3HCOH=2MnO(OH)^2+3HCO^2K$.
2. $4KMnO^4+2KOH+3HCOH=4Mn(OH)^2+3K^2CO^3$.

Но при обоихъ выполненіяхъ трудно опредѣлить конецъ реакціи; кромѣ того, методъ не представляя никакого преимущества по сравненію со способомъ Ромейна и другими, въ присутствіи же такихъ органическихъ веществъ, какъ глицеринъ, можетъ привести къ невѣрнымъ результатамъ анализа.

Глаже и быстрѣе удалось достичь цѣли, какъ сообщаютъ въ своей статьѣ Фанино и Зейттеръ, если работать съ марганцовокаліевыми растворами, подкисленными сѣрною кислотою, и для опредѣленія избытка $KMnO^4$ прибѣгнуть къ перекиси водорода. Въ основѣ этого метода положены слѣдующія реакціи:

$$4KMnO^4+6H^2SO^4+5HCOH=2K^2SO^4+4MnSO^4+5CO^2+11H^2O$$
$$2KMnO^4+5H^2O^2+3H^2SO^4=K^2SO^4+2MnSO^4+8H^2O+5O^2.$$

Ходъ работы: помѣщаютъ 35 куб. с. 2/10 норм. $KMnO^4$ въ хорошо закупориваемую стеклянной пробкой стклянку вмѣст. около 250 куб. с., прибавляютъ свѣже приготовленную (и охлажденную) смѣсь изъ 30 гр. концентр. сѣрной кислоты и 50 гр. воды и, медленно по каплямъ съ взбалтываніемъ, приливаютъ въ эту жидкость однопроцентн. раствора формалина (который предварительно получаютъ разбавленіемъ 10 куб., с. продажнаго формалина до 400 куб. с. водою). Закрываютъ стклянку пробкой и оставляютъ стоять въ теченіе 10 мин. Гроссманъ и Ауфректъ считаютъ промежутокъ въ 10 м. недостаточнымъ. Во время стоянія нѣсколько разъ взбалтываютъ. Послѣ этого избытокъ марганцовокаліевой соли обратно измѣряютъ при посредствѣ эмпирически установленной съ помощью марганцовокаліевой соли, приблизительно 1/10 нор. перекиси водорода.

1 куб. с. 2/1 норм. раствора $KMnO^4$, установленный іодометрически, соотвѣтствовалъ 0,0072601 гр. $KMnO^4$ или 0,001723 гр. $HC\begin{cases}O\\H\end{cases}$

БІБЛІОТЕКА
Харківського Медичн. Інституту
№
Шифр

21,175 куб. с. перекиси H^2O^2 соотвѣтствовали 10 куб. с. марганцовокаліевато раствора.

Анализъ далъ слѣдующія числа:

Для обратнаго титрованія 16,8 куб. с. $H^2O^2 \rightleftarrows$ 7,93 куб. саж. $KMnO^4$—раствора.

35—7,93=27,07 куб. с. израсходовано на окисленіе HCOH.

27,07×0,001723=0,04664 гр. HCOH.

0,04664×80=87,31% HCOH.

Іодный методъ по способу Ромейна далъ содержаніе формальдегида: 37,08% [Zeitschr. f. anal. Ch. 1901, 587 Ber. 39 (1906), 2455].

Относительно этого способа можно сказать тоже самое, что о способѣ Никлу и Смита: присутствіе другихъ органич. веществъ должно вліять на полученные результаты анализа въ значительной степени.

Орчардъ (The analyst, 22,4; Z. f. anal. Ch. 1897, № 36,719) на реакціи между амміачнымъ растворомъ серебра и формальдегидомъ основываетъ количественное опредѣленіе послѣдняго.

10 куб. с. приблизит. 0,1 проц. раствора формальдегида прибавляютъ въ смѣсь 25 куб. с. 1/10 нор. $AgNO^3$ и 10 куб. сант. разбавленнаго NH^3 (1 куб. с. амміака уд. в. 0,88 разбавляютъ 50 куб. с. воды) и смѣсь нагрѣваютъ въ теченіи 4 часовъ съ обратнымъ холодильникомъ.

Выдѣлившееся серебро отфильтровываютъ и, какъ таковое, взвѣшиваютъ. Можно въ фильтратѣ опредѣлить избытокъ азотносеребряной соли титрирнымъ способомъ.

Фанино нѣсколько измѣнилъ этотъ способъ, замѣнивъ разбавленный растворъ NH^3 растворомъ вполнѣ чистаго, не содержащаго хлора ѣдкаго натра

Для выполненія опредѣленія по этому способу растворяютъ 2 гр. азотносеребряной соли въ водѣ, прибавляютъ до сильно щелочной реакціи чистаго, не содержащаго хлора раствора NaOH, потомъ въ эту смѣсь при помѣшиваніи вливаютъ 5 куб. сант. формальдегиднаго раствора, приготовленнаго растореніемъ 10 куб. с. продажнаго формалина въ 100 куб. с. воды, и стклянку, защищенную отъ свѣта, оставляютъ на 1/4 часа. Послѣ этого прозрачную, стоящую сверхъ осадка жидкость осторожно сливаютъ на предварительно взвѣшенный фильтръ, осадокъ обработываютъ 3—4 раза 5% процентной (приблиз.) уксусною кислотою

и переносятъ осадокъ на фильтръ. Потомъ промываютъ его водою, слабо подкисленною уксусной к., до исчезновенія всякихъ слѣдовъ серебра (проба разбавленной HCl) высушиваютъ при 105° и взвѣшиваютъ. Опредѣленія по этому способу дали слѣдующія числа:

I) 34,39%; II) 34,32%; III)34,45%; IV) 34,4% CH^2O.

Опредѣленіе содержанія CH^2O по другому способу дало: 34,37% (Zeitschr. f. analyt. Ch. 1901, 720).

Заслуживаетъ описанія слѣдующій простой газоволюметрическій способъ опредѣленія формальдегида, прил. Риглеромъ (Zeitsch. t. analyt. Ch. 1901, 92).

Принципъ способа: если сѣрнокислый гидразинъ смѣшать съ растворомъ іодноватой кислоты, то выдѣляется іодъ согласно равенства:

$$5\ (N^2H^4.H^2SO^4)+4HJO^3=5N^2+12H^2O+5H^2SO^4+4J.$$

Но если одновременно въ растворѣ находится формальдегидъ, то послѣдній соединяется съ гидразиномъ въ видѣ гидразона; послѣднее же соединеніе реагируетъ съ іодноватой кислотою послѣ нѣкотораго времени. Поэтому, если растворъ сѣрнокислаго гидразина извѣстнаго содержанія обработать растворомъ формалина и потомъ іодноватой кислотою, то количество гидразина, соотвѣтствующее образовавшемуся гидразону, не разложится, а вмѣстѣ съ тѣмъ объемъ выдѣляющагося азота уменьшится.

Для выполненія опредѣленія требуются слѣдующіе реактивы:

1. Растворяютъ 5 гр., чистой перекристаллизованной іодноватой к. въ 50 куб. с. дистиллированной воды.

2. Растворяютъ 1 гр. сѣрнокислаго гидразина въ 100 куб. с. дистиллированной воды.

Аппаратъ, которымъ пользовался Риглеръ для своихъ опытовъ,—извѣстный азотометръ Кнопъ—Вагнера. При помощи пипетки берутъ точно 20 куб. с. гидразинового раствора, помѣщаютъ во внѣшнюю стклянку (реакціонную) азотометра и прибавляютъ сюда около 20 куб. с. дистиллированной воды. Во внутренній сосудикъ изъ пипетки вливаютъ 5 куб. с. раствора іодноватой кислоты (II). Послѣ этого реакціонную стклянку закрываютъ каучуковой пробкой, ставятъ въ большой цилиндръ съ водою комнатной температуры на такую глубину, чтобы каучуковая пробка была покрыта водою. По прошествіи 10 минутъ уровень воды въ градуированной трубкѣ точно устанавливаютъ на нулѣ, стеклянный кранъ вдвигаютъ плотно и такъ его ставятъ, чтобы реакціонный сосудъ былъ въ соединеніи съ трубкой.

Теперь берутъ реакціонный сосудъ въ руки за шейку и встряхиваютъ въ продолженіе 1/2 минуты, вычутивъ предварительно 20 куб.

с. воды чрезъ зажимъ изъ другой вѣтви бюретки. По прошествіи 2 минутъ со времени обратной постановки реакціоннаго сосуда въ воду цилиндра, устанавливаютъ уровень воды въ обѣихъ сообщающихся вѣтвяхъ бюретки на одной высотѣ. Послѣ этого отчитываютъ число куб. с. N, температуру и барометрич. состояніе для приведенія объема выдѣлившагося газа къ 0° и 760 мм. баром. давленія.

При помощи пипетки берутъ 20 куб. с. гидразиноваго раствора и помѣщаютъ въ реакціонную склянку, при помощи пипетки также прибавляютъ опредѣленный объемъ изслѣдуемаго водпаго формалдегидпаго раствора (въ каковомъ объемѣ должно содержаться не больше, 0,08 гр. CH^2O), взбалтываютъ и оставляютъ смѣсь стоять по крайней мѣрѣ 1/4 часа, доливаютъ водою, такъ чтобы общій объемъ воды вмѣстѣ съ тѣмъ количествомъ, которое взято было съ формалиномъ, составлялъ 20 куб. с. Послѣ этого помѣщаютъ во внутренній цилиндрикъ при помощи пипетки 5 куб. с. 10%-наго раствора іодповатой кислоты. По прошествіи 10 мин. уровень воды въ бюреткѣ устанавливаютъ на 0, выпускаютъ изъ уравнительной вѣтви бюретки 20 куб. с. воды чрезъ зажимъ, реакціонный сосудъ встряхиваютъ 1/2 минуты (не дольше), ставитъ въ сосудъ съ водою и по прошествіи 2 мин. (не больше), послѣ установки уровня воды въ обѣихъ вѣтвяхъ бюретки на одну высоту, отчитываютъ объемъ азота. Этотъ объемъ приводятся къ 0° и 760 мм. давленія.

Изъ разности обоихъ объемовъ (V_0—v_0) уже легко вычислить содержаніе формалдегида, а именно: такъ какъ молекула сѣрнокислаго гидразина связываетъ соотвѣт. 2 мол. формалдегида въ гидразонъ, то каждый куб. сант. N, измѣренный при 0° и 760 мм. давленія, соотвѣтствуетъ 2,7 ммгр. CH^2O. Поэтому умноживъ разность (V_0—v_0) на факторъ 2,7, мы получимъ въ произведеніи соотвѣтственное количество CH^2O въ милиграммахъ.

(V_0—v_0)×2,7=CH^2O въ милиграммахъ.

Причина, почему Ригперъ рекомендуетъ отчитывать объемъ азота довольно быстро (по прошествіи 2 мин.), основывается на томъ наблюденіи, что іодноватая кислота, при долгомъ соприкосновеніи съ гидразономъ, начинаетъ его окислять, и тогда при второмъ опредѣленіи азота будетъ выдѣляться больше, чѣмъ слѣдуетъ; даже можетъ выдѣлиться весь азотъ гидразона.

Газометрическій способъ Ригдера не единственно возможный для опредѣленія формалдегида; мною разработанъ ртутный методъ, который

можетъ быть здѣсь примѣненъ съ большимъ удобствомъ, чѣмъ способъ Ригдера. Но объ этомъ способѣ писать я отложу на 2-ю часть книги, гдѣ коснусь предложенныхъ мною методовъ опредѣленія формалдегида.

Методъ Лемме.

Лемме пользуется продуктомъ присоединенія формалдегида къ натріевому бисульфиту, какъ основой для аналитическаго опредѣленія CH^2O. Доби этотъ способъ такъ видоизмѣнилъ: 25—26 куб. с. формалина отвѣшиваютъ въ мѣрную колбу, вмѣст. 100 куб. с., доливаетъ до мѣтки 100 и беретъ пипеткой 10 куб. с. этого раствора, смѣшиваетъ ихъ съ 50 куб. с. предварительно усредненнаго нормальною кислотою, приблиз. 25%—раствора Na^2SO^3, прибавляетъ 2 капли розоловой кислоты, и потомъ покрасившую жидкость титруетъ нормальною кислотою. Конецъ реакціи хорошо замѣтенъ, особенно, если предварительно сдѣлать нѣсколько пробъ для упражненія. Реакціи между CH^2O и Na^2SO^3 можно представить такъ:

$$CH^2O+Na^2SO^3+H^2O=CH^2\begin{matrix}OH\\OSO^2Na\end{matrix}+NaOH$$

Видѣлившійся ѣдкій натръ и титруется кислотою.

Содержаніе въ %-тахъ формалдегида опредѣляется изъ слѣдующей формулы:

$$\frac{3\times\text{число куб. с. норм. к.}}{\text{навѣска.}}$$

Конечно, предъ титрованіемъ слѣдуетъ опредѣлить кислотность формалина и ее вычесть изъ числа куб. сант. норм. кислоты, найденнаго при титрованіи въ присутствіи Na^2SO^4.

До-тъ признаетъ для цѣлей контроля формалдегидныхъ растворовъ способъ Лемме самымъ простымъ и точнымъ (Ch. Ztg. 1903, 896, Zeitschr. f. angew Ch. 1907, 353—356). Интересно отношеніе растворовъ Na^2SO^3 къ уксусному алдегиду и ацетону; въ литературѣ нѣтъ указаній касательно этого, а потому о точности способа Лемме я давать какой-либо отзывъ не могу

Сравненіе различныхъ методовъ опредѣленія формалдегида въ растворахъ и техническихъ препаратахъ (въ сыромъ формалинѣ).

1. Іодометрическій методъ Ромейна—быстръ и точенъ, но примѣнимъ только къ растворамъ чистымъ и значительно разбавленнымъ; присутствіе ацетона и другихъ его гомологовъ, а также алдегидовъ дѣлаетъ результаты неточными.

2. Методъ съ перекисью водорода лучше всего пригоденъ для нечистыхъ растворовъ, а также концентрированныхъ.

Продолжительность окисленія измѣняется и зависитъ отъ концентраціи и температуры.

3. Методъ Ромейна съ ціанистымъ каліемъ рекомендуется для разбавленныхъ и нечистыхъ растворовъ. Получаемые результаты ниже таковыхъ по способамъ I и 2.

4) По методу Леглера конецъ титрованія невполнѣ ясенъ; этому обстоятельству можно приписать полученіе болѣе низкихъ результатовъ, чѣмъ по методамъ 1 и 2 другая причина—дѣйствіе болѣе концентрированныхъ кислотъ на гексаметилентетраминъ.

5) Параформальдегидъ и тріоксиметиленъ расчисляются на формальдегидъ.

6) Разность результатовъ, полученныхъ по двумъ методамъ, часто зависитъ отъ самихъ методовъ, а не отъ присутствія нечистотъ или полимеровъ. Это относится къ опредѣленію обычныхъ формалиновыхъ растворовъ. Причины тому—или неполная конденсація, или образованіе небольшого количества муравьиной кислоты съ конденсаціей (см § 11, работа Эйлеровъ).

7. Газоволюметрическій методъ Риглера требуетъ навыка въ обращеніи съ азотометромъ; точность результатовъ зависитъ отъ незначительной стойкости гидразона въ присутствіи іодноватой кислоты.

8. Изъ вѣсовыхъ ни одинъ не заслуживаетъ вниманія. Въ случаѣ опредѣленія формальдегида въ смѣси съ другими алдегидами и кетонами, можно воспользоваться методомъ Нейберга для контроля другихъ методовъ; но слѣдуетъ помнить, что онъ даетъ лишь 98% истинной величины.

9. Методъ Лемме по быстротѣ и сравнительной точности рекомендуется для опредѣленія CH^2O въ формалинѣ во время самого производства, какъ техническій методъ, особенно, когда заранѣе опредѣлено, что въ продуктѣ не содержится подмѣсей изъ родѣ ацетона или уксуснаго алдегида.

10. О методахъ, предлагаемыхъ мною, будетъ изложено во 2-ой части этой книги.

Опредѣленіе формалдегида въ присутствіи метилала (по Трилла).

Для опредѣленія по отдѣльности каждаго изъ веществъ, Трилла рекомендуетъ прибавлять въ жидкость, предназначаемую для изслѣдованія, немного амміака и экстрагировать ее эфиромъ. Эфиръ легко извлекаетъ метилалъ, который не вступаетъ въ реакцію съ NH^3, между тѣмъ какъ формалдегидъ съ амміакомъ даетъ гексаметилентетраминъ, который остается въ водной части раствора. Послѣ отгонки эфира опредѣляютъ въ остаткѣ метилалъ. Насколько способъ Трилла удовлетворителенъ, судить безъ опытной провѣрки нельзя; но изъ чисто теоретическихъ соображеній къ нему надо отнестись съ большимъ недовѣріемъ: амміачный методъ Леглера основанъ на этой же реакціи, но въ литературѣ не имѣется ни одного указанія на то, чтобы при дѣйствіи NH^3 происходила неполная конденсація продуктовъ, содержащихся въ жидкости въ видѣ CH^2O и метилала, въ гексаметилентетраминъ; для полноты реакціи требуется 24 часа, слѣдов. реакція протекаетъ медленно, но поручиться, чтобы чрезъ ¼ или ½ ч. послѣ смѣшиванія NH^3 съ продуктомъ, содержащимъ, кромѣ CH^2O, и метилалъ, произошла конденсація одного только CH^2O, а не метилала,—опытныхъ данныхъ въ литературѣ не имѣется. Эфиръ имѣетъ точку кипѣнія близкую къ точкѣ кипѣнія метилала; поэтому отогнать эфиръ отъ метилала безъ потери послѣдняго весьма трудно. Приведенныя соображенія заставляютъ скептически отнестися къ способу Трилла.

Опредѣленіе формалдегида въ присутствіи уксуснаго алдегида (по Трилла).

1°. Для того, чтобы охарактеризовать CH^2O въ присутствіи уксуснаго алдегида, стараются разрушить послѣдній, прибавляя къ анализируемой жидкости очень малое количество раствора NaOH, который превращаетъ уксусный алдегидъ въ смолу, между тѣмъ какъ формалдегидъ очень мало измѣняется (образуется очень малое количество HCO^2Na). Но этотъ пріемъ можетъ быть пригоденъ лишь для качественной реакціи.

2°. Лучше нагрѣвать жидкость въ присутствіи сѣрной кислоты или хлорнаго желѣза съ этиловымъ или метиловымъ спиртомъ, такъ чтобы вызвать образованіе метилала или этилала $CH^2(OCH^3)^2$ или $CH^2(OC^2H^5)^2$] по методу, описанному Трилла. Потомъ комбинируютъ продуктъ реакціи съ диметиланилиномъ. Въ этихъ условіяхъ уксусный алдегидъ съ трудомъ конденсируется съ послѣднимъ, между тѣмъ какъ метилалъ легко; при окисленіи продукта конденсаціи въ присутствіи уксусной к. перекисью свинца, растворъ окрашивается въ голубой цвѣтъ. И этотъ способъ можетъ пригодиться лишь какъ качественная реакція.

Такимъ образомъ, предложеніе Трилла относится къ качественнымъ реакціямъ открытія CH^2O въ уксусномъ альдегидѣ, а не къ ихъ раздѣленію (Trillat. Oxydation des alcools par l' action de contact, 90 p.).

3°. Гораздо проще и чувствительнѣе реакція на CH^2O при помощи двойной соли $2KJ.HgJ^2$ въ щелочной средѣ. Слѣды CH^2O вызываютъ сѣрую муть по прилитіи реактива.

4°. Подмѣсь уксуснаго альдегида въ водныхъ растворахъ формальдегида опредѣляется по желтому осадку и запаху CHJ^3, образующагося, если къ изслѣдуемой жидкости прибавить щелочи и потомъ дѣйствовать іодомъ. Впрочемъ эта же реакція характеризуетъ и ацетонъ (съ гомологами).

§ 54. Опредѣленіе метиловаго спирта въ формалинѣ.

Въ сыромъ формалинѣ, какъ онъ получается на заводахъ изъ метиловаго спирта, всегда содержится нѣкоторое количество метиловаго спирта (отъ 5 до 15%).

Для опредѣленія спирта въ такихъ растворахъ предложено нѣсколько способовъ:

1. Обществомъ для химической промышленности въ Майнцѣ былъ предложенъ слѣдующій способъ, основанный на превращеніи формалдегида въ муравьиную кислоту и спиртъ, при нагрѣваніи раствора съ концентрир. натрѣевою щелочью:

$$2CH^2O + NaOH = CH^3OH + HCO^2Na.$$

Отвѣшиваютъ 100 гр. формалина въ круглодонную колбу (не слишкомъ малаго размѣра), прибавляютъ 700 гр. $^2/_1$ норм. $NaOH$, устанавливаютъ на колбѣ обратный водяной холодильникъ, соединенный со вторымъ змѣевиковымъ холодильникомъ, охлаждаемымъ льдомъ, и содержимое колбы нагрѣваютъ въ теченіе 2 часовъ до кипѣнія. Если не употреблять большихъ и тщательно охлажденныхъ сосудовъ, то возможно понести существенныя потери, и тогда количество метиловаго спирта отгонятся ниже истинной величины. Послѣ охлажденія аппарата, удаляютъ обратный холодильникъ и отгоняютъ, при тщательномъ охлажденіи перегона, около 300—400 куб. с. Въ перегонѣ содержаніе метиловаго спирта опредѣляется точной установкой его ул. вѣса. Вычитая количество метиловаго спирта, полученнаго изъ формалдегида по вышеприведенному равенству, вычисляютъ содержаніе метиловаго алкоголя въ изслѣдуемомъ формалинѣ. Ул. вѣсъ долженъ

быть опредѣленъ очень точно; а также рекомендуется употреблять по возможности чистый щелокъ ($NaOH$). Результаты получаются въ достаточной степени удовлетворительные, но не абсолютно вѣрные, потому что превращеніе CH^2O въ муравьинонатріевую соль и спиртъ не ограничивается только вышеприведеннымъ равенствомъ, но также изъ формалдегида образуются и другія тѣла, напр. сахары, что и приводитъ къ тому, что содержаніе свободнаго алкоголя опредѣляется ниже истинной величины, напр., вмѣсто 20% лишь 18%. Но значительныхъ ошибокъ не наблюдается [Zeitschr. f. analyt. Ch. 39 (1900), 63].

2. Тѣмъ же обществомъ для химической промышленности, въ Майнцѣ, предложенъ и другой способъ, а именно окисленіе при помощи хромовой кислоты [Zeitschr. f. analyt. Ch. 39(1900),62; Ber. 39 (1906), 1326].

1 гр. изслѣдуемаго формалдегиднаго раствора отвѣшиваютъ въ небольшой открытой вѣсовой стклянкѣ и вводятъ въ смѣсь 50 куб. с. $^2/_1$ норм. раствора хромовой кислоты (66, 86 гр. CrO^3 въ 1 л. $\rightleftarrows$ 16 гр. O) и 20 куб. с. чистой концентр. сѣрной кислоты (98%). Послѣ 12 часоваго стоянія, жидкость разбавляется до 1 л.; берутъ 50 куб. с. разбавленнаго раствора, прибавляютъ крупинку KJ и обратно титруютъ $^1/_{10}$ норм. $Na^2S^2O^3.5H^2O$.

$$H.CHO + O^2 = CO^2 + H^2O$$
$$CH^3(OH) + 3O = CO^2 + 2H^2O.$$

Вычисленіе (въ предположеніи, что было точно отвѣшено 1 гр. CH^2O): взято для реакціи 0,8 гр. кислорода; осталось послѣ реакціи 0,016 гр. кислорода $\times$ на число израсход. куб. сант. $Na^2S^2O^3.5H^2O$. Разность=израсходованному кислороду вообще на окисленіе. Пусть эта разность=a. Для окисленія формалдегида требуется кислорода:

$$\frac{32.\ \%\ \text{содерж.}}{100} = b.$$

Для окисленія метиловаго спирта потребовалось (a—b) гр. кислорода.

Отсюда количество метиловаго алкоголя въ процентахъ:

$$\frac{32\ (a-b).\ 100}{48}.$$

Напримѣръ: къ 20%-ному раствору формалдегида, не содержащему метиловаго спирта, прибавлено 7,5% послѣдняго.

Найдено: a) 7,65% метиловаго спирта
b) 7,65% „ „

3. Опредѣленіе при помощи отгонки (Zeitshr. f. analyt. Ch. 1904, 401).

Для опредѣленія метиловаго спирта въ продажномъ формалинѣ, разбавляютъ 5 куб. с. послѣдняго до 100 куб. с. водою, потомъ прибавлютъ избытокъ NH^3 (10—12 куб. с. въ общемъ достаточно) и перегоняютъ; собираютъ 50 куб. с. въ мѣрную колбу вмѣст. 100 куб. с. и, послѣ подкисленія уксусною кислотою, доливаютъ до 100 куб. с. водою. Въ 5 куб. сант. этого раствора опредѣляютъ метиловый спиртъ переведеніемъ его въ іодистый метилъ и взвѣшиваніемъ въ видѣ іодистаго серебра (Stritar. Zeitsch. für. analyt. Ch. 1904, 401). Способъ Штритара требуетъ тщательной работы и особыхъ приспособленій; что касается точности его, то онъ едва ли выдерживаетъ строгую критику: потери всегда возможны.

По вопросу опредѣленія метиловаго спирта въ литературѣ имѣются и другія сообщенія, напр. Zeitsch. f. analyt. Ch. 1903, 579; 1904, 387; Г. Мейеръ.

Гнемъ и Кауфлеръ рекомендуютъ слѣдующій простой способъ (Zeitschr. f. ang. Ch. 17, 673; Zeitsch. f. analyt. Ch. 123, 1906 [45]), названный ими прямымъ, въ противоположность вышеупомянутымъ методамъ общества для химич. промышленности въ Майнцѣ. Конденсаціей съ соотвѣт. тѣлами формальдегидъ переводится въ нелетучее соединеніе; метиловый алкоголь отгоняется и изъ уд. вѣса перегнанной жидкости опредѣляется содержаніе его въ послѣдней. Для конденсаціи оказался очень пригоднымъ сульфаниловокислый натрій. Въ небольшой колбочкѣ нагрѣваютъ 35 куб. с. воды до кипѣнія, мало-по-малу вводятъ въ жидкость 90 гр. кристаллическаго сульфаниловокислаго натрія и нагрѣваютъ все до растворенія. Потомъ быстро охлаждаютъ, нѣсколько разрыхляютъ образующуюся кристаллическую кашку и вливаютъ въ нее 20 куб. с. изслѣдуемаго формаллегидного раствора. Колбу затыкаютъ корковою пробкой и для окончанія конденсаціи оставляютъ стоять 3—4 часа при обыкновенной температурѣ или 1,5—2 ч. въ водяной ваннѣ при 35—40°. Соединяютъ колбу при помощи дистилляціонной надставки, наполненной стеклянными бусами, съ длиннымъ холодильникомъ и отгоняютъ на масляной банѣ (темпер. 125·—145°). Отгоняютъ 30—35 куб. с., промываютъ холодильникъ водою и доливаютъ перегнанную жидкость до 50 куб. сант.

Для уменьшенія потерь во время самой перегонки, рекомендуютъ холодильникъ и пріемникъ смачивать водою, такъ какъ первыя капли

перегоняющейся жидкости особенно богаты метиловымъ спиртомъ.

Опредѣляютъ уд. вѣсъ перегнанной жидкости самымъ точнымъ образомъ при 15°, относя его къ водѣ также при 15°, съ помощью пикнометра. Содержаніе метиловаго спирта опредѣляется изъ заранѣе составл. таблицы или по слѣдующей формулѣ, на основаніи которой составляется самая таблица:

$$d\ {}^{15}_{15} = 1 - 0{,}00189\ p + 0{,}00002\ p^2,$$

гдѣ p обозначаетъ граммы метиловаго спирта въ 100 куб. с. воды. Предложенная формула выведена изъ ряда (16) опредѣленій уд. вѣса смѣсей метиловаго спирта и воды.

Г. Бамбергеръ (Zeitschr. angew. Ch. 17, 1246) испробовалъ этотъ методъ и нашелъ, что по сравненію съ методомъ акціонер. общества для сушки бархъ въ Кассельѣ, въ которомъ въ качествѣ конденсирующаго вещества пользуются натріевымъ бисульфитомъ ($NaHSO^3$), онъ даетъ результаты на 3—4% ниже, чѣмъ послѣдній. Это происходитъ отъ того, что продуктъ конденсаціи формальдегида и сульфаниловокислаго натрія, вопреки даннымъ Гнема и Кауфлера, при перегонкѣ разлагается (хотя въ незначительной степени). Отгоняющійся формальдегидъ—около ½ гр.—вліяетъ на результаты 3—4%-тами. Напротивъ, перегонка едва ли вліяетъ замѣтно на конденсаціонный продуктъ изъ формальдегида и бисульфита, $CH^2{<}^{OH}_{OSO^2Na}$. Поэтому Бамбергеръ рекомендуетъ слѣдующій ходъ работы по бисульфитному способу: 50 куб. с. формальдегиднаго раствора (напр. съ 38% CH^2O) смѣшиваютъ съ 140 куб. с. раствора $NaHSO^3$, содержащаго 1 мол. послѣдней соли въ 200 куб. с. раствора, и въ хорошо закупоренной стклянкѣ оставляютъ стоять въ теченіе 4—5 часовъ. Потомъ продуктъ реакціи точно уравниваютъ натріевою щелочью. Такъ какъ въ этомъ случаѣ примѣнять спиртовый растворъ фенолфталеина нельзя, то конецъ реакціи опредѣляютъ каплей на бумагѣ, пропитанной или брилліантовой желтой краской, или фенолфталеиномъ. Если перетиратъ, то можно обратно титровать бисульфитомъ или разбавленною сѣрною кислотою до слабо щелочной реакціи. По уравненіи колбу соединяютъ съ надставкой и холодильникомъ и потомъ отгоняютъ на масляной банѣ 75 куб. с., которые собираютъ въ колбу вмѣст. 100 куб. с. и доливаютъ до 100 куб. с. Потомъ опредѣляютъ уд. вѣсъ жидкости на вѣсахъ Мора.

Гнемъ и Кауфлеръ возражаютъ на критику Бамбергера, указывая,

что формалинъ, употребляемый ими, содержалъ 31% CH^2O, между тѣмъ какъ Бамбергеръ употреблялъ 38%-ный продуктъ. Если расходуемое количество сульфаниловокислаго натрія увеличить съ 90 до 110 гр., растворенныхъ въ 40 гр. воды, то при высокопроцентномъ формалинѣ получаются числа, вполнѣ согласныя съ таковыми Бамбергера, въ предѣлахъ погрѣшностей. Такъ какъ продажный формальдегидъ содержитъ также ненасыщенныя соединенія неизвѣстной природы, то вполнѣ точнаго согласованія результатовъ, добытыхъ по различнымъ методамъ изслѣдованія, ожидать нельзя. Кажется, что при бисульфитномъ методѣ большая ихъ часть также конденсируется, отсюда получаются болѣе высокіе результаты. Поэтому методъ Бамбергера, вслѣдствіе своей дешевизны и простоты, представляетъ преимущество, хотя нельзя рѣшить, какой изъ нихъ даетъ болѣе точные результаты.

Кромѣ метиловаго алкоголя, въ сыромъ формалинѣ всегда содержится нѣкоторое количество муравьиной к., опредѣляемое обычными аналитическими пріемами. Количество этой кислоты очень незначительно. Но иногда съ цѣлью поднятія уд. вѣса формалиновыхъ растворовъ съ недостаточнымъ содержаніемъ формальдегида, прибавляютъ къ нимъ глицерина, хлористаго кальція и т. д. Такъ, одинъ изслѣдованный образецъ „формтола“ фирмы Зельце содержалъ 11,5% H^2CO и около 7% посторонніхъ веществъ, главнымъ образомъ, глицерина и сахара (Der Gerber, 1899, 600, 219). Для опредѣленія формальдегида въ такомъ продуктѣ нельзя прибѣгать къ обычнымъ методамъ: Ромейна (іодометрическому), Бланка и Финкенбейнера, амміачному, а лучше воспользоваться способомъ Лемме. Для того, чтобы убѣдиться въ отсутствіи посторонніхъ примѣсей, 5 куб. с. формальдегиднаго раствора выпариваютъ на водяной банѣ; аморфный порошокъ, нерастворимый въ водѣ, остающійся при упариваніи, долженъ улетучиваться безъ остатка при легкомъ нагрѣваніи на голомъ огнѣ (параформальдегидъ переходитъ въ газообразный формальдегидъ). Если же при этомъ остается въ чашкѣ жидкость или твердое тѣло, то это признаки посторонніхъ примѣсей.

§ 55. Примѣненіе формальдегида въ количественномъ анализѣ.

(Vanino. Ber. 31; 1303; 1763; 3136).

Формальдегидъ въ качественномъ анализѣ уже давно находитъ примѣненіе какъ возстановитель.

Въ недавнее время онъ нашелъ примѣненіе и въ количественномъ анализѣ.

Прежде всего Ванино при помощи CH^2O удалось произвести количественное выдѣленіе золота, а именно: прибавляя къ золотому раствору продажный формалинъ, затѣмъ нѣсколько капель ѣдкаго натра и нагрѣвая въ теченіе нѣкотораго времени, онъ выдѣлилъ изъ раствора все золото.

Точно такимъ же образомъ опредѣляетъ онъ и содержаніе серебра въ серебряномъ растворѣ, а также висмута въ растворахъ послѣдняго.

Для этого опредѣленія онъ нагрѣвалъ слабо-кислый растворъ висмутовой соли съ формалиномъ и избыткомъ 10 процентнаго раствора ѣдкаго натра на водяной банѣ, пока отстоявшаяся жидкость надъ осадкомъ не станетъ совершенно прозрачной, и въ заключеніе, прибавивъ новое количество формалина и щелочи, нагрѣвалъ смѣсь на азбестовой сѣткѣ въ теченіе нѣсколькихъ минутъ. Послѣ этого промывалъ осадокъ съ декантаціей водою, собиралъ металлическія частички на взвѣшанный фильтръ, промывалъ ихъ спиртомъ и осторожно высушивалъ при возможно низкой температурѣ, потому что иначе мелко распредѣленный висмутъ окислился.

Для количественнаго выдѣленія серебра изъ хлористаго, бромистаго, іодистаго и роданистаго серебра также можетъ быть примѣненъ формалинъ въ присутствіи сильныхъ основаній; наконецъ имъ возможно пользоваться для отдѣленія хлора отъ іода.

Для выполненія этого отдѣленія растворъ галоидныхъ солей осаждаютъ азотносеребряною солью, послѣ отстаиванія отфильтровываютъ съ декантаціей горячею водою, наблюдая за тѣмъ, чтобы на фильтръ перешло какъ можно меньше изъ осадка. Послѣ тщательнаго промыванія, помѣщаютъ осадокъ въ стаканъ съ 25 куб. с. раствора 50 гр. поташа въ 100 куб. с. воды и 5 куб. сант. 42-процентнаго формальдегиднаго раствора, оставляютъ стоять нѣкоторое время, пока не прекратятъ выдѣляться пузырьки CO^2 изъ осадка. Нагрѣваніе до 30—40° ускоряетъ процессъ. Обыкновенно реакція заканчивается въ $\frac{1}{2}$ часа. Въ нагрѣтую до 40° Ц. жидкость смываютъ и тѣ частицы галоидныхъ солей серебра, которыя случайно попали на фильтръ. Затѣмъ осадокъ промываютъ горячею водой съ декантаціей, стараясь, чтобы какъ можно меньше осадка попало на фильтръ. Послѣ тщательнаго промыванія, обработываютъ промытый осадокъ разбавленною горячею азотною кислотою и фильтруютъ, послѣ того какъ жидкость станетъ вполнѣ прозрачной. На фильтрѣ собирается іодистое серебро желтоватаго цвѣта съ переходомъ въ сѣрый тонъ. Послѣ промыванія

осадокъ высушивается и по возможности отдѣляется отъ фильтра и нагрѣвается въ фарфоровомъ тиглѣ до сплавленія. Фильтръ же сжигается во взвѣшенномъ форфоровомъ тиглѣ отдѣльно, и остатокъ, состоящій изъ золы фильтра и іодистаго серебра, прямо взвѣшивается. Перешедшее въ фильтратъ серебро осаждается соляною к., отфильтровывается, высушивается и взвѣшивается въ видѣ хлористаго серебра, отсюда уже вычисляютъ первоначальный хлоръ. Насколько этотъ методъ удовлетворяетъ требованіямъ точности, въ литературѣ не имѣется указаній.

Очень недавно формальдегидъ примѣненъ также для осажденія мѣди (Vanino. Formaldehyd). Фанино и Гребъ утверждаютъ, что осажденіе мѣди протекаетъ количественно. Выполненіе просто. Растворъ мѣдной соли нагрѣваютъ на водяной банѣ и послѣдовательно прибавляютъ формалинъ и растворъ ѣдкаго кали. При очень сильномъ реагированіи изъ жидкости тотчасъ осаждается металлъ въ губчатыхъ красныхъ массахъ. Потомъ нагрѣваютъ до тѣхъ поръ, пока жидкость вполнѣ не просвѣтлѣетъ, даютъ осадку отстояться, отсасываютъ его съ помощью фильтра Гуча, промываютъ водою, содержащею немного формальдегида и спирта, и высушиваютъ при 80—90° до постояннаго вѣса.

Взято было для анализа 0,1527 $CuSO^4$ 5 H^2O

» » » » 0,1527 » »

Найдено . . 0,1529 » »

» . . 0,1519 » »

При опредѣленіи содержанія мѣди въ сухой углемѣдной соли работу рекомендуется вести такъ, чтобы порошокъ соли былъ измельченъ въ тончайшую пыль; взвѣшенное количество соли нагрѣваютъ въ стаканѣ съ формалиномъ и концетрированнымъ растворомъ KOH, прибавляя послѣдній реактивъ послѣ формалина.

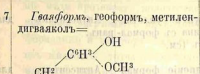
Въ анализѣ швейнфуртской зелени методъ не далъ согласныхъ результатовъ.

ПРИЛОЖЕНІЕ

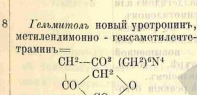
Химико-фармацевтическіе препараты.

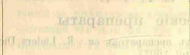
(Клиническую и медицинскую оцѣнку этихъ препаратовъ см. R. Lüders Die neueren Arzneimittel 1907).

№	Названіе и свойства.	Добываніе.	Примѣненіе.
1	*Алоин -формаль, формаль-алоинъ.*	Продуктъ уплотненія алоина съ формальдегидомъ (см. § 38).	Антисептикъ для ранъ.
2	*Амило-іодоформъ.*	Соединеніе формальдегида съ крахмаломъ и іодомъ.	Антисептикъ для ранъ.
3	*Амилоформъ*—бѣлый, мелкій безъ запаха порошокъ, нерастворимый въ водѣ. Очень постоянѣнъ: даже при 180° не разлагается; распадается въ соприкосновеніи съ живой клѣткой на свои составныя части; на этомъ и основано его употребленіе.	Продукты конденсаціи крахмала съ формалдегидомъ. *Добываніе:* крахмалъ съ формалдегидомъ или трюксиметиленомъ вступаетъ въ реакцію при обыкновенной или болѣе повышенной температурѣ, соотв. подъ давленіемъ. Послѣ реакціи отгоняютъ избытокъ формалдегида. Герм. пат. № 92259.	Какъ сухой антисептикъ для присыпки ранъ.
4	*Бромалинъ*, бромэтилформинъ, гексаметилентетраминъ-бромэтилъ $=(CH^2)^6\ N^4—C^2H^5Br$ представляетъ безцвѣтныя и почти безъ вкуса таблички, растворимыя въ водѣ и плавящіяся при 200° съ разложеніемъ; содержитъ 32,13% Br..	Получаютъ прямымъ дѣйствіемъ бромистаго этила на гексаметилентетраминъ.	Какъ замѣна бромистыхъ щелочныхъ металловъ при эпилепсіи.



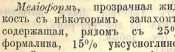
5	*Висмалъ.*	Висмутовая соль метилендигалловой кислоты (формалдегидъ галловой кислоты) см. полученіе послѣдней дальше 41.	При кишечныхъ заболѣваніяхъ.
6	*Вестозолъ*, желтоватая мазь на салѣ, содержащая 2 проц. формалдегида и нѣкоторое количество неорганич. окисловъ (окиси цинка, борной кислоты).	Смѣсь.	Какъ антисептическая мазь.
7	*Гваяформъ*, геоформъ, метилендигваяколъ= $CH^2\langle C^6H^3\langle{}^{OH}_{OCH^3}\rangle C^6H^3\langle{}^{OCH^3}_{OH}\rangle$, желтый порошокъ, безъ вкуса, слабо пахнущій, нерастворимый въ водѣ и эфирѣ; въ спиртѣ и щелочахъ—напротивъ.	Продуктъ конденсаціи гваякола съ CH^2O.	При туберкулезѣ, какъ замѣна гваякола; но труднѣе отщепляетъ гваяколъ, чѣмъ дуоталъ.
8	*Гельмитолъ* новый уротропинъ, метилендимонно - гексаметилентетраминъ= $CH^2—CO^2\ (CH^2)^6N^4$ $CO\langle{}^{CH^2}_{CO}\rangle O$ $CH^2—CO^2\ (CH^2)^6N^4$, бѣлые растворимые до 7% въ водѣ, нерастворимые въ спиртѣ кристаллы съ кисловатымъ вкусомъ.	Продуктъ соединенія гексаметилентетрамина съ метиленлимонной кислотою. Герм. пат. № 150949.	При болѣзняхъ мочевого пузыря, Cystitis и т. д.
9	*Гетралинъ*, діоксибензолъ-или резорцинъ - гексаметилентетраминъ= $C^6H^4\ (OH)^2\ (CH^2)^6\ N^4$ бѣлыя иглы, сладковатыя на вкусъ, см. 28, нерастворимыя въ водѣ.	Продуктъ конденсаціи резорцина съ гексаметилентетраминомъ	Средство при болѣзняхъ мочевого пузыря, Cystitis и т. д.

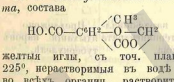




10	*Гипполъ*, метиленгиппуровая кислота= $(C^6H^5—CO—N—CH^2—COO)\langle CH^2\rangle$, безцвѣтные, призматическіе, безъ запаха и вкуса кристаллы, трудно растворимые въ водѣ, легко въ алкоголѣ, хлороформѣ, бензолѣ и уксусномъ эфирѣ.	Растворяютъ гиппуровую кислоту въ концентрир. сѣрной к. и прибавляютъ параформалдегидъ въ избыткѣ. Или нагрѣваютъ гиппуровую кислоту съ формалдегидомъ въ присутствіи конденсаціоннаго средства или въ его отсутствіе. Герм. пат. 148669.	Какъ мочевой антисептикъ: при болѣзняхъ мочевыхъ путей.
11	*Глутолъ*, глутоформъ, глутосерумъ (формалдегидъ-желатина).	Продуктъ конденсаціи формалдегида съ желатиной.	Какъ антисептикъ для ранъ.
12	*Глутосерумъ*, смѣсь равныхъ частей глутола съ Pulv. serosus.		Какъ антисептикъ для присыпки ранъ.
13	*Диборнеолформалъ.*	Продуктъ конденсаціи борнеола и формалдегида.	Какъ антисептикъ для ранъ.
14	*Диментолформалъ.*	Продуктъ конденсаціи ментола и формалдегида.	Какъ антисептикъ для ранъ.
15	*Декстроформъ.*	Продуктъ дѣйствія формалдегида на декстринъ (см. добыв. амилоформа).	Какъ антисептикъ для ранъ.
16	*Іодоформинъ*, гексаметилентетраминъ+іодоформъ, порошокъ, сначала почти бѣлый и безъ запаха. При лежаніи препаратъ желтѣетъ и пріобрѣтаетъ іодоформенный запахъ.	Получаютъ его при дѣйствіи спиртового раствора іодоформа на гексаметилентетраминъ.	Какъ антисептикъ для ранъ, въ качествѣ замѣны іодоформа.
	Іодтимоформъ, см. 43.	— —	— —
17	*Игазолъ*, порошокъ, интенсивно пахнущій іодоформомъ. Вмѣсто игазола предложено болѣе дешовое средство формазолъ.	Смѣсь параформалдегида, терпингидрата и іодоформа. Смѣсь формалдегида, малыхъ количествъ іодоформа, хлоралгидрата, терпина и ментола.	Предложено для вдыханія паровъ при туберкулезѣ.

18	*Индоформъ*, геноформъ, салицилово-метиленуксусный эфиръ, бѣлый порошокъ, плавящійся при 108—109°, кисло-вяжущаго вкуса; порошокъ, трудно растворимый въ водѣ, въ горячей легче.	При дѣйствіи формалдегида на ацетилсалициловую кислоту.	При ревматизмѣ, ломотахъ и невральгіи. Распадается въ кишечникѣ на свои компоненты.
19	*Ихтоформъ*, Thiohydrocarburum sulfonicum formaldehydum.	При обработкѣ ихтіолсульфокислоты формалдегиднымъ растворомъ на водяной банѣ; происшедшій осадокъ высушивается.	При желудочно-кишечныхъ катаррахъ и какъ антисептикъ при нѣкоторыхъ накожныхъ болѣзняхъ (въ составъ мази).
20	*Карболлизоформъ*, образуетъ желтоватую жидкость, подобную лизоформу и пахнетъ слабо карболовой кислотою.	Смѣсь изъ 2 ч. лизоформа и 1 ч. карболовой кислоты.	Какъ дезинфекціонное средство для рукъ.
21	*Креоформъ*, (ср. 31).	Продуктъ конденсаціи креозота съ формалдегидомъ.	
22	*Лизоформъ*, прозрачная жидкость, растворимая въ водѣ и алкоголѣ во всѣхъ отношеніяхъ.	Смѣсь формалдегида съ калiевымъ мыломъ. Герм. пат. № 141744.	Какъ дезинфекціонное средство для рукъ.
23	*Меліоформъ*, прозрачная жидкость съ нѣкоторымъ запахомъ, содержащая, рядомъ съ 25% формалина, 15% уксусноглиноземной соли, а также другія индифферентныя, гарантирующія стойкость раствора вещества. Съ кислой реакціей и уд. вѣс. 1,08.	Смѣсь.	Дезинкфекціонное средство.
24	*Метиленоксиувитиновая кислота*, состава $HO.CO—C^6H^2—O—CH^2$ (CH³, COO) желтыя иглы, съ точ. плави 225°, нерастворимыя въ водѣ и во всѣхъ органич. растворителяхъ. Щелочами легко распадается на свои компоненты.	Дѣйствіемъ формалдегида или его полимеровъ на окси-увитиновую кислоту.	Какъ мочевой антисептикъ при болѣзняхъ мочевого пузыря, Cystitis (расщепляетъ мочу въ организмѣ).
25	*Нафтоформинъ*.	Соединеніе нафтола, формалдегида и амміака.	Замѣна іодоформа.

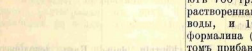




26	*Овопротогенъ*, (см. 28).	Продуктъ конденсаціи куринаго бѣлка съ формалдегидомъ.	Питательное вещество.
27	*Оксиметилфталимидъ*,	Нагрѣваніемъ фталимида съ формалдегидомъ.	Какъ антисептикъ для ранъ.
28	*Протогенъ*, метиленальбуминъ, желтый объемистый растворимый въ горячей водѣ порошокъ.	Продуктъ дѣйствія формалдегида на бѣлокъ.	Питательное вещество; употребляется для питательныхъ клистировъ.
29	*Протозалъ*, салицилово-глицерино-формаловый эфиръ $=CH^2—OOC—C^6H^4(OH)$ $CH—O$ $CH^2—O$ CH^2, маслянистая, безцвѣтная жидкость уд. в. 1,314 (при 15°), кипящая при 200° (подъ давленіемъ 12 мм.) съ незначительнымъ разложеніемъ. Протозалъ стоекъ и не разлагается такъ легко, какъ мезотанъ.	При пропусканіи сухого хлористаго водорода въ растворъ салициловой кислоты въ глицеринформалѣ. Герм. пат. 163518.	При ревматизмѣ.
30	*Паризолъ*, прозрачная какъ вода, смѣшивающаяся съ послѣдней жидкость.	При дѣйствіи формалдегида на нафтохиноны въ присутствіи мыла.	Какъ дезодораторъ и антисептикъ.
31	*Пневминъ*, (ср. 21), метиленъ-креозотъ, желтоватый, почти безъ запаха и вкуса порошокъ, нерастворимый въ водѣ, растворимый въ спиртѣ и эфирѣ.	Дѣйствіемъ формалдегида на креозотъ въ присутствіи соляной кислоты. Гем. нат. 120585.	При туберкулезѣ.
32	*Питтиленъ*, мелкій желтовато-коричневый порошокъ, почти безъ запаха, растворимый въ спиртѣ, ацетонѣ, коллодіѣ и щелочахъ.	Продуктъ дѣйствія формалдегида на древесный деготь. Герм. пат. 161939.	Примѣняется при экземахъ.
33	*Пульмоформъ* $CH^2<\begin{matrix}C^9H^3(OCH^3)(OH)\\C^6H^3(OCH^3)(OH)\end{matrix}$, желтоватый, безъ вкуса и почти запаха порошокъ, нерастворимый въ водѣ.	Дѣйствіемъ формалина на гваяколъ въ присутствіи концентрированной HCl или концентр. H^2SO^4.	При туберкулезѣ и кишечныхъ заболѣваніяхъ.



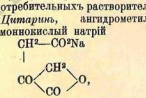
34	*Полиформинъ*, см. 9, гетралинъ.	Соединеніе резорцина, формальдегида и амміака.	Какъ замѣна іодоформа.
35	*Рексотанъ*, метилень-таннинмочевина, желтоватый, безъ вкуса и запаха порошокъ, нерастворимый въ водѣ, трудно въ спиртѣ и легко въ щелочныхъ солевыхъ растворителяхъ (содѣ, буры и т. д.).	Дѣйствіемъ формалина на молекул. количества таннина и карбамида или урета на при употребленіи конденсационнаго средства (солянной или сѣрной к.).	Антисептическое средство для кишечника.
		Герм. пат. 160273 / 164612 / 165980	
36	*Танноказеинъ*, Caseinum tannicum,—свѣтлосѣрый нерастворимый порошокъ.	Изъ таннина, казеина и формальдегида: 1 киложазеина растворяютъ въ 10 л. воды съ прибавленіемъ соды; потомъ прибавляютъ 700 гр. таннина, растореннаго въ 3 л. воды, и 100 куб. с. формалина (40%). Потомъ прибавляютъ еще соляной кислоты. Осадокъ отпрессовывается, высушивается и превращается въ порошокъ.	Какъ антисептическое средство для кишечника.
37	*Таннонинъ*, таннонъ, гексаметилентетраминъ-таннинъ $(CH_2)^6N_4(C^{14}H^{10}O^9)^2$, коричневый безъ запаха и вкуса порошокъ, нерастворимый въ водѣ, слабыхъ кислотахъ, винномъ спиртѣ, эфирѣ, но растворимый въ разбавленныхъ щелочахъ.	Получается дѣйствіемъ гексаметилентетрамина на таннинъ. Онъ состоитъ изъ 87 проц. таннина и 13 проц. уротропина. Герм. пат. № 95186.	Какъ антисептическое средство при кишечныхъ заболѣваніяхъ.
38	*Таннобромінъ*, свѣтлокоричневый въ спиртовыхъ и щелочныхъ жидкостяхъ растворимый порошокъ.	Дѣйствіемъ формальдегида на дибромтаннинъ. Герм. пат. 125305.	Въ составѣ мазей: соединяетъ успокаивающее зудъ хѣйствіе съ вяжущимъ и ассептическимъ бромокола.
39	*Таннофоръмъ*, $CH^2(C^{14}H^9O^9)^2$, метилендитаннинъ, бѣловато-красноватый, безъ запаха и вкуса,	Добываніе: водный растворъ таннина смѣшиваютъ съ формали-	Внутреннее средство: при кишечныхъ заболѣваніяхъ.

	нерастворимый въ водѣ порошокъ; растворимый въ амміакѣ, алкоголѣ и содовомъ растворѣ и разлагающійся при 230°.	номъ (30%) и прибавляютъ потомъ солянои кислоты, пока еще происходитъ осадокъ. Послѣдній высушивается послѣ промыванія, при низкой температурѣ. Герм. п. №№ 88082 и 88811.	Наружное: противъ ложного нота.
40	*Таннованіоформъ*.	Соединеніе таннина, гваякола и формальдегида.	Противъ туберкулеза и какъ кишечный антисептикъ.
41	*Таннокреозоформъ*.	Соединеніе таннина, крезота и формальдегида.	То же самое.
42	*Тимолоформъ*.	Соединеніе тимола и формальдегида.	Какъ замѣна іодоформа.
43	*Іодтимолоформъ*, порошокъ аморфно-кристаллическаго вида.	Соединеніе тимола и формальдегида подвергается іодированію, см. § 18 этой книги.	Для пропитыванія перевязочныхъ лентъ и матеріаловъ.
44	*Салиформинъ*, салициловый гексаметилентетраминъ, салициловый уротропинъ:  бѣлый кристаллическій порошокъ, легко растворимый въ водѣ и спиртѣ.	Изъ салициловой кислоты и гексаметилентетрамина.	При ревматизмѣ, ломотахъ и бактеріальныхъ заболѣваніяхъ мочевыхъ путей.
45	*Септоформъ*, желтоватая, не пахучая, почти безъ запаха жидкость, дающая съ водою пѣну.	Продуктъ конденсаціи формальдегида съ болѣе высшими фенолами, растворимый въ спиртовомъ каліево-олеиновомъ мылѣ и парфюмируемый мелиссовымъ и геранієвымъ маслами.	Какъ антисептикъ и дезинфекціонное средство для инструментовъ и рукъ.
46	*Салибромъ*, (тетрабромметилендіантипирилъ).	Бромированіе формопирина сравн. 51.	Какъ замѣна іодоформа.
47	*Уротропинъ*, гексаметилентраминъ $(CH_2)^6N^4$, соединеніе формальдегида съ амміакомъ; безцвѣтные легко въ водѣ, мало	Добываніе см. § 21.	При болѣзняхъ мочевого пузыря, Cystitis, Pyelitis и т. д.

	въ спиртѣ растворимые кристаллы, реагирующіе щелочнымъ образомъ, съ сладковатымъ, а затѣмъ нѣсколько горькимъ вкусомъ.		
48	*Урогозанъ*, комбинація гонозана (кавасантала) съ гексаметилентетраминомъ.		При остромъ катаррѣ мочевого пузыря съ осложненіемъ гонорреею и при всѣхъ бактеріальныхъ заболѣваніяхъ мочевыхъ путей.
49	*Финиформъ*, легкій сѣроватый порошокъ, нерастворимый въ водѣ, хлороформѣ и бензолѣ, растворимый въ спиртѣ, ацетонѣ и щелочныхъ растворахъ.	Продуктъ присоединенія формалдегида къ оксибензиловому спирту въ полимерной формѣ.	Какъ антисептикъ для присыпки ранъ.
50	*Формалдегидъ-таннинъ-альбуминатъ.*	Продуктъ конденсаціи таннина, бѣлка и формалдегида.	Кишечное антисептическое средство.
51	*Формопиринъ*, — метилендіантипиринъ.	Дѣйствуютъ 2 мол. антипирина на 1 мол. формалдегида (§ 38).	
52	*Формалдегидъ—каліевый бисульфитъ.*	Конденсація $KHSO^3$ съ формалдегидомъ.	Антисептикъ.
53	*Формалдегидъ—казеинъ.*	Дѣйствіемъ формалдегида на казеинъ.	Для присыпки ранъ.
54	*Формаминтъ*,—бѣлыя таблички.	Препаратъ, содержащій 0,1 гр. формалдегида въ соединеніи съ молочнымъ сахаромъ.	При горловыхъ заболѣваніяхъ (Angina catharrhalis, stomatitis.
55	*Форманъ*, хлорметилментоловый эфиръ$=C^{10}H^{19}OCH^2Cl$.	Получается дѣйствіемъ газообразной HCl на ментолъ и формалдегидъ.	Антисептикъ при катарральномъ пораженіи дыхательныхъ путей, средство противъ насморка.
56	*Формицинъ*, формалдегидацетамидъ $CH^3—C\begin{cases}NH\\OCH^2(OH)\end{cases}$, сиропообразная, слабо желтоватая жидкость, уд. в. 1,13—1,15, со слабымъ запахомъ, горькая на вкусъ, смѣшивающаяся съ водою, спиртомъ и хлороформомъ	Добывается изъ ацетамида и формалдегида по пат. 164610,	Сильный антисептикъ. Формицинъ оказался превосходной замѣной іодоформглицерина при инъекціяхъ въ суставы, мягкія части, абцессы.



	во всѣхъ отношеніяхъ. Отщепляетъ CH^2O мало-по-малу. Разложеніе начинается при 37° и усиливается съ температурой.		
57	*Фортоинъ*, метилендикотоинъ$=CH^2(C^{14}H^{11}O^4)^2$, желтое безъ всякаго вкуса вещество, въ видѣ желтаго порошка или въ формѣ желтыхъ кристалловъ съ т. пл. 211—213°. Въ водѣ фортоинъ нерастворимъ, трудно растворимъ въ спиртѣ и эфирѣ; легко въ щелочахъ, хлороформѣ и т. д.	Дѣйствіемъ формалдегида на котоинъ, Герм. пат. 104362 (ср. § 38).	Какъ антидіарроикъ при остромъ и хроническомъ желудочно-кишечномъ катаррѣ.
58	*Хинотропинъ*, хинокислый уротропинъ, образуетъ легко растворимый въ водѣ порошокъ. Растворъ на вкусъ пріятно-кисловатый.	Добывается соединеніемъ молекулярныхъ количествъ уротропина и хинной кислоты въ растворахъ и упариваніемъ жидкости. Герм. пат. 127746.	Противъ ломоты, ревматизма.
59	*Хиноформъ*, составъ-одинаковъ съ хинотропиномъ.		
60	*Хризоформъ*, дибромдііодгексаметилентетраминъ $C^6H^8I^2Br^2N^4$, желтый порошокъ, отличающійся слабымъ, но замѣтнымъ запахомъ іода, нерастворимый въ водѣ и употребительныхъ растворителяхъ		Вмѣсто іодоформа.
61	*Цитаринъ*, ангидрометиленъ лимоннокислый натрій $CH^2—CO^2Na$ / $CO<\begin{matrix}CH^2\\CO\end{matrix}>O$, / $CH^2—CO^2Na$ бѣлый порошокъ со слабымъ солевымъ вкусомъ, легко растворимый въ водѣ.	Добываніе § 15, Герм. пат. 129255.	Противъ ломоты, ревматизма.
62	*Эвгуформъ*, мелкій, слабо пахнущій бѣловатый порошокъ.	Ацетилированныйметиленгваяколъ приконденсаціигваяколаиформалдегида при помощи HCl.	Какъ присыпка для ранъ и въ качествѣ мази.
63	*Эмпироформъ*, слабо пахнущій мелкій порошокъ, не растворимый въ водѣ, растворимый въ обычныхъ растворителяхъ и въ ѣдкихъ щелочахъ.	Продуктъ конденсаціи древеснаго дегтя и формалдегида (§ 41).	Противъ экземы и псоріазиса.



ЧАСТЬ 2-я.

НБ КНМУ

О превращеніи метиловаго спирта въ формальдегидъ и добываніе формалина *).

Статья 1-я.

Съ цѣлью поднятія отечественнаго винокуренія и поддержанія сельскихъ хозяевъ нѣсколько лѣтъ тому назадъ министерство финансовъ разрѣшило продажу денатурированнаго спирта по пониженной цѣнѣ. Такая мѣра правительства неблагопріятно отозвалась на сухой перегонкѣ дерева (лиственныхъ породъ), практикующейся для добыванія древеснаго порошка (нечистой уксусонокальціевой соли) и древеснаго спирта, а именно: денатурированный спиртъ вытѣснилъ изъ продажи на внутреннемъ рынкѣ страны древесный спиртъ. Главными покупателями послѣдняго, диктующими свои условія, являются въ настоящее время заграничные экспортеры, требующіе отъ заводчиковъ спиртъ достаточно высокихъ качествъ (съ наименьшимъ содержаніемъ ацетона и другихъ кетоновъ, смолы). По случаю сокращенія спроса на древесный спиртъ на внутреннемъ рынкѣ, поплатились прежде всего мелкіе промышленники и крестьяне-кустари, которые занимаются въ сѣверныхъ лѣсныхъ губерніяхъ Россіи сухой перегонкой дерева для полученія вышеупомянутыхъ продуктовъ. Вслѣдствіе несовершенства аппаратовъ для перегонки дерева и спирта, въ виду недостатка средствъ, древесный порошокъ, добываемый на кустарныхъ заводахъ,—очень низкаго качества и цѣнится на рынкѣ очень дешево. Нѣкоторой преміей при производствѣ является древесный спиртъ не 90—95° (по Тр.), а 25—40°, который кустари отгоняютъ на своихъ примитивныхъ, съ тарелками Писторіуса, аппаратахъ. Спиртъ такой крѣпости раньше съ охотой покупался у кустарей болѣе крупными химическими заводчиками, которые на своихъ заводахъ производили очистку (ректификацію) древеснаго спирта. Въ настоящее время по вышеупомянутымъ причинамъ спросъ какъ на самый спиртъ, такъ и на полуфабрикатъ значительно сократился. Даже у крупныхъ заводчиковъ скапливаются громадныя партіи спирта, цѣны на который спустились до 6 руб. за пудъ. Естественно возникаетъ вопросъ, куда дѣвать нашъ древесный спиртъ. Заграницей, въ Германіи и Франціи, чистый метиловый спиртъ употребляется для приготовленія анилиновыхъ красокъ (метилированіе дифенил- и трифенилметановыхъ основаній)—и перерабатывается въ формальдегидъ; послѣдній въ водныхъ растворахъ въ настоящее время

*) Ж. Р. Х. О., 39,6(1907),855. Помѣщаю статьи въ той послѣдовательности, въ какой онѣ появились въ печати.

находить громадное примѣненіе въ красочной ситценабивной техникѣ, а также въ твердомъ видѣ въ санитаріи (для дезинфекціи). Въ Россіи же о такой переработкѣ ничего не слышно *).

Для изученія превращенія метиловаго спирта въ формальдегидъ я предпринялъ рядъ опытовъ, которые должны были дать мнѣ разъясненіе по интересующему меня вопросу и выяснить: 1) наилучшія контактныя вещества при такомъ превращеніи; 2) высшіе выходы въ формѣ CH^2O; 3) наиблагопріятныя условія превращенія и 4) на основаніи полученныхъ данныхъ спроэктировать такой приборъ, который лучше всего удовлетворялъ бы 2 и 3 заданіямъ.

Дѣло въ томъ, что имѣющаяся литература (даже иностранная) по этому вопросу ограничивается общими мѣстами и краткими описаніями.

Въ учебникахъ органической химіи и спеціальныхъ книгахъ по вопросу превращенія метиловаго алкоголя въ формальдегидъ установился такой взглядъ: формальдегидъ получается окисленіемъ метиловаго алкоголя. Для этой цѣли надъ раскаленной мѣдной или платиновой спиралью пропускаютъ смѣсь воздуха и паровъ метиловаго алкоголя. Отъ этого спираль раскаливается и остается таковой даже по удаленіи пламени, если токъ газа проходитъ съ достаточною скоростью чрезъ стеклянную трубку, въ которой помѣщается спираль. Образовавшійся формальдегидъ поглощается водою, въ которой онъ легко растворимъ. (Големаннъ. Учебн. органической химіи. Lassar-Cohn. Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien).

Реакцію окисленія можно изобразить такъ:

$$CH^3OH + O = CH^2O + H^2O$$

Когда я приступилъ къ работѣ, то держался такого же взгляда на это превращеніе; но мои первые опыты уже въ значительной степени измѣнили его и показали всю сложность процесса.

§ 56. I. Опыты при нагрѣваніи во все время процесса

1. Прилагаемый схематическій чертежъ (рис.) даетъ понятіе объ принятомъ мною расположеніи приборовъ для изучаемаго превращенія.

Электромоторъ (*M*) приводитъ въ движеніе одноходовую воздуходувку (*B*). Изъ воздуходувки воздухъ поступаетъ въ воздушный колпакъ

*) Изъ достовѣрныхъ источниковъ теперь я узналъ, что нѣмецкая фирма бывш. Шеринъ недавно открыла формалиновый заводъ близъ г. Орши.

(*BK*) для того, чтобы струя воздуха шла безпрерывно, а не толчками, а затѣмъ въ газовые часы (*Г.Ч*). Изъ послѣднихъ воздухъ проходитъ чрезъ мѣдный змѣевикъ, который помѣщенъ въ нагрѣтую до 100° водяную баню; выйдя изъ него, онъ пропускается чрезъ метиловый спиртъ различной процентности, нагрѣваемый въ коническомъ стеклянномъ колбѣ (*К.С*). Насыщенный парами спирта, воздухъ поступаетъ въ дефлегматоръ, въ которомъ положена стеклянная вата; температура паровъ спирта и воздуха при выходѣ изъ дефлегматора отчитывается при помощи термометра (*Т'*). Изъ дефлегматора пары идутъ по стеклянной трубкѣ въ первую широкую мѣдную трубу (діам. 51 мм., длина 410 мм.) (*Тр. I*). Эта мѣдная труба, служащая отчасти для предварительнаго подогрѣванія паровъ спирта и воздуха, прогрѣвалась одной или нѣсколькими бунзеновскими горѣлками. Температура паровъ и газовъ, выходящихъ изъ 1-ой трубы, отмѣчалась термометромъ (*Т'*). Въ этой же трубѣ въ срединѣ помѣщенъ былъ слой контактнаго вещества (мѣдныхъ стружекъ; асбеста, пропитаннаго низшими ванадіевыми окислами, см. по опыту) въ 5 сант. длиною. Затѣмъ газы и пары вступаютъ въ небольшой змѣевиковый мѣдный подогрѣватель (*3*), прогрѣваемый 1 или 2 бунзен. горѣлками до начала темнокраснаго каленія. Этотъ змѣевиковый подогрѣватель, при внѣш. діам. оборота 64 мм., состоялъ изъ 10 оборотовъ на протяж. 87 мм.

Пройдя подогрѣватель, газы и пары входятъ во вторую желѣзную трубу (*Тр. II*), діам. 57 мм., длин. 610 мм., помѣщенную въ криптоловой печи, прогрѣваемой электрическимъ токомъ, пропускаемымъ чрезъ криптолъ. Сила тока регулируется по амперметру (*А*) съ помощью криптолового реостата (*К.Р*). Криптолъ трудно проводитъ электричество и при прохожденіи тока нагрѣвается. Температура криптоловой печи отмѣчается термометромъ (*Т''*). Для изолированія желѣзной трубы отъ криптола, я обертывалъ ее тонкимъ листомъ асбеста и затѣмъ азбестовымъ шнуромъ въ одинъ оборотъ. Въ срединѣ желѣзной трубы помѣщалось контактное вещество, слоемъ 10 сант., между двумя мѣдными сѣтками. Слой наложенъ былъ во весь просвѣтъ трубы. (Контактныя вещества—мѣдныя стружки; асбестъ, пропитанный ванадіевыми низшими окислами; кокесъ съ возстановленной мѣдью въ порахъ и т. д.). Но чтобы достичь лучшаго прогрѣванія вступающихъ въ желѣзную трубу паровъ и газовъ, я въ большинствѣ своихъ опытовъ вводилъ послѣдніе не прямо въ желѣзную трубу, а пропускалъ ихъ предварительно чрезъ мѣдный змѣевикъ, устроенный въ самой трубкѣ внутри,

такъ что газы и пары, по выходѣ изъ вышеупомянутаго змѣевиковаго прогрѣвателя, поступаютъ во внутренній змѣевикъ (см. черт.), проходятъ его во всю длину трубы, затѣмъ возвращаются обратно къ передней части послѣдней и уже тогда открыто выходятъ въ желѣзную трубу, проходятъ вдоль ея, соприкасаясь съ контактнымъ веществомъ (на прот. 10 сант.), и выходятъ въ холодильникъ. Такимъ образомъ, внутренній мѣдный змѣевикъ играетъ роль и подогрѣвателя, и контактнаго вещества. Температура паровъ и газовъ, выходящихъ изъ второй трубы, измѣряется термометромъ (T^{o}). Для охлажденія газовъ и паровъ служитъ змѣевиковый оловянный холодильникъ (*Хол.*). Пройдя его, парообразные продукты ($H^{2}O$ и $CH^{3}OH$) съ большею частью формальдегида, растворимаго въ водѣ и спиртѣ, успѣваютъ сгуститься въ жидкость, которая собирается въ двухъ порожнихъ собирателяхъ (*Соб.*). Обыкновенно вся жидкость собирается въ первомъ собирателѣ, во второмъ же скопляются только капли жидкости; несгустившіеся газообразные и парообразные продукты, содержащіе еще $CH^{2}O$, пропускаются чрезъ вдувъ въ трехъ водяныхъ собирателяхъ (*Вод. соб.*); вода служитъ для поглощенія $CH^{2}O$ и $CH^{3}OH$. Изъ 2-го водянаго собирателя при помощи средней трубки (см. черт.) неудержаемые водою газы отводятся въ аспираторъ. Вышеупомянутая воздуходувка, нагнетающая воздухъ при указанномъ на чертежѣ расположеніи трубокъ, можетъ въ случаѣ перестановокъ послѣднихъ не нагнетать, а выкачивать (разрѣжать) газы и пары изъ аппарата, воздухъ же, требуемый для реакціи, подается изъ окружающей атмосферы и предварительно проходитъ чрезъ газовые часы; для этого трубку, соединяющую воздушный колпакъ съ газовыми часами, разъединяютъ и соединяютъ колпакъ съ послѣдней стеклянной трубкой 3-го водянаго собирателя каучуковую трубку, соединяющую воздуходувку съ колпакомъ, разъединяютъ и конецъ ея надѣваютъ на одинъ изъ нижнихъ кранова воздуходувки, завернувши второй кранъ (см. черт). Свободные концы среднихъ предохранительныхъ трубокъ въ трехъ водяныхъ собирателяхъ запираютъ зажимами; аспираторъ, насасывающій газы для анализа, устанавливаютъ въ концѣ системы и сообщаютъ съ воздуходувкой, выкидывающей воздухъ въ наружную атмосферу.

Отчитываніе пропускаемаго воздуха, прежде чѣмъ онъ вступитъ въ колбу со спиртомъ, производилось такъ: отмѣчалось, въ какое число минутъ и секундъ сдѣлаетъ стрѣлка полный оборотъ (=3 литр.) по циферблату газовыхъ часовъ.

Такъ какъ отъ скорости пропускаемаго воздуха чрезъ спиртъ и контактное вещество зависитъ концентрація смѣси газовъ и паровъ относительно спирта и успѣшное дѣйствіе контакта, то мною были установлены предварительные опыты для полученія наилучшихъ результатовъ: наилучшіе результаты получаются, если мы будемъ просасывать чрезъ подогрѣтый до извѣстной температуры спиртъ струю воздуха отъ *2,33* до *2,66* литр. (въ среднемъ *2,5*) въ 1 минуту. Эти результаты я получилъ при принятой мною системѣ аппарата.

Въ нѣкоторыхъ опытахъ, когда мнѣ желательно было вводить въ реакцію спиртъ произвольной процентности, я сдѣлалъ при моей системѣ особое приспособленіе, которое позволяло мнѣ прилвать спиртъ по каплямъ въ нагрѣтую мѣдную трубу діам. 51 мм. и длин. 410 мм., установленную вмѣсто обычной конич. колбы со спиртомъ. Въ этихъ случаяхъ воздухъ не нагнетался воздуходувкой, а просасывался; для чего я производилъ вышеупомянутую перестановку соединеній воздуходувки съ колпакомъ, а послѣдняго съ вояными собирателями.

Прежде чѣмъ приступить къ работѣ, я постарался выяснить себѣ, какое количество литровъ воздуха надо пропустить чрезъ подогрѣваемый спиртъ разной процентности, чтобы окислить 100 грам. паровъ такого спирта при условіи: поступающій въ аппаратъ воздухъ имѣетъ температуру t^{o}, находится подъ атмосф. давленіемъ B и насыщенъ влажностью. Пары же спирта содержатъ 100% $CH^{3}OH$, 95% и т. д.

Для окисленія граммол.=32,04 гр. $CH^{3}OH$ требуется грамматомъ= 16 гр.=11,2 л. кислорода при 0° и 760 мм. баром. давленія.

11,2 л. кислорода соотвѣтст. $\frac{11,2 \cdot 110}{21}$=53,333 л. воздуха.

Отсюда $x = \frac{53,333 \cdot 100}{32,04}$=169,5 для 100%-наго $CH^{3}OH$.

" $x^{1} = \frac{53,333 \cdot 95}{32,04}$=158,12 " 95% " "

при 0° и 760 мм. баром. давл.

По условію задачи воздухъ долженъ быть при t^{o} и при баром. давленіи B и, кромѣ того, насыщенъ парами воды. Тогда (при упругости паровъ воды f при темп. t^{o}):

$V^{t^{o}} = \frac{x \cdot 760 \cdot (273+t)}{B \quad (B-f) \cdot 273}$ для 100% паровъ спирта.

$V^{t^{o}} = \frac{x^{1} \cdot 760 \cdot (273+t)}{B \quad (B-f) \cdot 273}$ для 95% " "

Напр., теоретическое количество воздуха, насыщеннаго влажностью при 17° и при 740 мм. баром. давл., для 95% метилового спирта = 175,93 л. Отсюда 1 литръ такого воздуха долженъ уносить 100 : 175,93 = 0,5684 гр. 95% паровъ спирта = 0,55 гр. CH^3OH.

Въ среднемъ 1 литръ воздуха долженъ уносить около 0,5 гр. CH^3OH, и тогда кислорода воздуха вполнѣ будетъ достаточно для окисленія CH^3OH въ CH^2O.

Такъ какъ желательная скорость воздуха, найденная мною, въ среднемъ равняется 2,5 л. въ минуту, то количество = 2,5×0,5 гр. CH^3OH въ теченіе каждой минуты должно содержаться въ пропускаемомъ воздухѣ. Если пропускать воздухъ чрезъ подогрѣваемый спиртъ, то такого теоретич. содержанія очень трудно добиться; поэтому приходится довольствоваться приблизительными концентраціями. Произведенные мною опыты меня убѣдили, что повышеніе нормальной концентраціи до полуторнаго (и даже двойного) размѣра не отражается неблагопріятно на результатахъ изучаемой реакціи.

Подсчетъ результатовъ.

Предъ всякимъ опытомъ мною измѣрялся уд. вѣсъ метиловаго спирта, по уд. в. я находилъ въ таблицахъ (Dittmar-Fawsitt) процентное содержаніе его; затѣмъ спиртъ помѣщался въ конич. колбу съ дефлегматоромъ и вмѣстѣ съ нимъ взвѣшивался. По окончаніи опыта, продолжавшагося—самое меньшее—1 ч., я снова взвѣшивалъ колбу съ оставшимся спиртомъ: измѣрялъ его количество въ куб. сант. и опредѣлялъ уд. вѣсъ его; по разности въ вѣсѣ я судилъ о количествѣ израсходованнаго спирта; опредѣливъ процентное содержаніе по уд. вѣсу оставшагося спирта и зная процент. содержаніе первоначальнаго, а также количества обоихъ, я могъ судить о процентномъ содержаніи отогнаннаго спирта. О количествѣ получившагося при реакціи формалина я судилъ по прибыли въ вѣсѣ въ двухъ первыхъ собирателяхъ. Содержаніе CH^2O въ растворѣ я опредѣлялъ на основаніи анализа, производимаго мною по способу Ромейна (методъ іодированія). Затѣмъ мною опредѣлялось отдѣльно содержаніе CH^2O въ трехъ водяныхъ собирателяхъ. О количествѣ потери CH^3OH въ видѣ CO и CO^2, образующихся при реакціи, я судилъ на основаніи анализа той газовой смѣси, которая изъ конца системы набиралась въ аспираторъ. Набирать въ послѣдній газы я начиналъ спустя 5–10 мин. послѣ начала опыта: этимъ самымъ я давалъ возможность удалиться

изъ аппарата съ трубками и трубами тому воздуху, который находится въ системѣ предъ началомъ опыта.

Противъ точности взвѣшиваній громоздкой конич. колбы съ спиртомъ до начала опыта и послѣ него можно кое-что возразить, но для техническихъ цѣлей можно считать принятый мною способъ вполнѣ удовлетворительнымъ. Возможно возразить также относительно измѣренія уд. вѣса спирта послѣ опыта, такъ какъ воздухъ, проходя чрезъ газовые часы, насыщается въ достаточной степени парами воды, которая, при прохожденіи воздуха чрезъ спиртъ, въ большемъ количествѣ задерживается послѣднимъ и такимъ образомъ измѣняетъ уд. вѣсъ, а также процентность оставшагося въ колбѣ спирта, слѣдов. въ результатѣ вычисленій получается нѣкоторая погрѣшность; но снова повторяю: для техническихъ цѣлей эта погрѣшность не имѣетъ существеннаго значенія, такъ какъ она понижаетъ на 0,5—1% окончательные результаты вычисленія констант, а не поднимаетъ, и общая картина процесса отъ этого не измѣняется. При прохожденіи чрезъ 3 водяные собиратели смѣсь газовъ въ достаточной степени освобождается отъ содержащагося въ ней формальдегида, но всетаки не вполнѣ, такъ какъ обонятельнымъ чувствованіемъ присутствіе слѣдовъ CH^2O въ уходящихъ изъ системы газахъ, но по нѣкоторымъ опытнымъ даннымъ такая потеря не можетъ превышать 0,02 количества того формальдегида, которое поглощается водою въ трехъ послѣднихъ водяныхъ собирателяхъ. Да и въ техникѣ такими потерями приходится пренебрегать!

Результаты газоваго анализа и выводы.

Производя анализъ газовъ, собираемыхъ мною въ аспираторъ по выходѣ ихъ изъ 2-го водянаго собирателя, я констатировалъ въ нихъ всегда присутствіе углекислоты, иногда окиси углерода и въ нѣкоторыхъ случаяхъ кислорода. Такъ какъ окисленіе метиловаго спирта кислородомъ воздуха въ CH^2O въ присутствіи контактныхъ веществъ я представлялъ себѣ по схемѣ: $CH^3OH + O = H^2CO + H^2O$, то находящіеся CO^2 и CO я объяснялъ себѣ дальнѣйшей стадіей окисленіе CH^2O:

$$H^2CO + O = HCOOH$$
$$HCOOH + O = H^2O + CO^2$$

Но муравьиная кислота могла распадаться и на CO и H^2O. Таково было мое первоначальное объясненіе.

На основаніи такого допущенія, я былъ въ правѣ ожидать, что 1 объему CO^2 должно соотвѣтствовать $1\frac{1}{2}$ об. кислорода и 1 об. CO —1 об. кислорода:

1 об. $CH^2OH \rightarrow$ 1 об. $CH^2O + 1\frac{1}{2}$ об. O

1 „ „ $\rightarrow$ 1 „ CO $\rightarrow$ 1 „ „

По окончаніи всякаго газоваго анализа, учитывая по только что приведенной схемѣ израсходованный на окисленіе кислородъ, затѣмъ складывая его объемъ съ тѣмъ объемомъ кислорода, который обнаруживался въ нѣкоторыхъ случаяхъ при анализѣ (т. е. съ объемомъ непрореагировавшаго кислорода) и вычитая полученную сумму изъ 21 об. O, содержащихся въ воздухѣ, я получилъ разность, которая по моему предположенію должна приходиться на кислородъ, израсходованный на окисленіе CH^2OH въ CH^2O. Но оказывается, что вычисленная мною такъ разность въ рѣдкихъ случаяхъ совпадаетъ съ количествомъ кислорода, соотвѣтствующимъ дѣйствительному содержанію CH^2O; за немногими исключеніями, этого количества O, вычисленнаго на основаніи анализовъ и по предположенію идущаго на окисленіе CH^2OH въ CH^2O, — не хватаетъ до теоретическаго; въ нѣкоторыхъ случаяхъ разница получалась малая; сначала я было приписывалъ ее неточности анализа; но во многихъ случаяхъ разница оказывалась очень большая, слѣдов. неточности по взятію газовой пробы приписывать ее нельзя было. Затѣмъ отсутствіе HCO^2H въ полученныхъ растворахъ формалегида и вообще крайне малая ихъ кислотность (зависящая всецѣло отъ растворенной CO^2) также указывали мнѣ на невѣрность принятой мною схемы окисленія: такъ какъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ газовая смѣсь содержала CO, то возможно было разсчитывать, что при какомъ нибудь опытѣ въ формалинѣ должна была бы оказаться муравьиная кислота; но ея никогда не находилось.

Наконецъ, производя анализъ тѣхъ газовъ, которые оставались въ измѣрительной бюреткѣ послѣ поглощенія изъ газовой смѣси CO^2, O и CO соотвѣтственными реактивами, я открылъ въ остаткѣ водородъ во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, когда мною наблюдалась разность между количествами кислорода, вычисленнаго по CH^2O и найденнаго на основаніи анализа газовой смѣси. Такимъ образомъ, мои первоначальные взгляды на реакцію превращенія CH^2OH въ CH^2O какъ на простое окисленіе,—должны были расшириться. Судя по аналогіи съ другими

спиртами (см. Ж. Р. Х. О-ва 40 1908, ст.: Контактное окисленіе этиловаго, пропиловаго и т. д. спиртовъ), контактное окисленіе $CH^2(OH)$ распадается на нѣсколько стадій:

1) первоначальное окисленіе:

$$2CH^2(OH) + O^2 = 2CH^2O + 2H^2O$$

2) частичное распаденіе

$$CH^2O = CO + H^2$$

3) окисленіе продуктовъ распада

$$CO + O = CO^2$$

$$H^2 + O = H^2O.$$

На основаніи первоначальныхъ опытовъ, я прихожу къ такому выводу: контактное окисленіе по упомянутой схемѣ въ присутствіи контактныхъ веществъ (снѣже возстановленной мѣди, асбеста, пропитаннаго низшими валентными окислами) начинается раньше 300°. При принятой системѣ аппаратовъ, въ указанныхъ условіяхъ опыта высшее предѣльное количество окислившагося спирта можетъ достигать до 60% Реакція—сопровождающаяся выдѣленіемъ теплоты и въ условіяхъ опыта необратимая. При температурахъ, близкихъ къ окисленію метилового спирта, происходитъ также разложеніе CH^2O на CO и H^2.

Судя по даннымъ нѣкоторыхъ опытовъ, можно заключить, что до половины формалегида можетъ распасться на CO и H^2. Реакція эта въ условіяхъ опыта необратима и на основаніи термохимическихъ данныхъ должна сопровождаться выдѣленіемъ нѣкотораго количества теплоты, что вытекаетъ изъ слѣдующихъ термохимическихъ данныхъ:

$$CH^2O \quad = \quad CO + H^2$$

$$25{,}4 \text{ бол. кал.} \quad 29{,}4 \text{ бол. кал.}$$

Разность въ положительную сторону=4 бол. кал.

Протекающее одновременно съ разложеніемъ окисленіе $H^2 + O = H^2O$ и $CO + O = CO^2$—поднимаетъ температуру контактныхъ веществъ и тѣмъ способствуетъ дальнѣйшему разложенію формалегида. Болѣе продолжительное соприкосновеніе съ нагрѣтыми контактными веществами или болѣе медленное прохожденіе газовъ усиливаетъ разложеніе CH^2O на CO и H^2. Остающійся неокисленный водородъ можно объяснить или тѣмъ, что реакція окисленія кислорода въ воду протекаетъ медленнѣе окисленія окиси углерода въ углекислоту, или тѣмъ, что разложеніе CH^2O на CO и H^2 протекаетъ безпрерывно отъ начала со-

прикосновеніи съ контактами до конца. Но первое допущеніе противорѣчитъ нѣкоторымъ опытнымъ даннымъ, въ случаѣ же второго остается непонятнымъ, почему процессъ разложенія ограничивается нѣкоторымъ предѣломъ: какъ бы ни былъ великъ слой контакта по длинѣ, полнаго разложенія CH^3O на CO и H^2 не происходило, что надо приписать скорости прохожденія газовой смѣси чрезъ контактный слой.

Перечисляя CH^3O, CO^2 и CO на CH^3OH и относя это количество къ израсходованному спирту, получаемъ константу первоначальнаго разложенія K_1. Перечисляя CH^3O на CH^3OH, получаемъ вторую константу K_2 (характеризующую выходъ въ видѣ CH^3O); разность $K_1 - K_2$ даетъ намъ третью величину, константу K_3 разложенія CH^3O на CO и H^2 (потеря въ продуктахъ). Въ опытахъ, производимыхъ мною съ нагрѣваніемъ во все время процесса, величина K_1 не зависитъ отъ процентнаго состава спирта (за исключеніемъ нѣкоторыхъ опытахъ 100%-наго CH^3OH), а зависитъ лишь отъ природы контактнаго вещества, достаточной температуры послѣдняго, длины слоя контакта и скорости прохожденія смѣси паровъ CH^3OH и воздуха; концентрація, т. е. количество паровъ спирта въ граммахъ на 1 литръ пропускаемаго воздуха,—играетъ также большую роль, но увеличивать ее слишкомъ много нельзя: приходится держаться въ извѣстныхъ предѣлахъ, а именно: нѣсколько больше теоретической величины (см. вычисленія), но не переходя за удвоенное ея количество. Константа K_3 зависитъ отъ природы контактныхъ веществъ, температуры ихъ и длины слоя контакта. Скорость прохожденія смѣси газовъ и паровъ также играетъ роль. Для каждаго контактнаго вещества есть максимальная величина K_1; такъ для мѣди (въ видѣ стружекъ и порошка, распредѣленнаго на шамотныхъ битыхъ кирпичикахъ) я нашелъ $K_1 = 0,6$; въ большинствѣ случаевъ для мѣди эта константа меньше 0,6. Между величинами K_2 и K_3 наблюдается такая зависимость отъ K_1: во всѣхъ опытахъ, когда K_1 больше 0,5 и когда концентрація спиртовыхъ паровъ выше нормальной (т. е. $>0,5$), константа K_3 или равна, или больше удвоенной величины K_3 (т. е. $K_2 > 2K_3$); исключеніе составляетъ тотъ случай, когда пары спирта 100%-ные (оп. 20); если же K_1 меньше 0,5, то константа K_3 немного меньше K_2 и стремится къ ней приблизиться.

По оставшемуся неокисленнымъ водороду нельзя судить о величинѣ K_1. Водородъ этотъ можно разсматривать, какъ не прореагировавшій отъ послѣдующаго разложенія CH^3O на CO и H^2. Присутствіе въ исходящихъ газахъ кислорода не имѣетъ прямого отношенія къ константамъ. Какую роль играетъ при контактахъ кислородъ? Относительно мѣди: кислородъ играетъ роль ея окислителя въ закисъ (и окисъ) съ поверхности; закись мѣди возстановляется водородомъ въ мѣдь въ началѣ контакта и водородомъ и окисью углерода при дальнѣйшемъ соприкосновеніи. Наружный осмотръ мѣди послѣ нѣкотораго ряда опытовъ указываетъ на измѣненіе ея съ поверхности; такъ мною наблюдался нѣжный розовый цвѣтъ свѣже возстановленной мѣди. Если температура контактнаго слоя мѣди недостаточна для разложенія, то мѣдь можетъ окислиться кислородомъ воздуха до окиси, не смотря на присутствіе паровъ спирта. Когда слой катализатора невеликъ въ длину, то контактъ можно держать около 400° и выше. Еще лучше результаты мною были получены, когда я бралъ не металлическую мѣдь (въ видѣ стружекъ и трубокъ), а возстановленную мѣдь въ видѣ порошка и распредѣленную на кусочкахъ битаго шамотнаго (величиною съ лѣсной орѣхъ) кирпича; въ этомъ случаѣ слой можетъ быть длиннѣе, чѣмъ для мѣди, напр.=30 сант. и температура около 400°. Въ виду того, что въ первоначальныхъ опытахъ длина контактнаго слоя (сверхъ извѣстныхъ предѣловъ) не вліяла на константу K_1, т. е. не увеличивала ея, а напротивъ способствовала дальнѣйшему разложенію CH^3O на CO и H^2, и сдѣлалъ заключеніе, что 1) первоначальное окисленіе ограничено предѣломъ (можетъ быть на этотъ предѣлъ вліяетъ образовавшійся водородъ при вторичномъ разложеніи); 2) для благопріятнаго дѣйствія контакта лучше всего увеличить поперечное сѣченіе контактнаго слоя, а не его длину и 3) по выходѣ изъ контактнаго слоя смѣсь газовъ и паровъ должна быть тотчасъ подвергнута быстрому охлажденію. Разбавленіе воздуха, увлекающаго съ собою пары спирта, какимъ-нибудь инертнымъ газомъ, напр. CO^2,—не способствуетъ разложенію въ желательную сторону, напротивъ нѣкоторые опыты убѣдили меня въ противномъ. Но разбавленіе воздуха такими газами, какъ CH^4 и CO, по моему мнѣнію, должно хорошо отозваться на каталитическомъ разложеніи въ силу той роли, какую играетъ окисленіе и возстановленіе мѣди въ процессѣ; только свѣже возстановленная мѣдь—лучшій катализаторъ; поэтому первые слои контактной мѣди менѣе участвуютъ въ реакціи, чѣмъ слѣдующіе. Въ этомъ я также убѣдился изъ наружнаго осмотра бывшей въ контактѣ мѣди послѣ нѣкотораго ряда опытовъ.

Когда катализаторомъ является асбестъ съ распредѣленными на немъ низшими окислами ванадія (V^2O^3, V^2O^2 и V^2O), то константа K_1

при моихъ условіяхъ опыта приближается къ 0,5; даже иногда поднимается за 0,5; константа же K_2 равняется 0,25—0,27; отсюда я дѣлаю заключеніе, что желательная для нашихъ цѣлей константа K_2 при употребленіи ванадіевыхъ низшихъ окисловъ меньше, чѣмъ при употребленіи свѣже возстановленной мѣди.

Требуется ли подогрѣвать смѣсь паровъ спирта и воздуха, прежде чѣмъ она будетъ пущена на контактный слой? Это безразлично; можно работать такъ или иначе. Но разъ смѣсь паровъ спирта и воздуха предварительно прогрѣвается, то лучше контактное вещество держать между 300°—400°. Если же не прогрѣвается, то контактъ можно увеличить въ длину (до 30 сант.) и нагрѣвать его выше 400° (450°—500°). Но такъ какъ, въ случаѣ предварительнаго подогрѣванія смѣси паровъ спирта и воздуха, стѣнки тѣхъ трубъ, по которымъ проходятъ во время подогрѣванія пары и газы, могутъ дѣйствовать на нихъ съ своей стороны каталитически, то выборъ матеріала для подогрѣвательныхъ трубъ небезразличенъ; надо выбирать такія трубы, которыя меньше всего дѣйствуютъ, какъ катализаторы (напр. стекло, фарфоръ, шамотныя трубы). По данному вопросу въ нашей литературѣ есть цѣнныя указанія въ статьяхъ Ипатьева: „Пирогенетическія контактныя реакціи“ Ж. Р. Х. О. 35, 577, 599, 603 и 606 и раньше. Въ этихъ же статьяхъ имѣются указанія на каталитическое дѣйствіе мелко распредѣленной свѣже возстановленной мѣди.

Заслуживаютъ интереса нѣкоторые мои опыты, проведенные не съ чистымъ метиловымъ спиртомъ, а съ техническимъ препаратомъ, содержащимъ до 4,5% ацетона. При принятыхъ мною условіяхъ опытовъ ацетонъ, содержащійся въ спиртѣ, проходя чрезъ контактное вещество въ видѣ свѣже-возстановленной мѣди, или не реагировалъ вовсе, или реагировалъ очень незначительно, по реакціи съ метиловымъ спиртомъ не мѣшалъ. Полученные мною въ этихъ случаяхъ растворы формалина (т. е. вода+CH^2O+непрореагировавшій спиртъ) содержали очень мало ацетона; большее же количество его уносилось струей воздуха въ водяные конденсаторы, въ которыхъ онъ задерживался водою.

Такъ какъ полученные въ моихъ опытахъ растворы формалина содержали CH^2O меньше 38—40%, каковые растворы находятъ употребленіе въ техникѣ, да кромѣ того, чтобы въ такихъ растворахъ не попадалъ непрореагировавшій спиртъ, естественно является вопросъ объ удаленіи спирта изъ подобнаго формальдегиднаго раствора; довольно удачно разрѣшается онъ ректификаціей такихъ спиртовыхъ растворовъ формалина, причемъ на ректификаціонномъ аппаратѣ отгоняется спиртъ съ небольшимъ содержаніемъ CH^2O, а водные растворы, содержащіе наибольшее количество формальдегида и немного спирта, остаются въ перегонномъ аппаратѣ. Это обстоятельство находится въ связи съ термохимическими данными: теплота растворенія CH^2O въ водѣ равняется +15 бол. кал. Отогнанный спиртъ можетъ снова служить для его превращенія въ CH^2O.

Статья 2.*)

Въ первой статьѣ я сообщилъ результаты опытовъ по превращенію метиловаго спирта въ CH^2O при употребленіи контактныхъ веществъ: мѣдныхъ стружекъ, шамотныхъ черепковъ съ осажденною на нихъ мелко раздробленной мѣдью, асбеста, пропитаннаго низшими ванадіевыми окислами.

Превращеніе производилось въ аппаратѣ особаго устройства, прогрѣваемомъ въ криптоловой печи. Кромѣ того, въ большинствѣ опытовъ контакту въ широкой желѣзной трубѣ предшествовало прогрѣваніе смѣси паровъ спирта, отчасти CH^2O и воздуха въ мѣдномъ змѣевикѣ, расположенномъ между мѣдной и желѣзной трубами аппарата; таково было устройство послѣдняго. Роль змѣевиковаго прогрѣванія я выясню въ дальнѣйшемъ изложеніи, такъ какъ мѣдный змѣевикъ, накаливаемый хоть одною горѣлкою, самъ по себѣ уже играетъ роль катализатора.

Въ этой статьѣ я коснусь остальныхъ своихъ опытовъ съ ними контактными веществами.

II. Коксъ съ распредѣленною въ порахъ его и на поверхности возстановленною мѣдью. Такой коксъ приготовляется слѣдующимъ образомъ: куски пористаго печного кокса, измельченнаго до величины лѣсного орѣха, дважды прошитывались растворомъ азотномѣдной соли, высушивались и прокаливались для разрушенія азотномѣдной соли. Распредѣленную въ порахъ и на поверхности кокса окись мѣди я возстановлялъ до мѣди, нагрѣвая куски въ мѣдной трубкѣ въ смѣси H^2 и паровъ CH^3OH. Куски кокса съ возстановленною мѣдью снаружи представляли неравномѣрную окраску: въ нѣкоторыхъ мѣстахъ они были красноваты, въ нѣкоторыхъ же желтовато-зелены (грязный цвѣтъ).

Съ этимъ контактомъ мною было произведено до 20 опытовъ (61—79). Сначала я пользовался для этого аппаратомъ, описаннымъ

*) Ж. Р. Х. О. 39 (1907), 1023.

уже въ 1-ой статьѣ, при чемъ куски кокса были распредѣлены въ 2 широкихъ мѣдной и желѣзной трубахъ: въ первой слой кокса въ 5 сант., во второй—слой въ 10 сант. Между объѣми трубами включенъ былъ мѣдный змѣевикъ, прогрѣваемый 1 бунзен. горѣлкой. Лучшіе результаты далъ опытъ 64. Температура криптоловой печи колеблась: вверху желѣзной трубы 330°—386°, въ среднѣ 380° - 420°. Спиртъ для опыта взятъ былъ 83,5%. Подогрѣвался онъ въ водяной банѣ до 64,5°—66,5°. Въ смѣси паровъ CH^3OH и воздуха, вверху дефлегматора, термометръ показывалъ 44°—43°. Количество пропущеннаго воздуха чрезъ спиртъ въ 1 ч. 15 м.=185 л.; въ 1'—2,48 л. Расходъ спирта: 136 гр. 97%-наго. Въ первыхъ 2-хъ воздушныхъ пріемникахъ за змѣевиковымъ холодильникомъ собрано было 135 гр. сырого формалина съ содержаніемъ 42,375 гр. CH^2O (31,15%). Въ 3-хъ водныхъ пріемникахъ опредѣлено 6,825 гр. CH^2O.

Константы:

K_1=55,68% всего спирта превратилось въ CH^2O, CO, CO^2.
K_2=39,78 „ „ „ „ „ CH^2O.
K_3=15,9 „ „ „ „ „ CO и CO^2.

Послѣ 16 опытовъ въ аппаратѣ описаннаго типа, я предпринялъ рядъ опытовъ въ аппаратѣ упрощеннаго типа.

Смѣсь паровъ спирта и воздуха по выходѣ изъ дефлегматора, безъ всякаго предварительнаго нагрѣванія въ мѣдномъ змѣевикѣ (послѣдній былъ удаленъ), была направлена прямо на контактъ (коксъ съ мелко распредѣленной мѣдью), расположенный слоемъ въ 15 сант. въ широкой мѣдной трубѣ, прогрѣваемой 1 или 2 бунзеновскими горѣлками, смотря по надобности. Температура внутри трубы регулировалась посредствомъ термометра, введеннаго при помощи особой тройчатки, приспособленной къ трубѣ, внутрь послѣдней; своимъ ртутнымъ шарикомъ термометръ касался слоя кокса. Лучшіе результаты далъ 77 опытъ. Спиртъ взятъ былъ 84,5%. Температура водяной ванны колебалась между 58°—63,5°. Температура смѣси паровъ спирта и воздуха въ дефлегматорѣ=43°—44°. Въ 1 часъ пропущено 152 литра воздуха; въ 1'—2,533 л. (отогнался въ среднемъ 96,5% спиртъ). Расходъ его 102 гр. Воздухъ изъ воздуходувки сначала поступалъ въ газовые часы, а потомъ уже въ спиртъ; слѣдовательно, воздухъ былъ достаточно насыщенъ влажностью. Мѣдная труба въ томъ мѣстѣ, гдѣ помѣщенъ былъ контактъ, прогрѣвалась во время опыта 1 бунзеновскою горѣлкою. Температура на внутреннемъ термометрѣ 285°—292°; температура въ исходящихъ газахъ 136°—142°.

Въ первыхъ 2 за холодильникомъ воздушныхъ конденсаторахъ собрано было 98 гр. сырого формалина съ содержаніемъ 31,3125 гр. CH^2O (=31,93%). Въ остальныхъ водяныхъ конденсаторахъ было опредѣлено: 3,075 гр. CH^2O. Отсюда константа K_2=36,9%.

Въ тѣхъ опытахъ, когда внутри трубки за контактомъ температура держалась выше 300° (320°—340°) и ниже 285° (286°—284°) получились менѣе благопріятные результаты (K'_2=26,67; K''_2=27, 23%).

Заслуживаетъ интереса опытъ 80, поставленный мною для изученія контактнаго дѣйствія распредѣленной въ порахъ и на поверхности кокса возстановленной мѣди безъ продуванія воздуха.

Спиртъ былъ взятъ 86% CH^3OH. Нагрѣтъ на водяной банѣ до кипѣнія. Температура паровъ его вверху дефлегматора=67,5°. Температура внутри трубы за контактомъ=286°—330°. Въ продолженіе 46 спирта израсходовано 137 гр. Спиртъ отгонялся 95,1%. Въ воздушныхъ конденсаторахъ было собрано 132 гр. жидкости съ содержаніемъ 3 гр. CH^2O (2,27%). Константа K_2=2,44%. Такъ какъ аспираторомъ газъ насасывался, то газовые часы предъ колбой со спиртомъ отмѣтили передвиженіе въ 166 к. с. Газовый анализъ исходящихъ газовъ далъ: CO^2 14,6%, O^2 0,2%, CO 13,3%.

Итакъ каталитическое дѣйствіе возстановленной мѣди, распредѣленной въ порахъ кокса, безъ дѣйствія воздуха, очень незначительно. Очень возможно, что воздухъ, находившійся въ порахъ кокса до опыта, окисляетъ часть мѣди, а послѣдняя въ свою очередь во время опыта дѣйствуетъ на спиртъ. Для провѣрки этого обстоятельства, мною проведенъ былъ такой опытъ (94). Предъ самымъ опытомъ мѣдь въ порахъ кокса была возстановлена при помощи H^2 и паровъ метиловаго спирта. Затѣмъ, чрезъ нагрѣтую трубку, такъ что термометръ назади контакта показывалъ 300°—350°, были пропущены пары спирта. Послѣдній для опыта взятъ былъ 88%-ный; въ порахъ вверху дефлегматора температура=68°; отгонялся спиртъ 96,1%. Израсходовано его 172 гр. Собрано 167 гр. жидкости съ содержаніемъ 0,23295 гр. CH^2O. Разность 172—167 гр. можно приписать оставшемуся въ порахъ невыгнанному спирту. Итакъ этотъ опытъ убѣдилъ меня въ очень незначительномъ каталитическомъ дѣйствіи свѣже-возстановленной мѣди въ условіяхъ 64 и 77 опытовъ.

Въ литературѣ имѣются указанія на каталитическое дѣйствіе свѣже-возстановленной мѣди относительно спиртовъ [Ипатьевъ, Ж. Р. Х. О. **35**, 580; Сабатье и Сандеренъ, Bull. de la Soc. chim. de Paris [3] **33**, 263]. Между прочимъ, Сабатье и Сандеренъ указываютъ для свѣже возстановленной мѣди температуру=300°, при которой вполнѣ проявляются каталитическія свойства мѣди относительно алкоголей. Мои наблюденія надъ дѣйствіемъ на CH^3OH противорѣчатъ этимъ литературнымъ указаніямъ.

III. Азбестъ съ распредѣленной на немъ свѣже-возстановленной мѣдью (опыты 58, 59 и 60) представляютъ собою очень энергичный катализаторъ; главнымъ образомъ онъ работаетъ на вторичную стадію реакціи: $CH^2O=CO+H^2$. Въ исходящихъ газахъ содержится значительное количество CO^2, CO и H^2. Выходы сырого формалина незначительны. А потому для практическихъ цѣлей добыванія CH^2O этотъ катализаторъ рекомендовать нельзя. Газовый анализъ:

59 оп. CO^2 5%; O^2 3%; CO 10,5%; H^2 4,9%

60 оп. CO^2 4,2%; O^2 3%; CO 9,3%; H^2 5,8%

При расходѣ спирта (88%): 107; 155; 137 гр., получилось сырого формалина 90; 114; 107 гр. съ содержаніемъ 14, 16% CH^2O; 12,33% и 13,84%.

IV. Азбестъ съ распредѣленною на немъ смѣсью окисной сѣрнокислой соли и окиси торія (опыты 55, 56 и 57), подобно предъидущему катализатору,—работаетъ очень энергично въ сторону реакціи $CH^2O=CO+H^2$, и чѣмъ выше температура контакта, тѣмъ больше образуется CO. Анализъ исходящихъ газовъ:

55 оп. CO^2 3,36; O^2 4,4; CO 14,8 %

56 „ CO^2 3,9; O^2 2,25; CO 14,25 „

57 „ CO^2 4,2; O^2 3,4; CO 12,4 „

Несмотря на присутствіе свободнаго кислорода, выходы формальдегида еще менѣе значительны, чѣмъ съ предъидущимъ катализаторомъ. При расходѣ спирта (5%): 139,150 и 153 гр., получилось сырого формалина 85 гр. съ 6,82% CH^2O; 101 гр. съ 5,75% CH^2O и 118 гр. съ 6,12% CH^2O.

Для практическихъ цѣлей добыванія CH^2O этотъ катализаторъ рекомендовать нельзя.

V. Молекулярная платина (платиновая чернь), распредѣленная на азбестѣ, является столь сильнымъ катализаторомъ, что работать, при условіяхъ предъидущихъ опытовъ, совершенно нельзя. Слой платинированнаго азбеста въ 10 сант. былъ помѣщенъ въ широкой мѣдной трубѣ (I); послѣдняя нагрѣвалась въ водяной банѣ до температуры 90°—98°. Контактъ главнымъ образомъ работалъ на CO^2 и CO, при чемъ CO^2 преобладала. При самыхъ благопріятнѣйшихъ условіяхъ работы сырой формалинъ содержалъ меньше 10% CH^2O. Въ роли катализатора для практическихъ цѣлей платинированный азбестъ не годится. Лучшіе выходы (немного больше 10% CH^2O) получились, когда просасываемый воздухъ былъ разбавленъ въ дефлегматорѣ нѣкоторымъ количествомъ SO^2.

VI. Контактъ—металлическая платина. Изученіемъ дѣйствія этого контакта на разные алкоголи раньше занимался Трилла, опыты его описаны въ книгѣ: Trillat. Oxydation des alcools par l'action de contact. Платину онъ употреблялъ въ видѣ проволоки. Опыты Трилла касались лишь качественной стороны вопроса; но количественная сторона реакціи не была въ нихъ затронута. Послѣднюю я имѣлъ въ виду прежде всего. Три опыта 52, 53 и 54 были проведены мною при слѣдующихъ условіяхъ. Пары спирта вмѣстѣ съ воздухомъ пропускались сначала чрезъ мѣдный змѣевикъ, прогрѣваемый одною бунзеновскою горѣлкой, и поступали затѣмъ на платиновый контактъ, состоящій изъ 27 грам. платиновой сѣтки и проволоки и помѣщенный слоемъ 15 сант. въ тугоплавкой стеклянной трубкѣ, какая употребляется для органическаго анализа сожженіемъ (16 мм. внутр. діам. и 840—860 мм. длины). Стеклянная трубка прогрѣвалась въ криптоловой печи при температурѣ въ среднемъ 330°—400°. Лучшіе результаты далъ 54 оп. Взятъ былъ 86%-ый спиртъ. Водяная баня 54°—56°. Температура смѣси паровъ спирта и воздуха вверху дефлегматора 41,5°—43°. Скорость просасываемаго воздуха въ 1'=2,547 л. Въ теченіе 53 израсходовано было 93 гр. спирта. При подсчетѣ оказалось, что отгонялся 98,1% спиртъ.

Въ первыхъ двухъ воздушныхъ конденсаторахъ было собрано 89 гр. сырого формалина съ содержаніемъ 29,25 гр. CH^2O (32,86%). Въ остальныхъ 3-хъ водяныхъ конденсаторахъ уловлено 2,775 гр. CH^2O. Всего CH^2O:33,025 гр. Константа K_2=41%.

Газовый анализъ исходящихъ газовъ далъ: CO^2 5,8%; O^2 1,16%; CO 0,7%. Кромѣ того, было обнаружено значительное количество H^2; такъ, напр., въ 53 оп., когда K_2=28,04%, содержаніе H^2 доходило до 25%.

VII. Какъ въ послѣднихъ своихъ опытахъ съ контактомъ пла-

тиной, такъ и въ большинствѣ прежнихъ (съ мѣдными стружками, асбестомъ съ осажденными низшими ванадіевыми окислами) для подогрѣванія смѣси паровъ спирта и воздуха я употреблялъ мѣдный змѣевикъ, нагрѣваемый 1 бунзен. горѣлкою. Но такъ какъ мѣдный змѣевикъ, при этихъ условіяхъ, самъ по себѣ уже являлся катализаторомъ, то я предпринялъ нѣкоторые опыты для выясненія роли змѣевика, прогрѣваемаго то слабо, то сильно (оп. 117, 118 и 119). Аппаратъ для контакта (см. предыдущую статью; только отнята была первая мѣдная труба со слоемъ 5 сант. мѣдныхъ стружекъ) состоялъ изъ мѣднаго змѣевика и широкой желѣзной трубы съ внутреннимъ мѣднымъ змѣевикомъ и слоемъ мѣдной стружки въ среднемъ въ 10 сант. Широкая желѣзная труба съ контактомъ для прогрѣванія была помѣщена въ воздушную ванну, состоящую изъ выложеннаго извнѣ асбестомъ кожуха, который прогрѣвался нѣсколькими бунзенов. горѣлками. Температура внутри кожуха регулировалась при помощи термометра (съ 5 бунзен. горѣлками легко было поднять температуру до 450°).

Опытъ 117. Метил. спиртъ 86,5%. Температура водяной бани 54,5°—55°. Температура въ смѣси паровъ спирта и воздуха вверху дефлегматора 45,5°—44,5°. Въ 1 часъ пропущено было 151 л. воздуха; скорость въ 1'=2,516 л. Расходъ спирта 130 гр. Процентное содержаніе отгоняемаго спирта 95,8%. Собрано 96 гр. сырого формалина съ 12,675 гр. CH^2O (13,1%). Въ 3-хъ водяныхъ конденсаторахъ: 1,2 гр. CH^2O. Всего CH^2O: 13,875 гр. K_2=11,14%. Нагрѣваніе мѣднаго змѣевика слабое (на уменьшен. пламени). Температура воздушной ванны около 400°.

Опытъ 119. Метиловый спиртъ 86,5%. Температура водяной бани 55°—56,5°. Температура смѣси паровъ спирта и воздуха вверху дефлегматора=44°—45°. Въ 1 часъ пропущено было 148 л. воздуха. Въ 1'—2,466 л. Расходъ спирта 111 гр. Спиртъ отгонялся 98,3%-ный. Нагрѣваніе мѣднаго змѣевика: 3—4 оборота змѣевика до темно-краснаго каленія. Воздушная ванна: 300°—350°. Собрано сырого формалина 65 гр. съ содержаніемъ 7,5 гр. CH^2O (11,538%). Въ трехъ водяныхъ конденсаторахъ 0,87 гр. CH^2O. Всего CH^2O: 8,37 гр. K_2=7,678%.

Анализъ исходящихъ газовъ,

О п. 117. CO^2 12%; О 1,6%; CO 0%; H^2 5,85% N^2 80,55%;

О п. 119. CO^2 4,8; O^2 0,8; CO 16; H^2 23; N^2 55,4%.

Соотвѣтственно первому анализу, исходящихъ газовъ 148 л., соотвѣтственно второму=211 л. Въ результатѣ во второмъ опытѣ, несмотря на то, что температура водяной бани наблюдалась выше, чѣмъ въ 117 оп., количество отогнаннаго спирта гораздо меньше, чѣмъ въ предыд. оп.

Наконецъ, для изученія роли мѣднаго змѣевика, раскаливаемаго то 1 бунзен. горѣлкой до начала темно-краснаго каленія, то 2 гор. до вишневокраснаго каленія, мною былъ предпринятъ рядъ опытовъ (87—91). Какъ примѣръ, привожу условія и результаты 88 го опыта съ константой K_2=40,34%, т. е. во время этого опыта 40,34% всего израсходованнаго спирта превратилось въ CH^2O. Въ исходящихъ газахъ кромѣ CO^2, нѣкотораго количества O^2 и небольшого количества CO (самое большое въ 90 оп.=1,4%) очень много содержится водорода, такъ что исходящіе газы, зажженные на воздухѣ, горятъ блѣдно-синимъ пламенемъ. Опытъ 90 относительно нагрѣванія змѣевика поставленъ былъ въ тѣ же условія, что и оп. 88 (2 бунз. горѣлки, до вишнево-краснаго каленія), но лишь температура смѣси паровъ спирта и воздуха въ дефлегматорѣ держалась выше; въ результатѣ чего: 1 литръ пропущеннаго воздуха въ 88 оп. уноситъ 0,8133 гр. 100%-наго спирта, а въ 90 оп.—1 гр. 99%-наго. Выходы же CH^2O получились значительно различные: въ первомъ случаѣ K_2=40,34%, во второмъ—K_2=31,62%.

Во всѣхъ выше приведенныхъ опытахъ контактное вещество во все время своего дѣйствія прогрѣвалось; такимъ образомъ для хода всей реакціи затрачивалась теплота извнѣ. Но какъ бы мы ни понимали реакціи затрачивалась теплота извнѣ. Но какъ бы мы ни понимали процессъ превращенія CH^3OH въ CH^2O при дѣйствіи контакта, т. е. будемъ ли мы разсматривать его въ первую стадію, какъ реакцію окисленія:

$$CH^3(OH)+O=CH^2O+H^2O,$$

и затѣмъ уже во вторую стадію, какъ реакцію дальнѣйшаго распаденія и окисленія:

$$CH^2O=CO+H^2$$
$$CO+O=CO^2$$
$$H^2+O=H^2O,$$

или въ первую стадію, какъ реакцію каталитическаго разложенія:

$$CH^3(OH)=CH^2O+H^2$$

и затѣмъ уже въ слѣдующую стадію, какъ реакціи одновременнаго окисленія и разложенія: $H^2+O=H^2O$; $CH^2O=CO+H^2$; $CO+O=CO^2$; $H^2+O=H^2O$,—какъ бы то ни было, если ограничиться вышеприведенными равенствами, на превращеніе CH^3OH въ CH^2O, CO, CO^2 и H^2O

во всей его совокупности надо смотрѣть, какъ на процессъ экзотермическій. Въ самомъ дѣлѣ:

а) $CH^2(OH) + O = CH^2O + H^2O$

53,3 Кал. 25,4 Кал. 58,3 Кал.

б) $2CH^2(OH) = 2CH^2O + 2H^2$

2.53,3 Кал. 2.25,4 Кал.

$2H^2 + O^2 = 2H^2O$

2.58,3

Итакъ при превращеніи $CH^3(OH)$ въ CH^2O на каждую граммолекулу спирта должно выдѣлиться +30,4 Кал.

Если же принять во вниманіе составъ исходящихъ газовъ, обнаруживающійся при анализахъ, т. е. содержаніе CO^2, CO и H^2, то убѣдимся, что экзотермическій характеръ процесса преобладаетъ и во вторую стадію, такъ какъ распаденіе даже CH^2O на CO и H^2 сопровождается выдѣленіемъ теплоты на каждую молекулу CH^2O въ колич. +4 кал.

Разсуждая теоретически, возможно ожидать, что при нѣкоторыхъ условіяхъ превращеніе CH^3OH въ CH^2O и т. д. будетъ выдѣляться такое количество теплоты, что весь процессъ будетъ протекать самъ по себѣ безъ всякаго притока энергіи извнѣ, лишь бы наступило первое возбужденіе реакціи. Отсюда у меня явилось естественное стремленіе найти эти условія, такъ чтобы процессъ превращенія поддерживался самъ по себѣ выдѣляющеюся при немъ теплотою, т. е. протекалъ при наименьшемъ расходѣ внѣшней тепловой энергіи (только для возбужденія въ самомъ началѣ процесса). Послѣ ряда очень многихъ неудачныхъ опытовъ мнѣ удалось, наконецъ, разрѣшить этотъ вопросъ; правильный путь найденъ; имъ возможно воспользоваться въ техникѣ.

§ 57. Опыты съ предварительнымъ только нагрѣваніемъ контактнаго слоя.

Условія опыта. Метиловый спиртъ 89,6—89,25%, загруженный въ колбу, прогрѣвался на водяной банѣ до температуры 53,5°—55°. Колба снабжена дефлегматоромъ описаннаго въ 1 статьѣ типа. Черезъ подогрѣтый спиртъ просасывался воздухъ, около 2,5 л. въ 1'; воздухъ этотъ поступалъ въ жидкость, пройдя черезъ газовые часы, слѣдовательно, увлажненный. Въ парахъ $CH^3(OH)$ съ воздухомъ вверху дефлегматора термометръ показывалъ 42°—43°. На основаніи принятаго мною подсчета, при такихъ условіяхъ отгонялся спиртъ 100—

99,5%. Чтобы такую процентность въ отгоняемомъ спиртѣ сохранить, количество отогнаннаго спирта не должно превышать 23,4—26,4% отъ всего количества загруженнаго спирта. Смѣсь паровъ спирта и воздуха (безъ всякаго предварительнаго нагрѣванія) поступаетъ въ обыкновенную стеклянную тугоплавкую трубку (внутр. діам. 16 мм. и длин. 830—850 мм.). Въ среднюю трубки помѣщенъ контактъ изъ свѣже возстановленной мѣдной сѣтки на протяж. 15—10 сант. въ двѣ-три колбаски, всего вѣсомъ 20—32 гр.; $^2/_3$ этого слоя состояли изъ сѣтки, имѣющей въ кв. сант. 10×10 нитей, а $^1/_3$ изъ сѣтки=25×25 нит. на кв. сант. Стеклянная трубка вставлена была для предварительнаго нагрѣванія въ особаго устройства кожухъ длиною 55 сант. (такъ прогрѣванія въ особаго устройства кожухъ длиною 55 сант. (такъ что изъ кожуха торчатъ только концы трубки); кожухъ самый сдѣланъ изъ листового желѣза и снаружи выложенъ асбестомъ; сѣченіе кожуха удлинообразное; по нну его продѣланы круглыя дыры въ четыре ряда. Кожухъ прогрѣвался пламенемъ отъ бунзенов. горѣлокъ. Чтобы поднять въ немъ температуру до 300°—350°, достаточно было 2 горѣлокъ. Температура внутри кожуха измѣрялась при помощи термометра, вводимаго сбоку продольно. Исходящіе изъ трубки пары и газы (послѣ реакціи) поступали въ змѣевиковый холодильникъ, а изъ послѣдняго сначала въ 2 воздух. конденсатора (двѣ вульфовы склянки), потомъ въ 5 водяныхъ конденсаторовъ. Изъ 2-го водянаго конденсатора часть газовъ отводилась въ аспираторъ (для цѣлей ихъ анализа). Предъ началомъ опыта трубка въ кожухѣ прогрѣвалась до температуры 300°, и тогда направлялась на контактъ указанная смѣсь паровъ спирта и воздуха (1 л. воздуха уноситъ 0,689—0,743 гр. паровъ спирта и воздуха (1 л. воздуха уноситъ 0,689—0,743 гр. паровъ спирта и воздуха (1 л. воздуха уноситъ 0,689—0,743 гр. паровъ спирта и воздуха (1 л. воздуха уноситъ 0,689—0,743 гр. паровъ спирта и воздуха (1 л. воздуха уноситъ 0,689—0,743 гр. паровъ спирта и воздуха (1 л. воздуха уноситъ 0,689—0,743 гр. паровъ спирта и воздуха (1 л. воздуха уноситъ 0,689—0,743 гр. паровъ спирта и воздуха (1 л. воздуха уноситъ 0,689—0,743 гр. паровъ спирта и воздуха (1 л. воздуха уноситъ 0,689—0,743 гр. паровъ спирта и воздуха (1 л. воздуха уноситъ 0,689—0,743 гр. паровъ CH^3OH). Послѣ 2—3 минутнаго дѣйствія мѣдная сѣтка въ передней своей части приходила въ свѣтлое каленіе; тогда нагрѣваніе кожуха прекращалось, а во все время опыта продолжалось самораскаливаніе контакта. Для большей убѣдительности привожу 2 табл. (121 и 122) своихъ наблюденій съ подробными записями. Температура внутри кожуха, вслѣдствіе передачи тепла черезъ стѣнки трубки, не опускалась ниже 110°—112°. Итакъ самыя благопріятныя условія для превращенія найдены. Количество спирта (Ke), превращеннаго при этихъ условіяхъ въ CH^2O, простиралось до 48,45—49,25%. Исходящіе газы, кромѣ CO^2, O^2 и небольшого количества CO, всегда содержали H^2; количество послѣдняго доходило до 20% исходящихъ газовъ. Метана мнѣ обнаружить не удалось; но этилена содержалось немного. Исходящіе газы, зажженные на воздухѣ, горятъ блѣднымъ, чуть-чуть замѣтнымъ пла-

менемъ. Ихъ количество, при нормальномъ теченіи процесса, должно относиться къ количеству входящаго воздуха, какъ 1,133 (1,166): 1. Эту газовую смѣсь можно собирать въ газгольдеръ, и ею пользоваться для цѣлей предварительнаго прогрѣванія аппарата. Когда слой контакта въ трубкѣ былъ увеличенъ до 20 сант.=48 гр. (см. 120 оп.), то результаты получились ниже (K_2=39,7%; водорода 22,1%), между тѣмъ какъ спиртъ оттонялся 100% слѣдовательно, условія тѣ же самыя, что и въ оп. 121, 122. Зависитъ это отъ слишкомъ высокой температуры, какая развивается въ контактѣ, и отъ длины его слоя.

Выяснивъ наиблагопріятныя условія контактнаго окисленія сѣтчатой мѣдью, я задался цѣлью найти предѣльное процентное содержаніе увлекаемаго при помощи струи воздуха метиловаго спирта, такъ чтобы процессъ превращенія послѣдняго въ CH^2O сопровождался самонакаливаніемъ, при возможно меньшей затратѣ внѣшней энергіи (оп. 125).

Для опыта спиртъ былъ взятъ 85,5%. Температура водяной бани=56°—57,5°; въ смѣси паровъ спирта и воздуха вверху дефлегматора термометръ показывалъ 44°—44,5° (въ среднемъ). Скорость просасываемаго воздуха въ 1'—2,516 *л*.

При такихъ условіяхъ оттонялся 98%-ный спиртъ. 1 *л.* воздуха уносилъ съ собою 0,8145 гр. 98% спирта. Предъ началомъ опыта внутри кожуха термометръ показывалъ 320°. Смѣсь паровъ спирта и воздуха поступала непосредственно въ трубку съ контактомъ (какъ въ 121, 122 оп.). Самораскаливаніе мѣднаго контакта еще происходитъ, но только до начала темнокраснаго (а не свѣтлаго) каленія, при чемъ накаливаніе подвергается не первый слой контакта, а задній мѣдная колбаска. Послѣ опыта, передняя колбаска съ поверхности оказалась нѣсколько окисленной, чего не было въ предыдущихъ 120, 121 и 122 оп. Интересно, что температура внутри кожуха опустилась ниже 100°; когда она была около 52°, то самонакаливаніе прекратилось; чтобы возбудить послѣднее, пришлось кожухъ нагрѣвать выше 200° при помощи пламени бунзеновскихъ горѣлокъ; тогда накаливаніе контакта возобновилось. И, въ продолженіе опыта, протекавшаго 60', пришлось 3 раза подогрѣвать кожухъ (чрезъ 13', 43' и 55'), каждый разъ 2—3'. Газовый анализъ: CO^2 4,8%; O^2 5,8%; CO 0%; H^2 15,08%; N^2 73,38%.

Количество исходящихъ газовъ относилось къ количеству воздуха, какъ 1.078: 1. Константа K_2=28,7%.

Когда пришлось работать съ метиловымъ спиртомъ низшей процентности, такъ что воздухомъ увлекался спиртъ по процентности ниже 98%, то самонакаливаніе мѣдной сѣтки уже не происходило, даже когда температуру кожуха я держалъ около 400°.

Затѣмъ мною было поставлено нѣсколько опытовъ (108, 109 и 110) съ мѣдной сѣткой (какъ контактнымъ веществомъ), помѣщенной не въ стеклянной трубкѣ, а мѣдной, внутр. діам. 16 мм. Привожу данныя этихъ опытовъ. Контактъ изъ свѣжевосстановленной мѣдной сѣтки лежалъ въ трубкѣ слоемъ 20 сант.=40 гр. Смѣсь паровъ спирта и воздуха поступала на контактъ, предварительно прогрѣтый до 330°. Только мѣдная трубка, въ которой находился контактъ, нагрѣвалась не при помощи кожуха, а въ печи для органическаго анализа. Температура трубки опредѣлялась термометромъ, вставленнымъ въ самую трубку и соприкасающимся позади съ контактомъ. Спиртъ въ оп. 110 былъ взятъ 88%. Температура водяной бани въ среднемъ 53°—55°. Температура вверху дефлегматора 42°—43°. Спиртъ увлекался 99,37%. Всякій разъ, когда температура внутри трубки, позади контакта, опускалась до 300°, трубку легко подогрѣвалъ я (на контактомъ пламени, впереди контакта), такъ что внутри трубки за контактомъ температура поддерживалась въ среднемъ 300°—317°. Исходящіе газы, зажженные на воздухѣ, горѣли блѣдными пламенемъ; анализъ ихъ: CO^2 7,3%; O^2 0,2%; CO 0%; H^2 14,5%; N^2 78%. Количество ихъ относится къ количеству вводимаго воздуха, какъ 1,013: 1. При расходѣ въ часъ 112 гр. спирта (99,37%), было собрано 109 гр. сырого формалина съ содержаніемъ 37,04%; въ первыхъ 3 водяныхъ конденсаторахъ 7,575 гр. CH^2O и въ послѣднихъ 2 водян.—0,04335 гр. CH^2O. Всего CH^2O:46,99335 гр., что соотвѣтствуетъ 50,124 гр. CH^3OH или K_2=45,03%. Результаты очень удовлетворительные, но для поддержанія реакціи требовалось небольшое подогрѣваніе хотя и не во все времяния опыта, а съ перерывами. Такіе же результаты далъ 109 оп.; разница только въ томъ, что за контактомъ температура держалась немного выше предыдущаго опыта, а именно 312°—346°, въ среднемъ 330°. Но зато во второмъ опытѣ спиртъ оттонялся 97,7%. Когда температура опускалась ниже 320°, что наблюдалось въ продолженіе часа работы два раза, трубка тотчасъ впереди контакта подогрѣвалась въ продолженіе 3—4'.

Сырой формалинъ получался съ 37,3% CH^2O. Константа K_1= 48,5%.

Когда контактный слой мѣдной сѣтки равнялся не 20 сант., а 15=33 гр. (108 оп.), выходы при этихъ условіяхъ получились ниже, чѣмъ въ описанныхъ опытахъ (110, 109), не смотря на то что спиртъ оттоялся 100%. K_1=30,83%.

Газовый анализъ: CO^2 9%; H^2 9,75%; N 81,25%; O^2 и CO не содержалось. Количество исходящихъ газовъ относилось къ количеству подаваемаго воздуха, какъ 0,9854 : 1.

Для сравнительнаго изученія мною предпринятъ аналогичный рядъ опытовъ съ платиновымъ контактомъ (безъ предварительнаго нагрѣванія смѣси паровъ спирта и воздуха въ змѣевикѣ, см. раньше V). Контактный слой платиновой сѣтки въ 12 сант., 8 сант.=26 гр., 4 сант.=21 гр., помѣщенъ былъ какъ въ стеклянную, такъ и въ мѣдную трубку (ср. 120, 121, 122, 108, 109, 110 оп.); несмотря на одинаковыя условія этихъ опытовъ, результаты получились неудовлетворительные, такъ что одну платину нельзя признать катализаторомъ, пріемлемымъ для добыванія CH^2O изъ $CH^3(OH)$. Надо замѣтить, что когда платиновый контактъ работалъ въ стеклянной трубкѣ, самонакаливаніе продолжалось все время опыта, безъ внѣшняго подогрѣванія. Лучше работалъ смѣшанный контактъ изъ мѣдной и платиновой сѣтки, но всетаки менѣе удовлетворительно, чѣмъ одинъ мѣдный. Привожу для примѣра рядъ газовыхъ анализовъ.

Платиновый контактъ въ узкой (16 мм. діам.) мѣдной трубкѣ:

1) CO^2 3,1%; O^2 O %; CO 15,55%; H^2 9;1% } остальное до 100%
2) CO^2 5,8 „ O^2 O,2%; CO 10,2 „ H^2 15,4 „ } принято было
3) CO^2 4 „ O^2 1,6 „ CO 6,9 „ H^2 6,6 „ } за N.

Платиновый контактъ въ стеклянной (16 мм. діам.) трубкѣ.

1) CO^2 2,4%; O^2 0,4%; CO 13,8%; H^2 13,6 % } остальное до 100%
2) CO^2 3,4%; O^2 0,2%; CO 11,6 „ H^2 17,85 „ } принято было за N.

Метанъ въ случаѣ мѣднаго контакта мною не было обнаружено, но при платиновомъ контактѣ найдено было немного CH^4.

Кромѣ этихъ газовъ, въ газовой смѣси, выходящей въ концѣ системы, содержится еще какой-то газъ, опредѣлить который сначала мнѣ не удавалось. Газъ этотъ сообщаетъ всей газовой исходящей смѣси своеобразный запахъ, напоминающій медленно окисляющійся влажный фосфоръ, въ водѣ онъ растворимъ очень незначительно; на іодистый калій въ растворѣ (съ подкисленіемъ и безъ онаго) не дѣйствуетъ, а на щелочный растворъ 2KJ . HgJ^2 дѣйствуетъ, если чрезъ такой растворъ пропускать исходящіе газы: образуется небольшой желтоватый осадокъ. Поглощается вмѣстѣ съ водородомъ мелкораздробленнымъ губчатымъ палладіемъ и палладированнымъ асбестомъ. Такой же газъ образуется и при катализаторѣ—желѣзныхъ стружкахъ, нагрѣтыхъ до темнокраснаго каленія. О природѣ этого газа я еще коснусь въ другомъ мѣстѣ настоящаго изслѣдованія.

Наконецъ, меня заинтересовалъ вопросъ о вліяніи ацетона на процессъ превращенія метиловаго спирта въ CH^2O въ условіяхъ наибологопріятнаго выхода въ видѣ CH^2O и при возможно наименьшей затратѣ тепловой энергіи извнѣ (т. е. въ условіяхъ 121 и 122 оп.). Еще въ первой своей статьѣ я коснулся этого вопроса, но въ условіяхъ тѣхъ опытовъ работа велась съ подогрѣваніемъ во все время процесса. Между прочимъ я отмѣтилъ слѣдующую особенность: въ сыромъ формалинѣ, который собирается въ воздушныхъ конденсаторахъ, тотчасъ за змѣевиковымъ холодильникомъ, всегда содержались лишь слѣды ацетона, главная же масса его увлекалась исходящими газами и задерживалась въ водяныхъ конденсаторахъ. Для опредѣленія вліянія ацетона я предпринялъ нѣсколько опытовъ, причемъ мною были поставлены послѣдніе въ одинаковыя условія относительно процентнаго содержанія спирта, контакта въ видѣ мѣдной сѣтки и температуры, до которой предварительно нагрѣвался контактъ. Послѣдній состоялъ изъ слоя въ 13 сант.=25 гр. свѣже возстановленной мѣдной сѣтки (10×10 нит. въ кв. сант.), помѣщенной въ стеклянную трубку діам. 16 мм. и прогрѣваемую въ воздушной банѣ до температуры 320°. Для сравнительнаго изученія въ 1-мъ оп. спиртъ взятъ былъ 93% безъ ацетона, во 2-мъ оп. съ содержаніемъ 2% ацетона и въ 3-мъ 3% послѣдняго. Температура въ 1-мъ оп. въ парахъ спирта и воздуха вверхъ дефлегматора въ первую половину опыта=39°, а во вторую=39°—41°, температура водяной бани=48,5°—48°и=49,5°—51°. Результаты: K_1=62,06%; K_2=40%; K_3=22,06%. Газовый анализъ: $CO^2$8,8%; O^2O,2%; CO1,8%; $H^2$12,1% и N°77%. Отношеніе исходящихъ газовъ къ вводимому воздуху, какъ 1,0242 : 1. Исходящіе газы были столь бѣдны содержаніемъ водорода, что горѣть стали только подъ конецъ опыта (чрезъ 50′). Воздухъ подавался со скоростью 2,477 л. въ 1′. 1 л. его уносилъ съ собою 0,6708 гр. 100%-наго CH^3OH. Контактъ самораскаливался до свѣтлаго каленія.

Во 2-мъ опытѣ тотъ же самый спиртъ содержалъ 2,09 гр. $CH^3—CO—CH^3$ (ацетона). Средняя температура въ смѣси паровъ спирта и воздуха=40,1°; температура водяной бани=48°. Контактъ еще самораскалывался, но только до начала темнокраснаго каленія. Константа K_2=33,3%. Газовый анализъ: CO^2 8%; O^2 1%; CO 0,4%; H^2 9%, N 81,6%. Газовая смѣсь была столь бѣдна водородомъ, что газы, зажженные на воздухѣ, не горѣли. Скорость подаваемаго воздуха 2,477 л. въ 1'. 1 л. его уносилъ съ собою 0,8047 гр. 100%-наго $CH^3(OH)$.

Въ 3-мъ опытѣ 93% спиртъ содержалъ 2,898 гр. $CH^3—CO—CH^3$. Температура водяной бани=45°—49°, температура въ парахъ спирта съ воздухомъ 37°—40°. Самораскаливанія контакта не наблюдалось. Въ воздушныхъ конденсаторахъ, за холодильникомъ, собранъ былъ почти чистый ацетонъ со спиртомъ, даже запаха формальдегида не ощущалось. При осмотрѣ контакта послѣ опыта оказалось, что 2 задніе мѣдныя колбаски окислились, между тѣмъ какъ во 2-мъ опытѣ окисленію подверглись только 2 сант. первой маленькой колбаски, двѣ же остальныя хорошо работали, а въ первомъ опытѣ работали всѣ три. Чтобы возбудить реакцію, во все время опыта кожухъ нагрѣвался до 350°. Эти опыты убѣдили меня, что въ спиртѣ еще можно допустить около 2% ацетона, но и то такой спиртъ работаетъ гораздо хуже, чѣмъ чистый. Вотъ на какихъ основаніяхъ спиртъ, требуемый заграницу, не долженъ содержать больше 1% ацетона! Еще особенность: во 2-мъ опытѣ въ воздушныхъ конденсаторахъ вмѣстѣ съ сырымъ формалиномъ содержались лишь слѣды ацетона, главное же количество его отгонялось въ водяные конденсаторы; отдѣлить же ацетонъ отъ водная формалина не представляется никакой возможности; отсюда понижение достоинства водная формалина, который въ производствѣ можетъ приготовляться насыщеніемъ воды до извѣстныхъ предѣловъ, при промываніи исходящихъ газовъ въ водяныхъ конденсаторахъ.

§ 58. Не оставилъ я безъ вниманія и каталитическаго дѣйствія желѣза. При другихъ условіяхъ изученіе этого дѣйствія было предпринято В. Н. Ипатьевымъ.

Сообщаю условія и результаты моихъ опытовъ (8). Опыты 112 и 113. Метиловый спиртъ 87% и 87,6%. Аппаратъ съ дефлегматоромъ нагрѣвался на водяной банѣ до кипѣнія спирта.

Температура паровъ спирта въ 1 оп.=66°—67°,

» » » въ 2 оп.—67°, 70°, 71° и 71,5°.

Пары кипящаго спирта поступали на желѣзный контактъ (слой желѣзныхъ стружекъ въ 15 сант.=25 гр., помѣщенный въ мѣдной трубкѣ съ внутр. діам. 16 мм.). Въ томъ мѣстѣ, гдѣ лежалъ контактъ трубка во время опыта была накалена до темно-краснаго каленія. Послѣ перваго опыта, не перемѣняя желѣзныхъ стружекъ, я предпринялъ второй опытъ. Исходящіе газы, пройдя чрезъ рядъ конденсаторовъ, поступали въ газовые часы, такъ что количество ихъ было измѣряемо, при чемъ нѣкоторая ихъ часть была направляема изъ первыхъ 2-хъ воздушныхъ пріемниковъ въ аспираторъ для цѣлей анализа. Первый опытъ продолжался 1½ часа. Расходъ спирта 119 гр.; спиртъ отгонялся 100%-ный. Въ первыхъ двухъ воздушныхъ пріемникахъ, соединенныхъ съ холодильникомъ, скопилось 45 гр. жидкости съ 1,995 гр. CH^2O. Въ двухъ слѣдующихъ конденсаторахъ, съ концентрир. H^2SO^4 принѣсъ=19 гр. Сѣрная кислота побурѣла. Итакъ, въ видѣ газовъ потеря 119—(45+19)=55 гр. Чрезъ газовые часы прошло 108 л. газовъ. Газовый анализъ: CO^2 3,4%; O^2 0,4%; CO 19,5%; на N?, CH^4 и H^2 остается 76,7%; въ томъ числѣ 43,9% H^2; соотвѣтственно 0,4% кислорода, азота 1,5%; на метанъ остается 31,5%. 2-й опытъ, съ тѣми же желѣзными стружками, продолжался 38'. Температура кипящаго спирта въ началѣ опыта была 67°, потомъ поднялась до 70°, 71°, 71,5°. Газовъ выдѣлилось 50 л. По прошествіи 38', вслѣдствіе отложенія угля и увеличенія давленія (темп. кипѣнія 71,5°), въ дефлегматорѣ вырвало пробку, и опытъ былъ прекращенъ. Жидкости скопилась 10 гр. Газовый анализъ: CO^2 4,8%; O^2 0,2%; CO 14%; N^2 0,8%; H^2 39,6%; CH^4 40%. Внутри трубки, между стружками и на самихъ ихъ, а также по стѣнкамъ мѣдной трубки, отложился слой сажи въ количествѣ 5 гр. Если сравнить два послѣдніе газовые анализа, то убѣдимся, что во 2-мъ опытѣ, по мѣрѣ увеличенія давленія и отложенія угля, количество образующагося CH^4 увеличивается, а H^2 и CO убываетъ.

О п ы т ъ 99. Слой желѣзныхъ стружекъ 5 сант.—10 гр. Спиртъ 89% имѣлъ нагрѣть до кипѣнія. Въ парахъ его вверху дефлегматора термометръ показывалъ 68°—69°. Отгонялся спиртъ 99,8%. Расходъ его 285 гр. въ 1 ч. Въ воздушныхъ пріемникахъ за холодильникомъ собрано 265 гр. жидкости съ содержаніемъ 4,6875 гр. CH^2O. Выдѣлилось газа 26,5 л. въ 1 часъ. Газовый анализъ CO^2 4%; CO 19,4%; H^2 63,2; CH^4 13,4%.

На желѣзныхъ стружкахъ и по стѣнкамъ трубки отложился слой сажи. Относительно количества CH^2O, надо упомянуть, что во всѣхъ своихъ опытахъ я получалъ лишь незначительныя количества CH^2O,

такъ напр., въ оп. 95, 96, 97 и 98: при расходѣ 215; 249; 183; 366 гр. въ 1 часъ, 5,0625 гр. CH^2O; 6 гр. CH^2O; 3 гр. CH^2O и 1,687 гр. CH^2O. Любопытно, что по мѣрѣ отложенія угля убываетъ количество CH^2O.

Если опытъ 99 сравнить съ 112 и 113 оп., то въ послѣднихъ условіяхъ, кромѣ уменьшеннаго слоя контакта, имѣемъ сравнительно быструю перегонку и въ результатѣ иной составъ газовъ.

То же самое наблюдалось мною и въ рядѣ другихъ опытовъ и со слоемъ желѣзныхъ стружекъ въ 15 сант.

Затѣмъ составъ газовъ много зависитъ отъ процентнаго состава перегоняемаго спирта. Отсюда выводъ: чѣмъ больше воды содержатъ пары спирта и чѣмъ быстрѣе идетъ перегонка, тѣмъ меньше образуется CH^4 и тѣмъ больше H^2, и наоборотъ. Количество выдѣлившихся газовъ зависитъ также отъ быстроты перегонки: чѣмъ быстрѣе перегонка, тѣмъ меньше газовъ, и чѣмъ медленнѣе проходятъ пары спирта чрезъ контактъ, тѣмъ больше газовъ. Кромѣ CO^2, CO, H^2 и CH^4, въ исходящихъ газахъ содержится еще какой то газъ, немного растворимый въ H^2SO^4 (концентр. кислота) и окрашивающій реактивъ въ бурый цвѣтъ; запахъ газа напоминаетъ медленно окисляющійся на воздухѣ влажный фосфоръ, о чемъ я упоминалъ уже раньше. О нѣкоторыхъ его свойствахъ см. раньше въ опытахъ съ платиной. Сначала я предположилъ было, что можетъ быть образуется CH^3OCH^3 (см. ст. Ипатьева). Но попытка выдѣлить послѣдній изъ его раствора въ крѣпкой H^2SO^4 разбавленіемъ водою дала отрицательный результатъ. Потомъ я предположилъ было, что не имѣю ли я дѣло съ C^2H^4. Мое предположеніе оказалось вѣрнымъ: дѣйствительно въ исходящихъ газахъ содержалось небольшее количество C^2H^4, которое съ щелочнымъ растворомъ $HgJ^2{}^2KJ$ давало желтый осадокъ. При дѣйствіи іода на этотъ осадокъ въ присутствіи щелочи, образуется іодоформъ. Такой же газъ я обнаружилъ и въ исходящихъ газахъ послѣ пропусканія паровъ спирта и воздуха чрезъ платиновый контактъ, но съ тою разницею, что при желѣзномъ контактѣ отлагается еще уголь. Количество отложившагося угля зависитъ также отъ скорости перегона и %-наго содержанія спирта: чѣмъ медленнѣе идетъ перегонка и чѣмъ выше %-ное содержаніе спирта въ парахъ, тѣмъ больше отлагается угля. Поэтому, В. Н. Ипатьевъ, приписывая образованіе большого количества CH^4 въ нѣкоторыхъ своихъ опытахъ графитовой трубкѣ, касательно этого впадаетъ въ ошибку (см. Ж. Р. Х. О. **34**, 315 стр.). Относительно

происхожденія этилена можно высказать лишь предположеніе, что онъ представляетъ продуктъ возстановленія CO: $CO + 4H^2 = C^2H^4 + 2H^2O$.

Я произвелъ также одинъ опытъ для изученія каталитич. дѣйствія желѣзныхъ стружекъ на пары CH^3OH, пропуская одновременно и воздухъ. Вотъ данныя опыта (100). Въ колбу съ дефлегматоромъ загруженъ былъ спиртъ 86,6%. Температура паровъ спирта и воздуха въ дефлегматорѣ 43°—44°. Въ 1' пропускалось 2,25 л. воздуха. Спиртъ оттонялся 100%. Опытъ продолжался 1 часъ. Расходъ спирта 130 гр. Слой желѣзныхъ стружекъ 5 сант.=10 гр. нагрѣвался въ мѣдной трубкѣ до темнокраснаго каленія. Собрано 56 гр. сырого формалина съ содержаніемъ 10,5 гр. CH^2O (19%). Въ трехъ водяныхъ конденсаторахъ уловлено 1,8 гр. CH^3O. Итого CH^2O: 12,3 гр. Анализъ исходящихъ газовъ: CO^2 8,6%; O^2 0,1%; CO 14,2%; H^2 30,9%. Остальное до 100%, т. е. 47,2% принято было мною за N^2, хотя возможно, что въ немъ содержится нѣкоторое количество и CH^4. Осмотръ желѣзныхъ стружекъ послѣ опыта далъ: стружки съ поверхности почернѣли, какъ бы покрылись чернью, при чемъ ихъ металлическій, блестящій видъ утратился; найдено немного чернаго порошка угля въ видѣ сажи. Во всякомъ случаѣ окиси желѣза при осмотрѣ не обнаружилось. Точно также въ жидкости, собранной въ конденсаторахъ, я не нашелъ и слѣдовъ желѣза. Для цѣлей добыванія CH^2O изъ $CH^3(OH)$, нельзя рекомендовать желѣзо, какъ катализаторъ 1) въ виду малыхъ выходовъ CH^2O и 2) въ виду того обстоятельства, что для протеканія процесса во все время операціи требуется затрачивать теплоту; 3) кромѣ того отлагающійся слой сажи можетъ представить большую помѣху при техническомъ веденіи процесса.

Воздухъ подавался изъ газовыхъ часовъ, былъ овательно слѣд влажный: f=15,345 мм.

Опытъ 121.

Метиловый спиртъ 89,23%.

Контактъ 15 сант.=32 гр. мѣдной сѣтки.

Барометр. давл.=775,5 мм. Манометр. давл.=24 мм. Температура входящаго воздуха= 15,5°—16,75°.

Время наблюденія и отмѣтокъ.	Температура водяной бани.	Темп. смѣси паровъ спирта и воздуха вверху дефлегмат.	Предъ началомъ опыта до самораскаливанія температура въ кожухѣ 300°.	Скорость прохож. 3 литр. воздуха въ м. и с.	Манометр. давлен. на маном. газов. часовъ.	Газовый анализъ
1′	53,5°	44,0°	Прекращено нагрѣваніе кожуха. Мѣдный контактъ до свѣтло-краснаго каленія	1′14″	24 мм.	CO^2 7% O^2 1 CO 3,8 H^2 20 N^2 67,2 100%
7′	53,5°	42,0°	Тоже самое.	—	—	
17′	53,0°	42 0°	Тоже самое. Температура внутри кожуха упала до 112°.	—	—	
27′	53,5°	42,0°	Тоже самое. Температура въ кожухѣ 112°.	1′16″	—	
30′	53,5°	42,0°	Тоже самое.	—	—	
41′	56,0°	43,0°	Тоже самое.	—	—	
45′	55,5°	43.0°	Тоже самое.	—	—	
50′	55,0°	42,5°	Тоже самое. Температура въ кожухѣ 110°.	—	—	
55′	56,0°	42,0°	—			
60′	56,0°	42,0°	—			

Въ 60′ пропущено было 148 литр. воздуха.

Въ 1′—2,466 литр.

Расходъ спирта 102 гр. 1 литръ воздуха уносилъ 0,689 г.р CH^3OH.

Собрано сырого формалина 100 гр. съ содерж. 39,5625 гр. C^2HO 39,56%).

Въ 3-хъ водяныхъ конденсаторахъ собрано 7,5 гр. CH^2O.
„ 4-мъ и 5-мъ вол. „ „ 0,045 „ CH^2O.

* *Примѣчаніе.* Исходящіе газы, зажженные на воздухѣ, горятъ.

Итого CH^2O { 39,5625 гр. + 7,5 „ 0,045 „

47,1075 гр. $CH^2O \rightrightarrows$ 20,24 гр. $CH^3(OH) \rightrightarrows$ 35,168 литр. H^2 при 0° и 760 мм. бар. д.

Осталось спирта (послѣ отгонки 102 гр.) . 284,4 гр. $\rightrightarrows$ (85,3 7%

Израсходовано . +102 „

Всего спирта для отгонки взято было 386,4 гр. $\rightrightarrows$ (89,23%)

Въ оставшемся спиртѣ содержалось 242,8 гр. $CH^3(OH)$
„ взятомъ „ „ 344,8 „ $CH^3(OH)$

Разность 102 гр. Итакъ отгонялся 100% CH^3OH.

0,79×148=116,92 л. $N^2 \rightrightarrows$ 67,2% исходящихъ газовъ.

Отсюда, исходящихъ газовъ 174 л. при 16,125° и 765,855 мм. CO^2 и CO—10,8% отъ 174, что составляетъ 18,792 л. при 16,125° и 765,855 мм. бар. д., по приведеніи къ 0° и 760 мм. $\rightrightarrows$ 17,856 литр. А такъ какъ CO^2 и CO произошли изъ CH^3OH, то такое количество литровъ паровъ CH^3OH потерпѣло превращеніе, что соотвѣтствуетъ 25,5 гр. CH^3OH.

Отсюда контактному окисленію подверглось 50,24 гр.+25,5 гр.= =75,74 гр. CH^3OH.

Константы: K_1 = 74,24% спирта превратилось въ CH^2O, CO^2 и CO
K_2 = 49,25% „ „ „ CH^2O
K_3 = 24,99% „ „ „ CO и CO^2

Воздухъ подавался, проходя черезъ газовые часы, слѣдовательно влажный: f=13,972 мм.

Опытъ 122.

Метиловый спиртъ 89,6%.

Контактъ 10 сант.=20 гр. мѣдной сѣтки.

Барометр. давл.=766мм. Манометр. давл.=26 мм. Температура 16°—17°.

Время наблюденія и отмѣтокъ.	Температура водяной бани.	Темп. смѣси паровъ спирта и воздуха вверху дефлегмат.	Предъ началомъ опыта до самораскаливанія температура въ кожухѣ 300°.	Скорость прохож. 3 литр. воздуха въ м. и с.	Манометр. давлен. на маном. газов. часовъ.	Газовый анализъ.
1′	52,5°	43,5°	Контактъ до свѣтлокраснаго каленія. Нагрѣваніе кожуха прекращено.	1′17″	+26 мм.	CO^2 6,6% O^2 1,2 CO 4 H^2 19,7 N^2 68,5 100%
7′	51,5°	42,0°	Тоже самое. Кожухъ охлаждается.	—	—	
12′	52,0°	42,0°	—	1′15″	—	
20′	52,5°	42,5°	—	—	—	
30′	53,0°	43,5°	—	—	—	
40′	53,5°	43,0°	Въ кожухѣ темп. 120°.	1′15″	—	
45′	53,5°	42,5°	Въ кожухѣ темп. 106°.	—	—	
53′	54,0°	42,5°	Въ кожухѣ темп. 124°.	—	—	
60′	53,0°	41,5°	Въ кожухѣ темп. 110°.	—	—	

Въ 60′ пропущено было 144 литра.

„ 1′ „ „ 2,4 „

Расходъ спирта 107 гр. 1 литръ воздуха уносилъ 0,743 гр. CH^3OH (99,53%).

Собрано сырого формалина 101 гр. съ содерж. 39,1875 гр. CH^2O (38,8%).

Въ 3-хъ водяныхъ конденсаторахъ собрано 9,15 гр.

„ 4-мъ и 5-мъ водян. „ „ 0,04575 гр.

Итого CH^2O { 39,1875 гр. + 9,15 „ 0,04515 „

48,38325 гр. $CH^2O \rightleftarrows$ 51,6 гр. $CH^3OH \rightleftarrows$ 36,123 литра H^2 при 0° и 760 мм. бар. д.

* *Примѣчаніе.* Исходящіе газы горятъ.

Контактъ во все время опыта самораскаливался до свѣтлокраснаго каленія.

Осталось спирта неотогнаннаго . . . 350,32 гр. (съ 86%).

отогналось . . . . 107 „

Всего спирта взято было для отгонки 457,42 „ (съ 89,6%).

Въ оставшемся спиртѣ содержалось . 303,258 „ CH^3OH.

„ взятомъ „ „ . 409,74 „ CH^3OH.

Разность 106,5 гр.

И такъ отгонялся 99,53% $CH^3(OH)$.

0,79×144=113,76 литр. $N^2 \rightleftarrows$ 68,5% исходящихъ газовъ.

Отсюда, исходящихъ газовъ 166,07 литр. при 16,5° и 776,028 мм. баром. д.

CO^2+CO—10,6% отъ 166,07, что составляетъ 17,603 литра при 16,5° и 778,028 мм. баром. д.; по приведеніи къ 0° и 760 мм. $\rightleftarrows$ 16,99 литровъ. А такъ какъ CO^2 и CO произошли изъ $CH^3(OH)$, то такое же количество литровъ паровъ $CH^3(OH)$ подверглось превращенію, что соотвѣтствуетъ 24,32 гр. CH^3OH.

Отсюда контактному окисленію подверглось 51,6—24,32=75,92 гр. CH^3OH.

Константы: K_1=71,28% спирта превратилось въ CH^2O, CO^2 и CO.

K_2=48,45% „ „ „ CH^2O.

K_3=22,83% „ „ „ CO^2 и CO.

Воздухъ пропавался, проходя черезъ газовые часы; слѣдоват. влажный: f=11,58 мм.

Барометр. давление=749 мм.
Манометр. давл. =15,5 мм.
Температ.=13,5°

О п ы т ъ 129.
Метиловый спиртъ 100%.
Контактъ 3 мѣдныя колбаски=32 гр.

Время наблюденія и отдѣлокъ.	Температура водяной бани.	Темпер. смѣси паровъ спирта и воздуха внутр. дефлегматора.	Предъ началомъ опыта / до самораскаливанія / температура выше 400°.	Скорость прохожденія 3 литровъ въ м. и с.	Манометр. давленіе на газов. часовыхъ.	Газовый анализъ.
1′	52°	40°	Контактъ раскаливается на протяж. 10 сант.	17″		
11′		39°	До свѣтл. каленія	—		CO^2—6,3%
16′		38°	То же самое	54″		CO —1,0 „
20′		39°	То же самое	52″		H^2—10,2 „
26′		41°	Вишнево-красное кален. (на протяж. 7 сант.)	1′15″		N^2—82,5 „
32′	58°	41,5°	То же самое	1′10″		100 %.
35′	59°	42°	То же самое	1′14″		
41′	59°	41°	То же самое	1′12″		
45′		—				
50′	62°	42°		1′14′′		
60′		41,5°		1′14′′		
70′		38°	Свѣтло-желтое каленіе	1′10′′		
71′		—		—		

ванна не нагрѣвалась

15—16 мм.

Въ 71′ пропущено было 189 л.
„ 1′ „ „ 2,69 л.

Расходъ спирта 126 гр. 1 л. воздуха уноситъ 0, 666 гр. CH^3OH (100 %).

Найдено CH^2O: 65,25 гр. $\rightleftarrows$ 69,6 гр. $CH^3OH \rightleftarrows$ 48,7 л. H^2
при 0° и 760 мм. баром. давл.

Исходящихъ газовъ 170,77 л. при 0° и 760 мм. бар. давл.

Контакты: K_1=69,4% спирта превратилось въ CH^2O, CO^2 и CO.
K_2=55,23 „ „ „ „ CH^2O
K_3=14,2 „ „ „ „ CO^2 и CO.

Статья 3*.

§ 59 I. Въ этой статьѣ прежде всего я коснусь вопроса объ обратимости реакціи $CH^2+H^2 \rightleftarrows CH^3OH$, такъ какъ этотъ вопросъ очень интересенъ съ теоретической стороны: если въ условіяхъ превращенія метиловаго спирта въ формальдегидъ, какъ таковое было поставлено въ моихъ опытахъ, возможенъ обратный переходъ CH^2O въ $CH^3(OH)$, то тѣмъ самымъ будетъ намѣченъ предѣлъ превращенія CH^3OH въ CH^2O; наоборотъ, если каталитическое разложеніе $CH^3(OH)$ на CH^2O и H^2 принадлежитъ къ необратимымъ реакціямъ, то для такого предѣла надо подыскать иное объясненіе.

Вопросъ объ обратимости этой реакціи въ литературѣ не новъ. Если нагрѣвать формальдегидъ съ NaOH, то нѣкоторая часть CH^2O превращается въ муравьинонатріевую соль и $CH^3(OH)$. Деленинъ при своихъ опытахъ нашелъ, что триоксиметиленъ, нагрѣтый съ водою подъ давленіемъ, превращается въ CO^2, метиловый алкоголь и муравьиную кислоту. Вышеупомянутыя превращенія наблюдались въ растворахъ.

Вопросъ объ обратимости при другихъ условіяхъ затронутъ былъ Трилла и описанъ имъ въ книгѣ: Trillat. Oxydation des alcools par Faction de contact (стр. 66). Привожу дословно описаніе опыта Трилла.

„Въ колбу помѣщаютъ куски пемзы, пропитанные при 80° растворомъ параформальдегида, предварительно освобожденнымъ отъ всякихъ слѣдовъ метиловаго спирта; надъ этой пемзой просасываютъ струю воздуха, насыщеннаго влажностью. Колба нагрѣвается до температуры 40°—50°. Затѣмъ струя воздуха пропускалась надъ раскаленной платиной, въ контактномъ аппаратѣ. Продукты заботливо собираются въ пріемники, охлаждаемые смѣсью льда и поваренной соли. Въ теченіе дня собираютъ жидкость и переголяютъ. Получено нѣкоторое количество метиловаго спирта и метилаля. Почти безполезно прибавить, что присутствіе метилаля служитъ уже показателемъ образованія метиловаго алкоголя“.

Прежде всего въ описаніи непонятно слово „параформальдегидъ“, именно: говорится о растворѣ его, лишенномъ всякихъ слѣдовъ метиловаго спирта. Что авторъ подразумѣвалъ подъ послѣднимъ растворомъ? Если это былъ формалинъ, то интересно: какъ автору удалось удалить изъ него весь спиртъ? Затѣмъ въ описаніи отсутствуетъ ко-

*) Ж. Р. Х. О. 1907, 1414.

личественная сторона всякаго опыта: какой крѣпости спиртъ отогнанъ? Сколько его? Какъ отгонялся? Въ опытѣ Трилла все слишкомъ неопредѣленно. Далѣе, не указано также, получается ли при этомъ муравьиная к. Словомъ, описанный Трилла опытъ въ совокупности возбуждаетъ большое сомнѣніе.

Теоретически было бы возможно ожидать реакцію и въ сторону $CH^2O+H^2=CH^3OH$, если принять во вниманіе опыты В. Н. Ипатьева (Ж. Р. Х. О., 1906 г. 75 стр.) относительно ацетона, спиртовъ, феноловъ и углеводородовъ; но авторъ этихъ опытовъ, рѣшая вопросъ о возстановленіи для другихъ соединеній, ни однимъ словомъ не обмолвился о таковомъ для CH^2O.

Мною было поставлено два ряда опытовъ съ цѣлью изученія этой реакціи.

Смѣсь триоксиметилена и воды нагрѣвалась до 100°, чрезъ нее пропускалась струя водянаго пара и водорода, и смѣсь, состоящая изъ H^2, паровъ H^2O и CH^2O, проходила чрезъ раскаленный до начала темнаго каленія мѣдный змѣевикъ.

Анализъ исходящихъ газовъ: CO^2 4,6%; O^2 1,2%; CO 1,4%. Было собрано 507 гр. жидкости уд. вѣса 1,0245 съ содержаніемъ 9,1875 гр. CH^2O. Для связыванія CH^2O, при отгонкѣ спирта, я употребляю растворъ известковаго сахарата:

100 гр. тростниковаго сахара.
25 гр. гашеной извести.
400 гр. воды.

Растворять при нагрѣваніи на водяной банѣ и отфильтровать.

100 куб. с. фильтрата и 200 куб. с. полученнаго формалиноваго раствора въ перегонномъ аппаратѣ нагрѣвались сначала на водяной банѣ до 80°, при этихъ условіяхъ весь CH^2O превращается въ продукты уплотненія. Затѣмъ смѣсь была подвергнута перегонкѣ. Отогнано было 200 куб. с. жидкости, и опредѣленъ ея уд. вѣсъ, онъ равенъ 0,9984 при 15,5°, что соотвѣтствуетъ 0,5 вѣс. проц. спирта, т. е. въ 200 куб. с. содержится 1 гр. CH^3OH, въ 500 куб. с. жидкости—2,5 гр.: столь малое количество спирта, что возможно усумниться въ точности опредѣленія уд. вѣса, тѣмъ болѣе, что опредѣленіе его производилось не пикнометромъ, а при помощи вѣсовъ Мора. При уплотненіи CH^2O въ присутствіи известковаго сахарата, нѣкоторое количество CH^2O могло превращаться въ муравьинокальціевую соль и CH^3OH.

Другой рядъ опытовъ былъ поставленъ такъ. Сухой триоксиметиленъ былъ помѣщенъ въ широкую мѣдную трубу и нагрѣтъ при помощи 1 буна. горѣлки для превращенія его въ газообразный CH^2O. Послѣдній въ той же трубкѣ смѣшивался съ насыщенной парами воды газовой смѣсью, состоящей изъ 4% CO^2, 1,4% O^2, 21,8 CO, 5,6 N, 42 H^2 и 23,4 CH^4. Вся полученная смѣсь съ CH^2O пропущена была чрезъ стеклянную трубку, въ срединѣ которой помѣщалась на протяженіи 12 сант. свѣжевосстановленная мѣдная сѣтка, прогрѣваемая до начала темнокраснаго каленія; пройдя по трубкѣ чрезъ контактъ, смѣсь поступала для охлажденія въ стеклянный холодильникъ Либиха, потомъ въ рядъ конденсаторовъ. Исходящіе газы собирались въ газометръ. Анализъ ихъ въ 126 оп.: 2,8% CO^2, 0,4 O^2; 23,6 CO; 1,6 N; 50,7 H^2 и 20,9 CH^4. Газовый анализъ входящихъ и исходящихъ газовъ показываетъ, что въ послѣднихъ содержится больше H^2 и меньше CH^4, а также больше CO, слѣд. при прохожденіи чрезъ раскаленную мѣдную сѣтку CH^2O разлагается на CO и H^2, въ результатѣ содержаніе послѣднихъ въ исходящихъ газахъ повысилось, а содержаніе CH^4 понизилось относительно общей суммы. Жидкости мною вовсе не было получено. Въ самой стеклянной трубкѣ за контактомъ и въ холодильникѣ скопилась бѣлая влажная масса консистенціи коровьяго масла, состоящая изъ параформальдегида. Всего газовой смѣси было пропущено 62 л. Влажная масса параформальдегида не содержала метиловаго спирта.

Итакъ опыты возстановленія CH^2O водородомъ въ условіяхъ контактнаго превращенія метиловаго спирта въ формальдегидъ даютъ отрицательный результатъ, что и вполнѣ согласно съ термохимическими данными:

$$CH^2O=CO+H^2,$$
$$+5,4K \quad -9,4K$$

на основаніи которыхъ уже самое разложеніе формальдегида на CO и H^2 представляетъ экзотермическую реакцію, слѣдов. внѣшнее нагрѣваніе только усиливаетъ это разложеніе.

§ 60 II. Переходимъ теперь къ вопросу о приведеніи разбавленныхъ формальдегидныхъ растворовъ въ концентрированный видъ. Вопросъ этотъ связанъ во-1-хъ, съ повышеніемъ процентнаго содержанія CH^2O въ растворѣ, въ случаѣ полученія во время производства формальдегидныхъ растворовъ съ меньшимъ содержаніемъ CH^2O, чѣмъ это требуется въ техникѣ, и во-2-хъ, при самыхъ благопріятныхъ условіяхъ производства только 74—71% спирта подвергается превращенію, 26—29% его остается безъ измѣненія и въ такомъ видѣ содержится въ сыромъ формалинѣ.

Для своихъ опытовъ я бралъ продажный формалинъ, содержащій въ 100 куб. с. 40,5 гр. CH_2O.

Прежде всего, въ этомъ формалинѣ мною было опредѣлено содержаніе метиловаго спирта.

1) 100 куб. с. формалина смѣшиваютъ съ 100 куб. с. раствора известковаго сахарата (см. раньше), и смѣсь подвергаютъ перегонкѣ. Собрано было 100 куб. с. жидкости и разбавлено водою до 200 куб. с. Опредѣленъ уд. вѣсъ d=0,9859, что соотвѣт. 8% $CH_3(OH)$. Итакъ въ 100 куб. с. формалина содержится 16 гр. спирта.

2) 200 куб. с. формалина, содерж. 81 гр. CH_2O и 32 гр. $CH_3(OH)$, я смѣшивалъ съ 50 куб. с. 100%-наго метиловаго спирта. Смѣсь содержитъ теперь въ куб. с. 32,4 гр. CH_2O. Подвергъ ее перегонкѣ съ небольшимъ дефлегматоромъ. Начало перегонки 87,5°. Самая большая фракція перегналась при 90°—90,5°; перегонка окончена при температурѣ 95°. Всего отогналось: 128 куб. с. жидкости съ содержаніемъ 22,32 гр. CH_2O. Осталось 122 куб. с. жидкости съ 58,5 гр. CH_2O. Потеря 81—80, 82=0,18 гр. CH_2O. Итакъ послѣ отгонки содержаніе CH_2O въ жидкости поднялось съ 32,4 гр. до 47 гр. въ 100 куб. с.

3) 200 куб. с. формалина, содержащ. 81 гр. CH_2O и 32 гр. $CH_3(OH)$, я смѣшивалъ съ 50 куб. с. 100%-наго метиловаго спирта. Въ 250 куб. с. смѣси содержится 71,79 гр. $CH_3(OH)$. Жидкость была подвергнута перегонкѣ. Начало перегонки 87,5°, конецъ ея при 92,5°. Отогналось 68 куб. с. жидкости, содержащей 8,44 гр. CH_3O. Осталось въ колбѣ 182 куб. с. съ 72,5 гр. CH_2O (или 39,8% CH_2O)

Въ 182 куб. с. было опредѣлено содержаніе метиловаго спирта: 100 куб. с. жидкости смѣшиваю съ 100 куб. известковаго сахарата и подвергаю перегонкѣ. Отогнано было 76 куб. с., которые были разбавлены до 200 куб. с. водою, и былъ опредѣленъ уд. вѣсъ смѣси. Онъ=0,9818, что соотвѣтст. 12% $CH_3(OH)$. Итакъ въ 100 куб. с. взятой для перегонки жидкости содержится 24 гр. $CH_3(OH)$, слѣдовательно въ 182 куб. с.—43,68 гр. $CH_3(OH)$. Отсюда заключаемъ, что съ 68 куб. с. перваго перегона отогналось 71,79—43,68=28,11 гр. CH_3OH.

Слѣдовательно 68 куб. с. отогнанной жидкости содержали 28,11 гр. $CH_3(OH)$ и 8,44 гр. CH_2O.

Эти опыты убѣждаютъ меня въ томъ, что концентрированіе растворомъ формальдегида, содержащихъ CH_2O въ меньшемъ количествѣ,

чѣмъ это требуется въ техникѣ, вполнѣ возможно, но совершенно освободить формальдегидный растворъ отъ спирта (CH_3OH) отгонкой, при употребленіи дефлегматора, задача неразрѣшимая. Для наилучшаго осуществленія этой цѣли приходится прибѣгнуть къ другому принципу перегонки (см. 4 статью).

§ 61. III. Переходимъ теперь къ термодинамикѣ процесса. Обычное термодинамическое уравненіе для выраженія реакціонной энергіи:

$$A = Q_0 - \sigma' pTlnT - \sigma' T^2 - RT\Sigma\nu' lnp' + Const.T$$

—(значенія символовъ см. Haber, Thermodynamik technischer Gasreactionen.) непримѣнимо въ данномъ случаѣ, такъ какъ: 1) превращеніе метиловаго спирта въ формальдегидъ состоитъ изъ 4-хъ по крайней мѣрѣ реакцій и въ главной реакціи, какъ бы мы ее ни понимали, является необратимымъ процессомъ и 2) нельзя было опредѣлить температуру, до какой контактъ былъ нагрѣтъ, по причинамъ, выясненнымъ вполнѣ въ дальнѣйшемъ изложеніи. Вслѣдствіе этого, вычислить константу въ вышеприведенномъ термодинамическомъ уравненіи намъ не представлялось возможности. Но подсчитать величину Q_0 въ отдѣльныхъ случаяхъ было вполнѣ возможно; величина эта, раздѣленная на количество литровъ газовой смѣси предъ началомъ контакта въ каждомъ частномъ случаѣ можетъ играть роль критерія процесса въ желательную или нежелательную сторону.

Попробуемъ вкратцѣ разобраться въ термодинамикѣ процесса.

Во 2-й статьѣ, въ которой я изложилъ результаты своихъ наблюденій надъ контактнымъ дѣйствіемъ платины и желѣза при превращеніи CH_3OH въ CH_2O, я уже упомянулъ, что среди исходящихъ газообразныхъ продуктовъ мною констатировано присутствіе какого-то газа, природу котораго установить мнѣ долго не удавалось. Газъ этотъ характеризуется запахомъ, напоминающимъ медленно окисляющійся фосфоръ. Когда контактомъ я бралъ мѣдь, то такого запаха мною не наблюдалось, хотя не во всѣхъ случаяхъ я пользовался этимъ признакомъ для распознаванія его присутствія, а потому я предположилъ, что въ исходящихъ газахъ вовсе не содержится этого газа, а то, что поглощалось губчатымъ палладіемъ мною принималось всецѣло за водородъ. Но при учитываніи количества водорода на основаніи связанного при реакціяхъ кислорода, я находилъ всегда нѣкоторую разницу между количествомъ водорода, вычисляемымъ по связанному кислороду, и всѣмъ количествомъ учтеннаго при процессѣ водорода; еще такую въ

небольшихъ предѣлахъ разницу возможно допустить для одного—двухъ опытовъ вслѣдствіе аналитической ошибки, но отмѣчаемая разность для цѣлаго ряда опытовъ является показателемъ того, что она происходитъ отъ нѣкоторыхъ постоянныхъ причинъ. Чтобы провѣрить свои заключенія, я задался цѣлью составить такое уравненіе, которое дало бы мнѣ возможность вычислить количество исходящихъ газовъ, опредѣливъ предварительно количество пропущеннаго чрезъ аппаратъ воздуха, количество CH^2O и процентный составъ исходящихъ газовъ относительно CO^2 O^2 и CO. Уравненіе это мною составлено въ предположеніи, что, кромѣ H^2 и опредѣляемыхъ анализомъ газовъ, другихъ, напр. CH^4, въ газовой смѣси не содержится; и дѣйствительно мною не было обнаружено метана. Вотъ основанія для вывода уравненія.

Пусть V—объемъ просасываемаго воздуха, отсчитанный при помощи газовыхъ часовъ.

0,21 V соотвѣт. кислороду.

0,79 V „ азоту (и рѣдкимъ газамъ).

Исходящіе изъ аппарата газы пусть составляютъ X объемъ. Анализъ ихъ далъ:

a % CO^2

b % O^2

c % CO.

Пусть далѣе общее содержаніе $CH^2O = m$ грам.; перечислимъ это количество на водородъ по равенству: $CH^2OH = CH^2O + H^2$, принявъ, что грамміолекула $CH^2O \rightarrow$ граммол. H^2 или 22,4 л. газа при 0^0 и 760 мм. баром. давленія. Отсюда: m грам. CH^2O должны соотвѣтствовать $\frac{22,4m}{30}$. H^2 при 0^0 и 760 мм.

Если отъ общаго количества исходящихъ газовъ X мы отнимемъ: CO^2, O и CO, то получимъ весь этотъ азотъ+водородъ:

$$X - \frac{(a+b+c)X}{100} = 0,79V + y \quad (\text{гдѣ } y = \text{объему водорода, содержащемуся въ исходящихъ газахъ}). \quad . \quad . \quad (1).$$

Чему же равняется y?

$$y = \frac{2(a+b+c)X}{100} + \frac{22,4m.760.(273+t)}{30.(H-f).273} - 2(0,21V - \frac{aX}{2.100}) \quad . \quad . \quad (2)$$

Вставивъ эту величину y (2) въ уравненіе (1), получимъ:

$$X - \frac{a+b+c}{100}X = 0,79V + \frac{(3a+2b+2c)}{100}X + \frac{22,4m.760.(273+t)}{30.(H-f).273} - 2.0,21V,$$

$$\text{или } X = \frac{37V + \frac{100.224m.760.(273+t)}{30(H-f).273}}{100 - 4a - 3b - 3c}$$

(Здѣсь H—барометрич. давленіе во время опыта, f—упругость водяныхъ паровъ, соотвѣт. t).

Итакъ для рѣшенія этого уравненія имѣются всѣ данныя. Вставивъ числовыя величины для 121 оп., я получилъ

$$X = \frac{37.148 + 100.37,01}{100 - 42,4} = \frac{9177}{57,6} = 159,3л.$$

Между тѣмъ какъ на основаніи газоваго анализа, по оставшемуся N, вычислено было количество исходящихъ газовъ=171,4. Разность=12,1 л.

Для опыта 122: $X = \frac{37.144 + 100.39.749}{100 - 42} = \frac{9302,9}{58} = 160,4$

Газовый же анализъ далъ 166,07. Разность=6,03.

Для опыта 125: $X = \frac{37.151 + 100.25,62}{100 - 40,9} = \frac{8149}{59,1} = 137,88.$

Газовый же анализъ далъ въ дѣйствительности: 163. Разность 163—137, 88=25,12.

Для опыта 129: $X = \frac{37.161 + 100.31,685}{100 - 41,2} = \frac{9125.1}{58,8} = 155,1.$

На основаніи газоваго анализа: 165,1. Разность=10.

Для опыта 120: $X = \frac{8821}{57,4} = 153,6.$ Газовый же анализъ далъ 181. Разность 27,4.

Для опыта 111: $X = \frac{37.150 + 100.8,296}{44,8} = \frac{6379,6}{44,8} = 142,4.$

На самомъ же дѣлѣ газовый анализъ далъ для X: 168:08. Разность=25,68.

Для опыта 115: $X = \frac{5976,2}{50,4} = 118,57$ л. Газовый же анализъ далъ для X:183. Разность=64,83.

Въ опытѣ 111: контактомъ взята была платина (слой 8 сант.= 26 гр.), помѣщенная въ мѣдной трубкѣ діам. 19 мм.

Въ опытѣ 115: контактомъ взята была платиновая сѣтка, помѣщенная слоемъ 4 сант.=21 гр. въ стеклянной трубкѣ (для органич. анализа).

Въ вышеприведенныхъ уравненіяхъ для полученія X, соотвѣтствующаго истинному количеству исходящихъ газовъ, слѣдуетъ или увеличить числитель, или уменьшить знаменатель. Въ числитель входятъ величины постоянныя. Въ знаменатель также входятъ постоянныя величины, опредѣляемыя аналитически для CO^2, O, CO. Ихъ тоже нельзя измѣнять. Отсюда такой выводъ: въ количествѣ водорода, которое мы опредѣляли при помощи губчатаго палладія, содержится нѣкоторый газъ, сжигаемый упомянутымъ реактивомъ. А чтобы судить, какое количество другого газа содержится въ газовой смѣси, я воспользовался вышеприведенными равенствами такимъ образомъ:

Для оп. 121: $\frac{9177}{100-42,4-y^1}=171,4$; отсюда $y^1=4,06\%$

" " 122: $y^1=1,99\%$

" " 125: $y^1=9,11\%$

" " 129: $y^1=3,55\%$

" " 120: $y^1=8,66\%$

" " 111: $y^1=6,844\%$

" " 115: $y^1=17,815\%$

Такъ какъ неизвѣстный газъ мною былъ опредѣленъ какъ этиленъ, и такъ какъ происхожденіе его я объясняю возстановленіемъ окиси углерода согласно равенства:

$$2CO+4H^2=C^2H^4+2H^2O,$$

то вычисленныя разности (y^1) по водороду надо раздѣлить на четыре, чтобы получить количество этилена.

Синтезъ C^2H^4 изъ окиси углерода и водорода при помощи кокса, пропитаннаго возстановленными палладіемъ и никелемъ, см. дальше въ этой книгѣ.

Нарисуемъ теперь картину газоваго состоянія въ трубкѣ до процесса превращенія метиловаго спирта въ CH^2O и послѣ процесса въ каждомъ изъ вышепомянутыхъ опытовъ.

Опытъ 121.

До вступленія газовой смѣси въ контактную сѣтку (по привед. къ 0° и 760 мм. барометр. давленія).

N	111,102 л.	
O^2	29,534 "	
$CH^2(OH)$	71,4 "	=102 гр.
Итого	212,4 л.	

29,534: 71,4=0,4136:1

29,534:212,4=0,13904:1

71,4 :212,4=0,3361:1

212,4:261,09=0,8135:1

Послѣ реакціи, пройдя контактную сѣтку (по привед. къ 0° и 760 мм. барометр. давленія).

N^2	111,102 л.
CH^2O	35,168 "
CO^2	11,4012 "
CO	6,19 "
$CH^2(OH)$	18,642 "
O^2	1,62 "
H^2O	44,408 "
H^2 и этилена, опред. съ водор.	32,56 л.
Итого	261,091 л.

Такъ какъ я допускаю, что реакція въ контактномъ слоѣ протекаетъ не вдругъ, а постепенно, то среднее количество прошедшихъ чрезъ контактъ газовъ равняется $(212,4+261,09):2=236,745$ л.

Отсюда средняя скорость прохожденія газовъ чрезъ поперечный слой контактной сѣтки=236,745 : 60=3,945 л. въ 1 м.

Средняя концентрація водяныхъ паровъ:

$$44,408:\frac{473,491}{2}=0,1874:1.$$

Израсходовано кислорода на окисленіе H^2 } 22,2134 : 29,534=75,19%

Опытъ 122.

N^2	109,81	л.
O^2	29,19	"
$CH^2(OH)$	74,55	"
H^2O	0,214	"
Итого	214,172	л.

29,19 : 74,55=0,3915 : 1

29,19 : 214,17=0,1362 : 1

74,55 : 214,17=0,34808 : 1

214,172 : 262,395=0,8124 : 1

N^2	109,81	л.
CH^2O	36,123	"
CO^2	10,578	"
CO	6,412	"
$CH^2(OH)$	21,406	"
O^2	1,924	"
H^2O	0,622	"
H^2O	43,948	"
H^2 и этилена, принимаемаго за водор.	31,582	"
Итого	262,395	л.

Среднее количество прошедшихъ чрезъ контактъ газовъ равняется

$$\frac{214,172+262,395}{2}=238,28 \text{ л.}$$

Средняя скорость прохожденія газовъ чрезъ поперечный слой контактной сѣтки: 238,28 : 60=3,97 въ 1 мин.

Средняя концентрація водяныхъ паровъ:

44,57 : 238,28=0,187 : 1.

Израсходовано кислорода на окисленіе H^2 } 70,52%

Опытъ 125.

N^2	112,39 л.	N^2	112,32 л.
O^2	29,88 „	CH^2O	32,5125 л.
$CH^3(OH)$	84,42 „ =120,6 гр.	CO^2	7,9858 „
H^2O	2,987 „	$CH^3(OH)$	43,9217 „
Итого	. 229,7 л.	O^2	10 289 л.
		H^2O	2,987 „
		H^2O	31,196 „
		H^2 и этилена, принимаемаго за H^2 — 23,036 „	
		Итого	. 264,241 л.

29,88: 84,42=0,3539:1
29,88:229,7 =0,1257:1
84,42:229,7 =0,3675:1

229,7:264=0,87:1

Среднее количество прошедшихъ чрезъ контактный слой газовъ равняется $\frac{229,7+264,3}{2}$ =247.

Средняя скорость прохожденія газовъ чрезъ поперечное сѣченіе контактной сѣтки: 247:60=4,116 л. въ 1 мин.

Начальная концетрація водяныхъ паровъ:

2,987:229,7=0,0134:1.

Конечная концентрація водяныхъ паровъ:

34,1756:264,302=0,1294.

Средняя концентрація водяныхъ паровъ:

34,1756:247=0,1385.

Израсходовано кислорода на окисленіе H^2 } 52,53%

Опытъ 129.

N^2	121,38 л.	N^2	121,38 л.
O^2	32,26 „ =108 гр.	CH^2O	30,237 „
$CH^3(OH)$	76,225 „	CO^2	13,86 „
Итого	. 229,865 л.	CO	2,84 „
		$CH^3(OH)$	29,295 „
		O^2	0,3149 „
		H^2O	50,033 „
		H^2 и этилена, принимаемаго за H—	17,35 „
		Итого	. 264,31 л.

32,26 : 76,225=0,423 :1
32,26 :229,865=0,1403:1
76,225:229,865=0,3311:1

229,865:264,31=0,869

Среднее количество прошедшихъ чрезъ контактный слой газовъ= $\frac{229,865+264,31}{2}$ =247,59.

Средняя скорость прохожденія газовъ чрезъ поперечное сѣченіе контактной сѣтки: 247,5:65=3,807 л. въ 1 мин.

Средняя концентрація водяныхъ паровъ:

50,033:247,59=0,202.

Израсходовано кислорода на окисленіе H^2 } 77,54%

Опытъ 120.

N^2	112,636 л.	N^2	112,636 л.
O^2	29,941 „	CH^2O	30,542 „
$CH^3(OH)$	72,8 „ =104 гр.	CO^2	11,273 „
Итого	. 215,377 л.	CO	5,817 „
		$CH^3(OH)$	25,168 „
		O^2	3,418 „
		H^2O	41,76 „
		H^2 и этилена, принимаемаго за водор.	37,76 „
		Итого	. 268,374 л.

29,941: 72,8 =0,411
29,94:215,377=0,13901
72,8 :215,377=0,338

215,377:268,374=0,802

Среднее количество прошедшихъ чрезъ контактный слой газовъ = $\frac{215,377+268,374}{2}$ =241,87.

Средняя скорость прохожденія газовъ чрезъ поперечное сѣченіе контактной сѣтки 241,87:61=3,965 л. въ 1 мин.

Средняя концентрація водяныхъ паровъ: 0,1726:1.

Израсходовано кислорода на окисленіе H^2 } 69,74%

Опытъ 115. (Контактъ—платиновая сѣтка)

N^2	108,85 л.	N^2	108,85 л.
O^2	28,94 „	CH^2O	2,839 „
$CH^3(OH)$	75,74 „ =108,2 гр.	CO^2	5,62 „
H^2O	0,9955 л.	CO	19,49 „
Итого	. 214,53 л.	$CH^3(OH)$	47,747 „
		O^2	0,3305 „
		H^2O	51,59 „
		H^2 и этилена, принимаемаго за водор.	=30,86 „
		Итого	. 267,33 л.

28,94: 75,74=0,38209:1
28,94:214,53=0,1349 :1
75,74:214,53=0,35305:1

214,53:267,33=0,8024:1

Среднее количество прошедшихъ чрезъ контактный слой газовъ= $\frac{214,53+267,33}{2}$ =240,93.

Средняя скорость прохожденія газовъ чрезъ поперечное сѣченіе контактной сѣтки 240,93:60=4,0156 л. въ 1 мин.

Средняя концентрація водяныхъ паровъ: 0,2141:1.

Израсходовано кислорода на окисленіе H^2:89,1%.

Подсчитаемъ теперь тотъ тепловый эффектъ, который получается

въ условіяхъ каждаго вышеприведеннаго опыта.

Опытъ 121.

Расходъ 100%-наго спирта 102 гр. Опытъ 60 минутъ Пропущено воздуха 448 л. 1 л. воздуха уносилъ съ собою 0,689 гр. CH^3OH. Превращенію подверглось 74,24% $CH^3(OH)$.

Кислорода израсходовано . $148 \times 0{,}21 = 31{,}08$ л.

Осталось въ исход. газахъ . . . . . — 1,714 „

Кислорода пошло на окисленіе . . . 29,366 л.

„ „ на окисленіе CO —

„ „ въ CO^2 (3,5%) . . 5,999 л.

„ „ на окисленіе H^2 . 23,367 л.

Этимъ кислородомъ окислено 46,734 л. H^2 при 765,855 мм. и 16,125°. По приведеніи къ 760 мм. и 0°=44,408.

32 гр. $CH^3(OH)$ для каталитич. разложенія потребуютъ —27,9 К.

75,74 „ „ „ „ „ „ x.

x=—66,03 К.

22,4 л. H^2, соединяясь съ 11,2 л. O, выдѣляютъ +58,3 К

44,408 л., „ „ „ „ „ x_1

x_1=+115,57 К

22,4 л. CH^2O, разлагаясь на CO и H^2, выдѣляютъ +4 К.

17,59 л. „ „ „ „ „ „ x_2

x_2=3,14107 К.

22,4 л. CO, окисляясь кислородомъ, выдѣляютъ +65,9 К.

11,401 л. „ „ „ „ x_3

x_3=33,295 К.

Итого . . . 152—66,03=85,976 К.

Тепловый эффектъ выражается +85,976 К.

На 1 л. пропущеннаго воздуха съ парами спирта приходится: 85,976:148=0,5805 К.

1 л. газовой смѣси при контактѣ выдѣляетъ 85,976:212,4=0,4047 К

1 гр. превращаемаго въ процессѣ спирта выдѣляетъ:

85,976:75,74=1,135 К.

Опытъ 122.

Расходъ спирта 107 гр. (99,53%-наго). 106,5 гр. $CH^3(OH)$ и 0,5 гр. H^2O. Опытъ продолжался 60 минутъ. 1 л. воздуха уносилъ съ собою 0,743 гр. (99,53%) спирта. Превращеніе во время процесса 71,28% CH^3OH.

Кислорода, на окисленіе водорода, израсходовано 22,767 л.

Окислилось 45,534 л. H^2, что по приведеніи къ 0° и 760 мм.= 43,948 л. 32 гр. $CH^3(OH)$ для каталитич. разложенія требуютъ—27,9 К.

75,92 гр. „ „ „ „ x

x=—66,192 К.

22,4 л. H^2 соединяясь съ O, выдѣляютъ +58,3

43,948 л. „ „ „ „ + x_1

x_1=+114,38 К.

22,4 л. CH^2O, разлагаясь на CO и H^2 выдѣляютъ +4 К.

16, 99 л. „ „ „ „ „ x_2

x_2=+3,033 К.

22,4 л. CO, окисляясь въ CO^2, выдѣляютъ +65,9 К.

10,578 л. „ „ „ „ x_3

x_3=+31,164 К.

Тепловой эффектъ выражается:

148,58—66,19=82,39 К.

На 1 л. пропущеннаго воздуха съ парами спирта и влажности (H^2O) приходится: 82,39:144=0,572 К.

1 л. газовой смѣси при контактѣ выдѣляетъ:

82,39:214,17=0,384 К.

1 гр. превращеннаго въ процессѣ спирта выдѣляетъ:

82,39:75,92=1,085 К.

Опытъ 125.

Тепловый эффектъ выражается:

106,126—50,44=+55,686

На 1 л. пропущеннаго воздуха съ парами спирта и влажности приходится: 55,686:151=0,3687 К.

1 л. газовой смѣси при контактѣ выдѣляетъ 55,686:229,7=0,242 К.

1 гр. превращаемаго въ процессѣ спирта выдѣляетъ:

55,686:45,9=1,21 К.

Опытъ 129.

Тепловый эффектъ выражается:

173,85—58,45=+115,4 К.

На 1 л. пропущеннаго воздуха съ парами спирта приходится:

115,4:161=0,7168 К.

1. л. газовой смѣси при контактѣ выдѣляетъ:

115,4:229,865=0,502 К.

1 гр. превращеннаго въ процессѣ спирта выдѣляетъ:

115,4:67,056=1,706 K.

Опытъ 120.

Тепловой эффектъ выражается 144,935—59,32=+85,615 K.

На 1 л. пропущеннаго воздуха съ парами спирта приходится:

85,615:151=0,567 K.

1 л. газовой смѣси при контактѣ выдѣляетъ:

85,615:215,377=0,397 K.

1 гр. превращеннаго въ процессѣ спирта выдѣляетъ:

85,615:68,04=1,258 K.

Опытъ 115.

Тепловой эффектъ выражается: 155,34—34,72=+120,62 K.

На 1 л. пропущеннаго воздуха съ парами спирта и влажности приходится 120,62:153=0,788 K.

1. л. газовой смѣси при контактѣ выдѣляетъ:

120,62:214,53=0,562 K.

1 гр. превращаемаго во время процесса спирта выдѣляетъ:

120,62:39,993=3,01 K.

Изъ обозрѣнія термохимическихъ данныхъ 6 опытовъ, которые всѣ сопровождались самонакаливаніемъ контакта, вытекаетъ слѣдующее положеніе: чтобы реакція протекала съ самонакаливаніемъ, необходимо поставить ее въ такія опытныя условія, чтобы на каждый литръ вводимаго въ аппаратъ воздуха приходилось (выдѣлялось) по крайней мѣрѣ 0,5K. Это предѣлъ, при которомъ процессъ идетъ безъ внѣшняго расхода теплоты. Какъ только во время процесса по условіямъ опыта начинаетъ выдѣляться меньше 0,5K на 1 л. пропускаемаго воздуха (какъ напримѣръ: 125 оп.), требуется внѣшній подогрѣвъ.

Куда же тратится выдѣляющаяся теплота, которой въ 1 минуту должно выдѣляться около 1,25K? (это предѣлъ)

Прежде всего она тратится на прогрѣваніе воздуха, паровъ спирта и влажности, если спиртъ не 100%-ный, наконецъ для поддержанія самаго контакта въ раскаленномъ состояніи, при чемъ громадную роль играютъ природа контакта, толщина проволоки сѣтки и масса ея (длина и вѣсъ). Чѣмъ ближе спиртъ къ нормальной концентраціи [0,5 гр. $CH^3(OH)$ на 1 л. пропускаемаго воздуха], тѣмъ больше выдѣляется калорій при реакціи; см. оп. 129. Чѣмъ больше концентрація спирта, тѣмъ меньше выдѣляется теплоты (оп. 125). Начальная влажность не столько понижаетъ тепловой эффектъ и тѣмъ самымъ вліяетъ въ неблагопріятную сторону на выходы CH^2O, сколько оказываетъ

вліяніе на окисляемость мѣднаго контакта, первыхъ его слоевъ: такимъ образомъ уменьшаетъ контактное дѣйствіе (оп. 125) сѣтч. мѣди. Слишкомъ высокій тепловой эффектъ (оп. 129, 115) характеризуется также менѣе благопріятными выходами по отношенію къ CH^2O: большое количество теплоты, выдѣляющейся при этомъ, раскаливаетъ контактъ выше нѣкоторой нормы и способствуетъ болѣе быстрому разложенію CH^2O на CO и H^2 и окисленію H^2, вслѣдствіе чего получается превышающая нормальный предѣлъ разбавленность паровъ спирта влажностью, т. е. концентрація водяныхъ паровъ превышаетъ предѣлъ 0,187:1 (въ опытахъ 129 и 115 она равняется: 0,202:1 и 0,214:1). Какъ результатъ высокой концентраціи водяныхъ паровъ въ оп. 129, задняя колбаски мѣдной сѣтки начинаетъ немного тускнѣть, между тѣмъ какъ первая колбаска послѣ опыта представляла блестящую поверхность. Въ этомъ случаѣ увеличеніе слоя и вѣса контакта могло бы понизить температуру его и такимъ образомъ уменьшить тепловой эффектъ. Но умѣрять реакцію, если она протекаетъ слишкомъ сильно, увеличеніемъ слоя или массы контакта во время самого процесса неудобно; достичь этого можно охлажденіемъ трубки, въ которой помѣщенъ контактъ, струей воздуха. Мѣриломъ правильности процесса должно служить количество выдѣляющагося водорода: если исходящіе газы содержатъ около 19—20% водорода и зажженные горятъ, процессъ идетъ правильно (здѣсь въ числѣ H^2 заключается и этиленъ)

§ 62. Такъ какъ тепловой эффектъ служитъ выразителемъ процесса со стороны его интенсивности въ каждый моментъ времени, то установимъ зависимость его отъ концетрацій $CH^3(OH)$ и O^2 и средней скорости прохожденія газовой смѣси чрезъ контактъ въ 1 мин.

Условія оп. 121 и 122 будемъ считать самыми выгодными. Тогда для зависимости можно вывести слѣдующія данныя: объемное отношеніе кислорода ко всему количеству паровъ спирта должно равняться 0,4:1; отношеніе кислорода ко всей газовой смѣси=0,1375:1 и паровъ спирта къ той газовой смѣси=0,342:1. Когда отношеніе O къ $CH^3(OH)$ больше 0,4:1 (оп. 129), т. е. стремится къ предѣлу 0,5:1, и меньше 0,4:1 (125 оп.), тогда создаются реакціонныя условія, понижающія выходъ въ видѣ CH^2O. [Заключеніе это относится къ мѣдному и платиновому сѣтчатому контакту].

Процессъ превращенія метиловаго спирта въ CH^2O протекаетъ преимущественно по равенству:

$$2CH^3(OH)+O^2=2CH^2O+2H^2O$$

Такъ какъ этотъ процессъ характеризуется необратимостью и зависитъ отъ скорости прохожденія газовой смѣси чрезъ контактъ, то я выразилъ зависимость его интенсивности отъ концетрацій $CH^3(OH)$ и O и средней скорости прохожденія газовой смѣси чрезъ поперечное сѣченіе контакта формулой:

$\frac{C^2.C_1}{V^2}$; гдѣ C —концентрація $CH^3(OH)$

C_1 — „ O

V —средняя скорость въ 1 минуту.

Подставимъ въ эту формулу числовыя величины, найденныя нами въ опытахъ:

для оп. 121: $\frac{C^2.C_1}{V^2}=\frac{0,3361^2.0,13904}{(3,945)^2}=\frac{0,0157019}{(3,945)^2}=0,001013$

„ „ 122. $\frac{C^2.C_1}{V^2}=\frac{0,34808^2.0,1362}{(3,97)^2}=\frac{0,01650195}{(3,97)^2}=0,001045$

„ „ 129: $\frac{C^2.C_1}{V^2}=\frac{0,3311^2.0,1403}{(3,8)^2}=\frac{0,0153807}{(3,8)^2}=0,001065$

„ „ 125: $\frac{C^2.C_1}{V^2}=\frac{0,3675^2.0,1257}{(4,116)^2}=\frac{0,01697657}{(4,116)^2}=0,001002$

„ „ 120: $\frac{C^2.C_1}{V^2}=\frac{0,338^2.0,13901}{(3,965)^2}=\frac{0,015881}{(3,965)^2}=0,00101.$

„ „ 115: $\frac{C^2.C_1}{V^2}=\frac{0,35305^2.0,1349}{(4,015)^2}=\frac{0,0168145}{(4,015)^2}=0,00104.$

Итакъ величина $\frac{C^2.C_1}{V^2}$ въ среднемъ=0,00103 (для мѣднаго контакта при сѣченіи его въ діам. 16 мм.), т. е. величина постоянная.

Признавая за наивыгоднѣйшія концентраціи паровъ $CH^3(OH)$ и O: 0,342:1 и 0,1375:1, а также среднюю скорость прохожденія (въ 1 мин.) газовъ смѣси: 3,95 л., выводимъ для нихъ идеальныя условія:

$\frac{C^2.C_1}{V^2}=\frac{0,342^2.0,1375}{(3,95)^2}=\frac{0,016083}{(3,95)^2}=0,001031$

Отсюда для нормальнаго самодѣйствующаго процесса произведеніе $C^2.C_1$ должно приближаться къ 0,016. Если его величина меньше 0,016, напр стремится къ 0,015, то процессъ идетъ слишкомъ энергично; наоборотъ, когда $C^2.C_1$ больше 0,016, реакція протекаетъ вяло, замедленно (Заключенія относятся къ мѣдному контакту.)

Предложимъ теперь, что концентрація кислорода относится къ концентраціи паровъ спирта какъ 0,5:1 (т. е. на 2 мол. $CH^3(OH)$ строго приходится 1 мол. O^2). Къ какому процессу мы придемъ тогда? Къ нормальному или непормальному?

Для рѣшенія этого вопроса составимъ два уравненія:

$C_1:C=0,5:1$

$C^2.C_1=0,016$

Рѣшая эти уравненія, найдемъ для C 0,3175—0,318

„ „ „ „ „ C_1 0,15875—0,159

А такъ какъ $\frac{C^2.C_1}{V^2}$=const=0,00103, то имѣемъ для V: 3,95.

Но опытъ 129 учитъ, что, при уменьшеніи концентраціи для паровъ спирта и при поднятіи ея для кислорода, сильно поднимается реакція въ сторону окисленія H^2 и разложенія CH^2O на CO и H^2, въ результатѣ уменьшаются выходы въ формѣ CH^2O.

И такъ процессъ начинаетъ протекать и протекаетъ съ самонакаливаніемъ платиноваго и мѣднаго сѣтчатаго контакта лишь тогда, когда концентраціи паровъ CH^3OH и O, а также скорость прохожденія всей газовой смѣси чрезъ поперечный слой (діам. 16 мм.) контакта, подчиняются закономѣрности:

$\frac{C^2.C_1}{V^2}$.

Наивыгоднѣйшія концентраціи: C=0,342; C_1=0,1375.

Наивыгоднѣйшая средняя скорость въ 1 минуту: V=3,95.

Если концентрація C>0,3675, а C_1—ниже 0,1257, то самонакаливаніе прекращается.

Если же концентрація C приближается къ 0,3311, а концентраціи C_1 выше 0,14, то процессъ можетъ идти нежелательно энергично (для цѣли добыванія CH^2O).

Этими предѣлами опредѣляется раскаливаемость поперечнаго сѣченія контакта изъ мѣдной сѣтки діам. 16 мм., и только. Но эти предѣлы ничего не говорятъ о выходахъ въ процентномъ отношеніи.

На константы K_1 и K_2 (т. е. на величины первоначальнаго окисленія: $CH^3(OH)+O=CH^2O+H^2O$ и вторичнаго распада $CH^2O=CO+H^2$) оказываютъ вліяніе какъ величина мѣднаго контакта (его масса, длина и число нитей въ квадр. сант.), такъ и его температура. Послѣдняя находится въ строгомъ соотношеніи съ массой: масса контакта является умѣрителемъ температуры; т. е. при слишкомъ энергичномъ процессѣ

сѣ, когда концентрація паровъ $CH^3(OH) \leq 0{,}342$, приближается напр. къ 0,33 (129 сп.), увеличеніе массы контакта можетъ понизить температуру и тѣмъ самымъ направить процессъ въ желательную сторону (относительно выходовъ CH^2O). При однихъ и тѣхъ же благопріятныхъ (ср. 121 и 120 оп.) условіяхъ концентрацій, увеличеніе массы контакта дальше извѣстной нормы вызываетъ понижение температуры контактнаго слоя, и вмѣстѣ съ этимъ понижается процентъ первоначальнаго разложенія (контакта K_1). Уменьшеніе массы контакта ниже опредѣленной нормы въ нѣкоторыхъ случаяхъ можетъ благопріятно отозваться на процессѣ, если концентраціи C превосходитъ предѣлъ 0,34 2, между тѣмъ какъ C_1 и V находятся въ предѣлахъ закономѣрности: нормальный слой контакта въ этихъ условіяхъ былъ бы немного великъ и вызвалъ уменьшеніе раскаливанія и тѣмъ самымъ ослабилъ бы энергію процесса: Длина слоя и число нитей сѣтки при процессѣ играютъ существенную роль: отъ этихъ факторовъ зависитъ число ударовъ, которое должна сдѣлать каждая молекула газовой смѣси при своемъ прохожденіи чрезъ контактъ. При сѣченіи контактнаго слоя 16 мм. (діам.), длина его должна равняться 12 сант. и число нитей на кв. сант. 15×15. Такимъ образомъ, при прохожденіи чрезъ слой въ 12 сант., газовыя молекулы должны встрѣтить $12 \times 15 = 180$ нитей. Этотъ нормальный слой, при надлежащихъ концентраціяхъ C, C_1 и V можетъ дать такія константы, какъ $K_1 = 75—71\%$ и $K_2 = 48—49\%$. Это—наивысшіе выходы, достижимые въ условіяхъ опыта. (Оп. 129 даетъ $K_2 = 55^0/_0$).

Температура раскаленнаго слоя, находясь съ одной стороны въ зависимости отъ $\frac{C^2.C_1}{V^2} = \text{const}$. для попереч. слоя въ 16 мм. діам., а съ другой—отъ массы контакта и числа ударныхъ поверхностей, во время процесса устанавливается сама собою и на разложеніе оказываетъ громадное вліяніе. Самонакаливанію подвергается не весь контактъ, а только передняя его часть, встрѣчающая прежде всего газовую смѣсь при ея прохожденіи; она дѣйствуетъ на первоначальное разложеніе и окисленіе. Задняя часть контакта, не раскаливающаяся, вліяетъ по преимуществу на вторичный процессъ; такимъ образомъ она является какъ бы безполезной, если не вредной для дѣла, но избавиться отъ нея нельзя, такъ какъ она служитъ модераторомъ для развивающейся слишкомъ высоко температуры въ передней части контакта, своимъ нагрѣваніемъ умѣряя температуру всей массы. Во всякомъ случаѣ я

установилъ желательный предѣлъ величины слоя контакта: 12 сант., 180 нитей по длинѣ, а вѣсъ 32 гр. Въ этомъ предѣлѣ контактное дѣйствіе находится въ зависимости отъ числа ударныхъ поверхостей (а слѣд. и отъ массы, при соблюденіи условія $\frac{C^2.C_1}{V^2}$ для поперечнаго слоя сѣтчатаго контакта=16 мм. діам.

Во всѣхъ опытахъ количество пропускаемаго чрезъ спиртъ воздуха колеблется въ теченіе 60 мин. отъ 139 до 142 л. (по приведеніи къ 0^0 и 760 мм. бар. д.), а слѣдовательно и количество кислорода отъ 29,77 до 29,19 л., т. е. болѣе или менѣе постоянное, относительное же количество его зависитъ отъ содержанія паровъ $CH^3(OH)$; поэтому для превращенія $CH^3(OH)$ въ CH^2O очень важно поддерживать строгій контроль концентраціи спиртовыхъ паровъ, каковой и слѣдуетъ сообразовать съ температурой спирта. На основаніи этого, для достиженія большей производительности процесса въ желательную сторону, надо въ парахъ спирта и воздуха, при выходѣ ихъ смѣси изъ дефлегматора аппарата, придерживаться опредѣленной температуры 42,5°—43°, если спиртъ взятъ былъ 90% ый и 40°—41°, если спиртъ 93%-ый.

Теперь перехожу къ слѣдующимъ выводамъ о мѣдномъ сѣтчатомъ контактѣ.

Мѣдь, какъ пирогенетическій катализаторъ, являясь переносителемъ кислорода на окисляемое тѣло $CH^3(OH)$, въ реакціи участвуетъ не столько своей массой, сколько своей поверхностью и расположеніемъ своихъ частей, а потому ея дѣйствіе нельзя опредѣлить просто какъ пропорціональное массѣ (вѣсу) вещества, а скорѣе пропорціональное количеству и величинѣ ударныхъ поверхностей, противопоставляемыхъ въ контактѣ газовой смѣси. Но здѣсь выясняется еще нѣкоторая подробность, совершенно новая въ контактномъ вопросѣ. Для того, чтобы реакція протекала съ самораскаливаніемъ контакта, онъ долженъ быть сосредоточенъ на небольшомъ пространствѣ и обладать такимъ количествомъ массы, чтобы вся теплота, выдѣляющаяся при процессѣ, быстро накоплялась въ немъ и раскаляла его [Роль коллектора теплоты]. Другая роль контакта—роль переносителя кислорода; для ея выполненія онъ долженъ представлять наибольшую ударную поверхность газовымъ частицамъ, а для достиженія частоты ударовъ, необходимо, чтобы ударная поверхность была не одна, а ихъ много. Но увеличивать ихъ безконечно нельзя; тѣмъ самымъ увеличивается масса контакта, которая нагрѣвается и понижаетъ температуру всего контакта и соприкасающей-

ся съ нимъ газовой массы. Кромѣ того, превращеніе метиловаго спирта въ CH^2O сопровождается побочными реакціями, на которыя также отражается увеличеніе числа ударныхъ поверхностей. При прочихъ равныхъ условіяхъ, здѣсь для достиженія надлежащей температуры немалое значеніе имѣетъ теплоемкость матеріала контактнаго слоя; она не должна быть очень малой; теплоемкость мѣди 0,095, а платины 0,032. Поэтому платина въ 3 раза скорѣе можетъ нагрѣться, нежели мѣдь; слѣдовательно, при выдѣленіи одного и того количества теплоты для достиженія одной и той же температуры, напр., свѣтло-краснаго каленія, потребуется втрое больше платины по вѣсу, чѣмъ мѣди (напр., если мѣди достаточно 32 гр. при діам. сѣченія 16 мм., то платины 96 гр.); выражаясь иными словами: или при сохраненіи толщины нитокъ въ сѣткѣ, надо самую платиновую сѣтку увеличить втрое въ длину, или платиновая проволока, идущая для сѣтки, должна быть втрое толще, чѣмъ мѣдная; но измѣненія массы въ ту или другую сторону влекутъ за собою иное расположеніе частей контакта и удорожаютъ въ техникѣ самое производство. Словомъ, контактъ, при прочихъ равныхъ условіяхъ каталитическаго дѣйствія, долженъ обладать при наименьшей массѣ вещества, наибольшей ударной поверхностью, противополагаемой движенію газовыхъ частицъ, съ достаточнымъ для перемѣшиванія числомъ промежутковъ между ударными плоскостями и средней теплоемкостью металла. Изъ всѣхъ металловъ лучше всего удовлетворяетъ этимъ условіямъ мѣдь въ видѣ сѣтки. Въ этомъ отношеніи сѣтчатая мѣдь сравнительно съ другими катализаторами представляетъ особенность. Обращаю вниманіе въ вопросѣ о катализаторѣ на ту сторону, которая относится къ теплоемкости его, и на роль самой массы контакта, какъ умѣрителя реакціи. На эту особенность контакта до моего изслѣдованія никто не обращалъ вниманія. Возьмемъ еще другую сторону вопроса о катализаторѣ: это то, что относится къ ударнымъ поверхностямъ контакта. Обыкновенно послѣдній разсматривается со стороны массы и поверхности. Я же указываю на ударную поверхность его. Въ описаніи полочныхъ (плиточныхъ) башенъ своей конструкціи, Г. Лунге коснулся этого вопроса съ точки зрѣнія наилучшаго перемѣшиванія газовой массы, способствующаго реакціи. Я расширяю его дальше: при ударѣ важна не только бомбардировка поверхностей газовыми частицами и ихъ перемѣшиваніе, но и выравниваніе температуры газовой массы, а съ этимъ связанъ сдвигъ реакціи въ въ сторону оптимума процесса.

Воспользоваться термохимическими данными для вычисленія максимальной температуры, до которой можетъ накаливаться вся масса контакта и газовая смѣсь, проходящая чрезъ него, не представляется возможности, и вотъ на основаніи какихъ соображеній: какъ я уже не разъ упоминалъ, во время самаго процесса сѣтчатый контактъ прогрѣвается неравномѣрно: въ то время какъ передняя часть его находится въ раскаленномъ состояніи, задняя остается темной; температура на термометрѣ, соприкасающемся съ заднимъ слоемъ контакта, показываетъ отъ 300° до 420°, слѣдовательно не такъ уже велика. То же самое относится и до температуры газовой смѣси; отсюда, на протяженіи всей массы контакта, температура держится неравномѣрно, а потому, если бы мы на основаніи вычисленій составили заключеніе о температурѣ всей массы, то оно было бы далеко отъ дѣйствительнаго положенія вещей. И что всего удивительнѣе при такомъ неравномѣрномъ распредѣленіи теплоты, такъ это— то, что, несмотря на теплопроводность металла, передняя только часть контакта находится въ раскаленномъ состояніи, т. е. въ ней какъ бы сосредоточивается главнымъ образомъ выдѣлившаяся теплота. Посему я полагаю, что и въ случаѣ другихъ контактовъ происходитъ то же самое, особенно, если матеріалъ контакта отличается большой теплоемкостью и малой теплопроводностью, напр., асбестъ.

Теперь попытаемся установить нѣкоторую связь между величинами K_1 и K_2, т. е. константами первоначальнаго и вторичнаго разложенія.

Въ опыт. 120 и 121 разница въ K_1 обусловливается температурой контакта; послѣдняя же находится въ зависимости отъ массы послѣдняго (въ оп. 121 масса=32 гр., а въ оп. 120—48 гр.).

При тѣхъ же процессахъ, когда K_1 достигаетъ максимальной величины 75—71%, наблюдается стремленіе величины K_2 приблизится къ $\frac{1}{3} K_1$ (оп. 121, 122 и отъ части 120). Когда контактъ бываетъ раскаленъ болѣе, чѣмъ достаточно (напр., оп. 129), то K_2 стремится перейти предѣлъ $\frac{1}{3} K_1$; напротивъ, когда температура ниже, чѣмъ слѣдуетъ, то K_2—меньше $\frac{1}{3} K_1$, даже приближется къ $\frac{1}{4} K_1$ (оп. 125, 129, 109, 110), особенно это стремленіе наблюдается, когда умѣрителемъ температуры служитъ мѣдь своей массой (контактъ помѣщенъ въ мѣдную трубку, оп. 109, 110).

Этимъ я оканчиваю теоретическую часть своего изслѣдованія, по-

тому что связать величины K_1 и K_2 съ активированіемъ кислорода въ присутствіи мѣди я не имѣю многихъ данныхъ.

Закономѣрность: $\frac{C^2.C_1}{V^2}=0{,}00103$ мною найдена для наибольшей концентраціи C (т. е. наибольшаго содержанія паровъ $CH^3(OH$; въ газовой смѣси) лишь при условіи, чтобы процессъ протекалъ съ самонакаливаніемъ мѣднаго или платиноваго сѣтч. контакта.

Но получаются совершенно иныя величины константъ, если мы будемъ производить опыты при избыткѣ воздуха, т. е. при увеличеніи концентраціи C_1.

Примѣръ (130 оп.): въ теченіе 77 мин. было пропущено 234 л. и израсходовано 58 гр. $CH^3(OH)$ 98,9%-наго содержанія.

Въ 1 мин. 3,039 л. Получено 18,9 гр. CH^2O (K_2=37%). Газовый анализъ:

CO^2—10,2%
H—13.1 „
N— 76,7 „

Контактный мѣдный слой при самонакаливаніи принялъ вишнево-красное каленіе на протяж. 5 сант.

Константа: $\frac{C^2.C_1}{V^2}=\frac{0{,}1635^2.0{,}21}{(4{,}04)^2}=0{,}00043$, т. е. равняется 0,41 константы 0,00103.

Оказывается, что и при контактномъ окисленіи другихъ спиртовъ (одноатомныхъ), если реакція для достиженія самонакаливанія мѣднаго или платин. сѣтчатаго слоя протекаетъ съ избыткомъ воздуха, константа $\frac{C^2.C_1}{V^2}$ меньше 0,001; она колеблется между 0,0005 и 0,00025 *).

Заслуживаютъ вниманіе также опыты, поставленные съ платиновымъ или мѣднымъ сѣтчатымъ контактомъ, при чемъ платиновый контактъ, самонакаливающійся при реакціи, былъ помѣщенъ первымъ. Мною было найдено, что при употребленіи платинового контакта, какъ одного, такъ и смѣшаннаго, всегда получаются результаты, менѣе благопріятные относительно выходовъ какъ въ константахъ первоначальнаго разложенія K_1, такъ и въ K_2.

IV.

§ 63. Выяснивъ процессъ превращенія метилового спирта въ формальдегидъ съ теоретической стороны, я приступаю къ практической

*) Ж. Р. Х. О. 1908, вып. 2.

сторонѣ вопроса объ устройствѣ аппарата для такого превращенія пригоднаго въ заводской техникѣ, и постановкѣ самаго производства.

Первоначальный проэктъ.

Аппаратъ долженъ состоять изъ слѣдующихъ частей.

1-ая часть: смѣситель для насыщенія воздуха, требуемаго для превращенія въ процессѣ,—парами спирта.

2-ая часть: окислительный аппаратъ трубчатой системы для превращенія паровъ CH^2OH въ CH^2O и рядъ другихъ продуктовъ (CO,CO^2).

3-ья часть: холодильникъ змѣевиковой системы и конденсаторы (воздушный и водяные).

4-ая часть: газовые часы для отсчитыванія количества исходящихъ газовъ въ 1 минуту и вакуумъ-насосъ для просасыванія воздуха, требуемаго для реакціи.

5-ая часть: газгольдеръ, въ который отводится газовая смѣсь и изъ него расходуется въ случаѣ надобности съ подогрѣвательными цѣлями.

Смѣситель (черт. 6) представляетъ двойной перегонный аппаратъ, снабженный одной общей ректификаціонной колонкой, играющей роль дефлегматора.

Просасываемый черезъ спиртъ воздухъ подается по широкой трубѣ (діам. 50—60 мм.), предварительно прогрѣтый при своемъ прохожденіи между трубками окислительнаго аппарата, служа въ то же время для охлажденія въ случаѣ очень сильной реакціи внутри ихъ. Двойной перегонный кубъ предназначается для пріема (каждый изъ отдѣльности) 192 кил. (12 пуд.) метилового спирта въ 90% CH^2OH; нагрѣвается этотъ спиртъ водянымъ паромъ при помощи змѣевиковаго подогрѣвателя. Для указанія температуры чрезъ стѣнку куба въ жидкость помѣщенъ термометръ изогнутой формы. Для контроля уровня спирта въ кубѣ имѣется водомѣрное стекло съ дѣленіями на немъ. Ректификаціонная колонка высот. 2000 мм. и діам. 200 мм., внутри имѣетъ рядъ тарелокъ, снабженныхъ дырочками (число послѣднихъ, при діам. дырочки=4 мм., въ каждой тарелкѣ равняется 338; разстояніе между центрами дырочекъ=6 мм.). Число тарелокъ въ колонкѣ=20. Размѣръ каждаго перегоннаго куба, вмѣщающаго 192 кил.=12 пуд. (съ запасомъ на подъемъ $\frac{1}{3}$ высоты): 0,343 куб. м., при высотѣ 800 мм. и діам. 746 мм. Для прогрѣванія спирта достаточенъ мѣдный змѣевикъ

изъ трехъ оборотовъ діам. 37,5 мм. Перегонный аппаратъ и ректификаціонная колонка—изъ красной мѣди.

Окислительный аппаратъ трубчатой системы (черт. 6) снабженъ особой топкой (колосниковой) для предварительнаго подогрѣванія аппарата предъ началомъ процесса. Весь аппаратъ при помощи верхней чугунной или желѣзной плиты, въ которой прикрѣплены боковыя мѣдныя стѣнки окислительнаго аппарата, помѣщается въ желѣзный каркасъ (изъ углового желѣза), промежутки между желѣзнымъ контуромъ обкладываются изразцовымъ кирпичемъ; передняя же часть этой печи, гдѣ находятся отверстія топки и поддувала, образуется чугунною плитою. Благодаря такому устройству, аппаратъ пріобрѣтаетъ компактный видъ и не занимаетъ много мѣста.

Къ передней и задней боковымъ мѣднымъ стѣнкамъ (D=820 мм.) аппарата (изъ которыхъ торчатъ концы мѣдныхъ трубокъ съ навинченными контръ-гайками), при помощи болтовъ, привинчивается по бронзовому кольцу (внутр. діам. котораго=720 мм., діам. съ фланц.=820 мм., толщина стѣнокъ=10 мм., ширина=200 мм.) (черт. 6). Внутри по окружности передняго кольца проходитъ мѣдный змѣевикъ для подогрѣванія паровъ спирта съ воздухомъ, входящаго въ переднюю камеру окислительнаго аппарата. То и другое кольцо закрывается мѣдною крышкою, привинчиваемою къ кольцу болтами. Отъ задняго кольца внизу отходитъ мѣдная трубка, сходящая на конусъ. Эта трубка при помощи изогнутой трубы соединяется съ змѣевиковымъ холодильникомъ (діам. внутр. трубы 50 мм.) Передняя крышка имѣетъ отверстіе діам. 50 мм. для введенія смѣси паровъ спирта и воздуха, при помощи привинченной фланцами и болтами къ крышкѣ трубы и нѣсколько отверстій, снабженныхъ стеклами (глядѣлокъ) для наблюденія за температурой внутри окислительныхъ трубокъ. Задняя крышка цѣльная (безъ отверстій). Окислительный аппаратъ состоитъ изъ 160 мѣдныхъ трубокъ, расположенныхъ какъ указано на черт. (1+8+16+24+32+40+48, трубокъ въ стѣнкѣ). Внѣшній діам. трубокъ=23 мм., внутр. діам.=19 мм. Длина каждой трубки=800 мм. Концы трубокъ чрезъ соотвѣтственныя отверстія выходятъ изъ передней и задней стѣнокъ аппарата и закрѣпляются неподвижно въ своихъ мѣстахъ гайками и контръ-гайками, съ азбестовыми прокладками между ними и стѣнками для герметичности. Впереди и сзади трубки своими концами открываются въ переднюю и заднюю камеры, образованныя вышеупомянутыми кольцами и крышками. Въ каждую мѣдную трубку изъ этихъ 169, въ

средину ея, вставляютъ по стеклянной трубкѣ длин. 300 мм., внутр. діам. 16 мм., внѣшн. діам. 18,5 мм., а внутрь послѣднихъ мѣдныя колбаски изъ свѣжевостановленной мѣди длиною 12 сант., приготовленныя изъ мѣдной сѣтки (1 кв. сант. 15×15 нитей). Отъ чугунной или желѣзной крышки аппарата, когда онъ собранъ и установленъ на мѣстѣ, отходятъ двѣ трубы: 1-ая болѣе широкая для отвода топочныхъ газовъ, предъ началомъ операціи, 2-ая труба діам. 50—60 мм. для подогрѣтаго воздуха, когда процессъ установится въ аппаратѣ; по ней воздухъ проводится въ спиртъ, залитый въ перегонный аппаратъ.

Змѣевиковый холодильникъ, помѣщенный въ чанъ, состоитъ изъ 10 оборотовъ трубы діам. 50 мм., діаметръ оборота 750 мм. Требуемая вода поступаетъ въ чанъ по 50 мм-вой трубѣ внизъ, а выходитъ вверху.

Воздушный конденсаторъ вмѣст. 286 л. (діам.=675 мм. и высота =800 мм.), цилиндрическій, латунный. Водяные конденсаторы такой же формы и размѣровъ, числомъ 4—5. Если же желаютъ получить триоксиметиленъ, то вмѣсто водяныхъ конденсаторовъ можно употреблять конденсаторы съ сѣрной кислотою крѣп. 60° Б., но тогда конденсаторы извнутри должны быть опаяны свинцомъ.

Газовые часы для отчитыванія въ 1 минуту до 0,5 куб. м.

Вакуумъ-насосъ: одноцилиндровая 2-хъ ходовая воздуходувная машинка по формулѣ (справочная книга „Hütte").

$$S\,F=\frac{60.\,Q}{\iota\beta\mu n}=\frac{60.0{,}016}{2.0{,}95.100.0{,}948}=\frac{0{,}96}{2.90}=0{,}00533 \text{ куб. м.},$$

т. е. при ходѣ поршня S=26 сант. и діам.=16 сант. средняя скорость $C=\frac{2nS}{60}=\frac{2.100.26}{60}=0.8666$ м. въ 1 сек., при n=100 обор. въ 1 мин. и $\iota=2$ (хода).

Такой вакуумъ-насосъ при 100 оборотахъ шкива въ 1 минуту можетъ обслуживать 2 окислительныхъ аппарата вышеупомянутой конструкціи.

Паровая машина должна быть спарена съ вакуумъ-насосомъ, такъ чтобы работа насоса находилась въ зависимости отъ работы одной только машины; а еще лучше насосъ приводить въ движеніе электромоторомъ, ходъ котораго при помощи реостата легко регулировать.

Исходящіе газы, выбрасываемые насосомъ, можно собирать въ газгольдеръ вмѣст. (на суточное производство) 0,460×60×24=662,4 куб. м. (приблиз. 50 куб. м.).

Для правильной постановки производства требуется метиловый

спиртъ 90%-наго содержанія. Содержаніе ацетона допускается въ количествѣ 1%; около 2% уже значительно вліяетъ на выходы. Въ парахъ дефлегматора, при выходѣ изъ послѣдняго, термометръ долженъ показывать 42,5—43°. Количество вводимаго въ спиртъ воздуха должно быть регулируемо по исходящимъ газамъ; отношеніе послѣднихъ къ поступающему воздуху должно держаться въ предѣлахъ 1,1ѣ3—1,166:1, въ среднемъ 1,15:1; если входящихъ газовъ будетъ 400 л. (2,5 л. въ 1 мин. на каждую трубку), то исходящихъ 460 л. Количество послѣднихъ слѣдуетъ строго регулировать при помощи газовыхъ часовъ. Къ контролю относится также анализъ исходящихъ газовъ, особенно на содержаніе водорода+этилена принимаемаго за водородъ (см. выше). Предъ началомъ опыта мѣдныя трубки окислительнаго аппарата прогрѣваются до температуры 300° и выше, и только тогда чрезъ подогрѣтый спиртъ начинаютъ просасывать воздухъ. За раскаливаніемъ мѣдныхъ сѣтокъ въ окислительномъ аппаратѣ слѣдятъ чрезъ глядѣлки. Когда изъ смѣсителя отгонится до 25% (по объему) спирта, тотчасъ этотъ смѣситель выключаютъ и включаютъ 2-ой аппаратъ съ подогрѣтымъ спиртомъ. Оставшійся спиртъ переводятъ въ особый ректификаціонный аппаратъ и подвергаютъ перегонкѣ для полученія спирта съ содержаніемъ выше 90%.

Въ воздушномъ конденсаторѣ долженъ собираться сырой формалинъ.

Водные конденсаторы должны быть насыщены формальдегидомъ для полученія надлежащей процентности, и конечно первый водный конденсаторъ приготовляется гораздо скорѣе, чѣмъ задніе.

Аппаратъ разсчитанъ, при 10 часовой дневной работѣ, на расходъ 170—176 кил. (10—11 п.) метиловаго спирта и на выходъ 176—192 кил. (11—12 пуд.) формалина съ содержаніемъ 38—39%.

Статья 4*).

§ 64. 1. *Контактный запалъ.* Въ первоначальномъ проэктѣ аппарата для заводскаго превращенія CH^3OH въ CH^2O и добыванія формалина въ качествѣ контактнаго вещества мною предложена сѣтчатая мѣдь, помѣщаемая въ каждую отдѣльную мѣдную трубку слоемъ 12—15 сант. Предъ началомъ дѣйствія контакта, трубки въ системѣ должны быть прогрѣты до 300—400°, для чего весь окислительный аппаратъ располагается въ печи, предназначеной для предварительнаго нагрѣванія трубокъ съ контактнымъ веществомъ. Вслѣдствіе этого, предложенный мною окислительный аппаратъ отличается нѣкоторою громоздкостью,

*) Реферъ. Ж. Р. Х. О. (1908), вып. 4.

и ему не хватаетъ компактности. Въ заботахъ объ усовершенствованіи, я задался такою мыслью, нельзя ли какимъ либо способомъ устранить печь и весь аппаратъ сдѣлать болѣе легкимъ, состоящимъ только изъ системы трубокъ, заключенныхъ въ общій металлическій кожухъ. Для осуществленія этого, я сначала непробовалъ примѣнить съ цѣлью возбужденія реакціи и воспламененія паровъ спирта въ присутствіи воздуха то окислительное тѣльце (контактный запалъ), какое употребляется въ продажныхъ спиртовыхъ зажигательницахъ съ цѣлью воспламененія CH^3OH. А вывинтивъ проволочную рамку съ окислительнымъ тѣльцемъ изъ крышки зажигательницы и помѣстивъ ее въ трубку рядомъ съ мѣднымъ сѣтчатымъ контактомъ такъ, чтобы рамка лежала предъ мѣдной сѣткой и соприкасалась упомянутымъ запаломъ съ послѣдней. Направивъ на контактный слой струю воздуха и паровъ CH^3OH (въ дефлегматорѣ t^0=40—42°), предварительно прогрѣтыхъ предъ контактомъ до 100°, я чрезъ нѣсколько времени могъ наблюдать накаливаніе окислительнаго тѣльца, вспышку паровъ спирта и затѣмъ раскаливаніе самаго мѣднаго слоя. Послѣ этого я приступилъ къ приготовленію окислительнаго тѣльца. Я взялъ кусочекъ пемзы, пропиталъ его растворомъ хлорной платины въ метиловомъ спиртѣ и прокалилъ, потомъ снова пропиталъ и такъ продолжалъ дѣлать нѣсколько разъ. Получился кусочекъ пемзы съ распредѣленной въ порахъ и на поверхности его платиновою чернью. Еще лучше осадить на волокна асбеста платиновую черь, приготовленную по способу Лёва, приготовить изъ влажнаго еще асбеста шарики и высушить. Потомъ приготовленное такъ тѣльце я нѣсколько разъ пропитывалъ съ высушиваніемъ и прокаливаніемъ двойной солью $PdCl^2 2NH^4Cl$. Введенные въ трубку и помѣщенные рядомъ съ мѣдной сѣткой кусочки пемзы, такъ подготовленные, въ струѣ воздуха и паровъ спирта (въ дефлегматорѣ въ началѣ опыта должна быть t^0=40—42°), если только струю нагрѣть въ нѣкоторомъ разстояніи отъ контакта до 100°,—раскаливались по прошествіи 1—2 минутъ и вызывали раскаливаніе мѣднаго сѣтчатаго слоя. Лучше употреблять не 1 кусочекъ пемзы, а нѣсколько: 2—3.

Такимъ образомъ въ аппаратѣ моей системы возможно вовсе устранить предварительное нагрѣваніе трубокъ при помощи печи, этимъ самымъ устраняется всякая опасность аппарата въ пожарномъ отношеніи.

Далѣе мною замѣчено, что при употребленіи контактнаго запала удается держать температуру вверху дефлегматора въ смѣси паровъ

спирта и воздуха впродолженіе опыта не 41—42°, а выше: около 52—53°, увеличивая немного скорость струи воздуха (3 л. въ 1′ или 3 л. въ 50″ на каждую трубку). Наконецъ мною испробованъ былъ не 100% метиловый спиртъ, а 90%, и въ парахъ смѣси воздуха и CH^3OH (въ дефлегматорѣ) возможно держать t^0=53—54°, при чемъ оттокалось не 25%, а все количество загруженнаго спирта. Анализъ газовъ одного опыта:

CO^2—2 %
O^2—$0_{,22}$ „
CO—$6_{,44}$ „
H^2—$5_{,4}$ „
N^2—$83_{,94}$ „

Газы негорючіе.

Что же касается ацетона, содержаніе его не должно быть выше 2%. При содержаніи 4% и выше даже контактный запалъ не воспламеняется; при содержаніи 2,5% запалъ раскаливается, когда въ дефлегматорѣ t^0=34—35°, а скорость воздуха 3 л. въ 1′; когда главная масса ацетона оттонится, тогда начинаетъ раскаливаться мѣдная сѣтка. Какъ слѣдствіе употребленія контактнаго запала, устраняется (см. первоначальн. проэктъ) на смѣситель большая ректификаціонная колонна, возможно ограничиться однимъ смѣсителемъ съ небольшою надставкою на немъ, играющею роль шлема, и работать съ повышенной температурою въ смѣси паровъ CH^3 (OH) и воздуха (53—54°).

2. Въ 3 статьѣ (§ 60), я между прочимъ задавался вопросомъ концентрированія разбавленныхъ формалиновыхъ растворовъ и отгонкой отъ нихъ избытка непрореагировавшаго спирта. Первая часть вопроса была рѣшена мною въ положительномъ смыслѣ; относительно же второй, я долженъ былъ сдѣлать такое заключеніе: простой отгонкой съ съ дефлегматоромъ отдѣленіе спирта отъ формалиноваго раствора невполнѣ удается, хотя возможно отогнать значительное количество $CH^3(OH)$. Но если употреблять болѣе усовершенствованные ректификаціонные аппараты и при томъ пользоваться струей отработавшихъ газовъ, исходящихъ въ концѣ системы, то возможно осуществить такое раздѣленіе еще въ большей степени. Съ этою цѣлью я рекомендую въ моей системѣ уничтожить водяные и воздушный конденсаторы; послѣдній же, устраняя вовсе холодильникъ предъ нимъ, снабдить большой ректификаціонной колонной безъ всякаго подогрѣвателя; температура

формалиноваго раствора, внизу колонны, служащей пріемникомъ, будетъ достаточна, чтобы вверху ея t^0=41—42°; что достигается выборомъ соотвѣтственной высоты колонны; за ректификаціонной колонной поставить уже змѣевиковый холодильникъ, при помощи котораго будутъ охлаждаться уносимые струей отработавшихъ (исходящихъ) газовъ пары спирта. Принятое мною теперь расположеніе аппаратовъ позволитъ собирать большую часть непрореагировавшаго спирта и снова обращать его въ дѣйствіе. (Выходы 38%-наго формалина возможно довести до 150—155% отъ вѣса взятаго для реакціи спирта).

Введеніе въ нѣкоторые первичные амины бензольнаго ряда группъ (—CH^2—OH) и (—CH^2—) и полученіе соединеній имиднаго характера.

Статья I *).

§ 65. *1. Введеніе группъ (—CH^2OH) и (—CH^2—) въ анилинъ.*

Исходными матеріалами служатъ: формилидъ, $C^6H^5NH.COH$, ѣдкій натръ, NaOH, 37%-ный растворъ формалина. Прежде всего изъ формилида было приготовлено натріевое соединеніе послѣдняго, $C^6H^5NNa.CHO$; для этого формилидъ былъ растворенъ въ 95%-спиртѣ и натріевое соединеніе его было осаждено ѣдкимъ натромъ, растворенымъ въ небольшомъ количествѣ воды. Осадокъ $C^6H^5NNa.COH$ послѣ отфильтровыванія былъ отжатъ при помощи пресса и высушенъ между листами пропускной бумаги; затѣмъ для удаленія слѣдовъ спирта онъ нагрѣвался въ паровой сушилкѣ около 80°.

Отвѣсивъ сухого натріеваго формилида 161 гр., я растворилъ его въ 368 гр. формалинового (37%) раствора. По теоріи надо было бы отвѣсить такое количество формалинового раствора, чтобы 2 граммолекулы CH^2O приходились на 1 граммолекулу $C^6H^5NNa.COH$, т. е. на 161 гр. $C^6H^5NNa.COH$ слѣдовало бы взять 184 гр. формалинового раствора; но мною взято было двойное количество формалина.

При смѣшиваніи и растиранія порошка C^6H^5NaCOH въ формалиновомъ растворѣ при помощи пестика, порошокъ мало-по-малу весь растворился, при чемъ наблюдалось даже разогрѣваніе; въ результатѣ получилась однородная жидкость; въ этой жидкости плавали отдѣльные клочки фильтрованной бумаги (оставшіеся послѣ отжатія между листами пропускной бумаги), но бѣлаго порошка натріеваго формилида

*) Ж. Р. Х. О. (1904) 7 вып.

не было замѣтно. Однородная жидкость была оставлена въ продолженіе 12 часовъ при комнатной температурѣ въ предположеніи, что она раздѣлится на два слоя; но этого не произошло

Затѣмъ она была обработана эфиромъ; въ эфирный слой перешла часть жидкости. Отдѣленіе эфирнаго слоя отъ нижняго водянаго производилось въ дѣлительной воронкѣ. Отъ эфирнаго слоя былъ отогнанъ эфиръ; въ колбѣ осталось желтоватое (тягучее, густое) масло, которое нагрѣвалось на водяной банѣ до 100° для удаленія изъ него непрореагировавшаго формальдегида. Нагрѣваніе продолжалось около 6 часовъ, но удалить весь формальдегидъ не удалось; отъ масла, при нагрѣваніи, еще пахло имъ, но отъ охлажденнаго раствора запаха не было.

Выходы: 150 гр. желтоватаго масла.

Реакція можетъ быть представлена слѣдующими равенствами:

1. $C^6H^5NNaCHO + CH^2O + H^2O = C^6H^5N{<}^{CHO}_{CH^2OH} + NaOH$

2. $C^6H^5N{<}^{CHO}_{CH^2OH} + CH^2O + NaOH = C^6H^5N{<}^{CH^2OH}_{CH^2OH} + HCO^2Na + H^2O$

Желтоватое масло имѣетъ составъ: $C^6H^5N{<}^{CH^2OH}_{CH^2OH}$

Выходы по теоріи должны равняться 172 гр., на практикѣ у меня получилось 150 гр.

Изслѣдуя водный слой, отдѣленный отъ эфиринаго, послѣ упариванія его до-суха для удаленія слѣдовъ муравьинаго алдегида и растворенія кристаллическаго осадка, я открылъ въ растворѣ муравьинонатріевую соль при помощи азотносеребряной соли и хлорной ртути при нагрѣваніи. Изслѣдованіе кристаллическаго осадка, выдѣлившагося при упариваніи водянаго слоя, мною не производилось.

Часть полученнаго масла я пробовалъ было подвергнуть дробной перегонкѣ на голомъ огнѣ для полученія чистой фракціи, но оказалось, что при перегонкѣ масло разлагается. Первыя капли перегона появляются при 100°, а послѣднія—гнались при 192°. Въ продолженіе всей перегонки температура поднималась. Въ отдѣльныхъ фракціяхъ, которыхъ я, было, собралъ три, мною обнаружено присутствіе анилина (реакція на хлорную известь и хромпикъ въ растворѣ сѣрной кислоты). На днѣ же колбы осталась черная густая масса, застывшая при охлажденіи въ твердую смолу.

Другую часть сырого желтоватаго масла я обработалъ разбавлен-

ною соляною кислотою. Вначалѣ масло съ кислотою дало однородную смѣсь, но по прошествіи 5—10 минутъ смѣсь начала мутиѣть и при комнатной температурѣ превратилась въ желе оранжеваго цвѣта; это превращеніе сопровождалось значительнымъ разогрѣваніемъ, при чемъ пахло формалиномъ (непрореагировавшій избытокъ). Разбавленная кислота поглотилась массой получившагося желе, какъ бы растворилась въ немъ.

Реакція молекулярнаго превращенія протекаетъ такъ:

$$\left[C^6H^5N{<}^{CH^2OH}_{CH^2OH}\right]_n = \left[C^6H^3{-}^{NH}_{CH^2}{>}CH^2\right]_n + nH^2O$$

Это превращеніе происходитъ не только подъ дѣйствіемъ разбавленной соляной кислоты, но также въ присутствіи разбавленныхъ HNO^3 и H^2SO^4. Если во время превращенія размѣшивать палочкой, то масса застываетъ не въ желе, а въ порошокъ также оранжеваго цвѣта.

Отмытая отъ кислоты масса при высушиваніи переходитъ въ порошокъ желтаго цвѣта, въ водѣ нерастворимый, растворимый немного въ кислотахъ, какъ крѣпкихъ, такъ и въ разбавленныхъ, при кипяченіи; нерастворимый въ спиртѣ и эфирѣ; въ эфирѣ-хлороформѣ очень мало (лишь слѣды). Надо предполагать, что молекулярный вѣсъ, соотвѣтствующій формулѣ $\left[C^6H^3{-}^{NH}_{CH^2}{>}CH^2\right]_n$, очень великъ. Кислые растворы основанія имѣютъ желтый цвѣтъ. Изъ кислыхъ растворовъ, при дѣйствіи $NaNO^2$, выпадаетъ изонитрозосоединеніе, очевидно, состава $\left[C^6H^3{-}^{NNO}_{CH^2}{>}CH^2\right]_n$, согласно реакціи:

$$\left[C^6H^3{-}^{NH}_{CH^2}{>}CH^2\right]_n + HNO^2 = \left[C^6H^3{-}^{N.NO}_{CH^2}{>}CH^2\right]_n + nH^2O$$

Это изонитрозосоединеніе немного растворимо въ кислыхъ растворахъ (при комнатной температурѣ) и при кипяченіи съ щелочнымъ растворомъ β-нафтола (въ NaOH), даетъ азо-пигментъ краснаго цвѣта, согласно слѣдующаго равенства:

$$C^6H^3{-}^{N.NO}_{CH^2}{>}CH^2 + C^{10}H^7(ONa) = C^6H^3{-}^{N.N.C^{10}H^6ONa}_{CH^2OH}{>}CH^2OH$$

Для анализа имиднаго соединенія, послѣднее было выдѣлено изъ кислаго раствора избыткомъ соды. Тотчасъ, по прилитіи содоваго раствора, выдѣлилась аморфная бѣлая масса, которая при нагрѣваніи перешла въ желтый порошокъ. Тщательно промытый для удаленія слѣдовъ соды, желтый порошокъ былъ высушенъ при 100° и проанализированъ. Азота получилось 10,3%—10,4%, что отвѣчаетъ элементарной формулѣ $C^6H^3\begin{cases}NH\\CH^2\\CH^2OH\end{cases}$, съ молекул. вѣсомъ 135. По теоріи N 10,37%.

Характерныя черты этого соединенія: кислый растворъ при нагрѣваніи съ $FeCl^3$ бурѣетъ; выдѣляется бурый порошокъ. Составъ послѣдняго мною не изслѣдованъ.

При кипяченіи раствора основанія въ сѣрной кислотѣ съ хромпикомъ, выдѣляется аморфный бурый порошокъ. Хлорная ртуть, іодная ртуть KJ и роданистая ртуть въ роданистомъ аммоніи или каліи осаждаетъ изъ кислаго раствора порошокъ желтаго цвѣта, растворимый при кипяченіи въ кисломъ растворѣ, но снова осаждаемый при охлажденіи. Анализъ желтаго ртутнаго соединенія, осажденнаго изъ солянокислаго раствора при обыкновенной температурѣ и высушеннаго при 110°, далъ N : 5,37%, что соотвѣтствуетъ составу соединенія:

$$\left[C^6H^3\begin{cases}NH\\CH^2\\CH^2-O-CH^2\end{cases}\begin{matrix}NH\\CH^2\\CH^2\end{matrix}\!\!>C^6H^3\right].HgCl^2$$

Молекулярный вѣсъ этого соединенія равняется 523, азота содержиться 5, 35%.

Хлорная платина изъ кислыхъ растворовъ имиднаго основанія сначала осаждаетъ желтый аморфный осадокъ, который при стояніи, а лучше при нагрѣваніи переходитъ въ грязно-зеленый. Вѣроятно, происходитъ окисленіе. Анализъ платиноваго соединенія (изъ сѣрнокислаго раствора), послѣ тщательной промывки для удаленія слѣдовъ H^2SO^4 и высушиванія при 100°—110°, далъ Pt 26,99% и N 7,77%, что соотвѣтствуетъ формулѣ:

$$\left[C^6H^4\begin{cases}NH^2\\CH^2-O-CH^2\end{cases}\begin{matrix}NH^2\\CH^2\end{matrix}\!\!>C^6H^4\right]_2 PtCl^2,$$

съ молекул. вѣсомъ 721,9; N по теоріи должно содержаться 7,75%.

Хлорная платина даетъ сначала желтаго цвѣта порошокъ, потомъ грязно-зеленаго; реакцію окисленія можно изобразить такъ:

$$4C^6H^3\begin{cases}NH\\CH^2\\CH^2OH\end{cases}+PtCl^4+H^2O+7O=4C^6H^3\begin{cases}NH^2\\COOH\\CH^2OH\end{cases}+PtCl^2+2HCl$$

4 молекулы $C^6H^3\begin{cases}NH^2\\COOH\\CH^2HO\end{cases}$ при высушиваніи теряютъ углекислоту и переходятъ въ

$$\left[C^6H^4\begin{cases}NH^2\ NH^2\\CH^2OCH^2\end{cases}\!\!>C^6H^4\right]_2$$

Хлорное золото, по прилитіи къ кислому раствору (въ HCl или H^2SO^4), сначала выдѣляетъ желтый аморфный осадокъ, который потомъ переходитъ въ грязно-зеленый, а послѣдній дальше измѣняется уже при стояніи въ бурый. Въ случаѣ недостатка золота, послѣднее изъ хлорнаго возстановляется до металлическаго, о чемъ легко сдѣлать заключеніе по золотытъ блесткамъ, плавающимъ на поверхности жидкости. Золотое соединеніе, осажденное изъ солянокислаго раствора недостаточнымъ количествомъ хлорнаго золота, дало при анализѣ Au 65,79%, что соотвѣтствуетъ формулѣ $\left[C^6H^4\begin{cases}NH\\CH^2\end{cases}\right]Au$.

Но анализируя золотые осадки, осажденные изъ сѣрнокислаго раствора, я получилъ количества Au 51,3%—50,13%, что указываетъ на измѣняемость золотого соединенія въ зависимости отъ выдѣлившагося молекулярнаго золота.

Кислый растворъ имиднаго основанія осаждаетъ изъ раствора J въ KJ бурый аморфный осадокъ. При нагрѣваніи съ бромнымъ щелокомъ получается бурое аморфное тѣло, содержащее бромъ.

II. Введеніе группъ ($-CH^2OH$) и ($-CH^2$) въ нафтиламины.

Исходными матеріалами служатъ: формнафталидъ, $C^{10}H^7NN.COH$ (β) или (α), ѣдкій натръ, формалинъ (37% растворъ). Отвѣшено 50 гр. $C^{10}H^7NH.COH$ (β), обработано спиртомъ, при чемъ формнафталидъ растворился не весь, прибавлено къ спиртовому раствору 24 куб. с. ѣдкаго натра (1 : 2); тотчасъ выдѣлился бѣлый осадокъ $C^{10}H^7,NNa.COH$ (β). Къ спиртовому раствору (съ осадкомъ на днѣ стклянки) я прилилилъ 100 гр. 37% раствора формалина, затѣмъ нѣкоторое количество эфира;

тогда подъ слоемъ спирта-эфира выдѣлился водный слой, который и былъ отдѣленъ отъ верхняго слоя спирта-эфира въ дѣлительной воронкѣ. Изъ спирто-эфирнаго раствора былъ отогнанъ эфиръ и спиртъ на водяной банѣ. Оставшаяся въ колбѣ жидкость раздѣлилась на два слоя: верхній густой, въ видѣ масла, и нижній водный съ щелочною реакціей. Для лучшаго извлеченія верхняго слоя, смѣсь была обработана эфиромъ, и эфирный слой былъ отдѣленъ въ дѣлительной воронкѣ отъ водная щелочного. Послѣ отгонки эфира отъ эфирной вытяжки, на днѣ колбы осталось масло желтоватаго цвѣта, тягучее, трудно теряющее CH^2O, несмотря на продолжительное нагрѣваніе на водяной банѣ (съ хлористымъ натріемъ для поднятія температуры).

По взвѣшиваніи масла оказалось 56 гр., по теоріи же должно получиться нѣсколько больше. Реакцію можно изобразить такъ:

$$C^{10}H^7NNaCHO + CH^2O + H^2O = C^{10}H^7N\begin{matrix}CHO\\CH^2OH\end{matrix} + NaOH$$

$$C^{10}H^7N\begin{matrix}CHO\\CH^2OH\end{matrix} + CH^2O + NaOH = C^{10}H^7N\begin{matrix}CH^2OH\\CH^2OH\end{matrix} + HCO^2Na.$$

Масло, обработанное разбавленною соляною кислотою, конденсируется при обыкновенной температурѣ, густѣетъ, становится клейкимъ, пріобрѣтаетъ оранженый цвѣтъ; при кипяченіи густая масса твердѣетъ, переходитъ въ твердые куски оранжеваго цвѣта. Она въ разбавленной соляной кислотѣ достаточно растворима. Изъ крѣпкаго кислаго раствора при разбавленіи водою выдѣляется желтый порошокъ имиднаго основанія, состава:

$$\left[C^{10}H^5\begin{matrix}NH\\—CH^2\\CH^2(OH)\end{matrix}\right]_n$$

Растворы въ кислотахъ имѣютъ желтый цвѣтъ.

$NaNO^2$, изъ кислаго раствора осаждаетъ трудно растворимое изонитрозосоединеніе состава

$$C^{10}H^5\begin{matrix}NNO\\—CH^2\\CH^2(OH)\end{matrix}$$

Послѣднее со щелочнымъ β-нафтоломъ (въ растворѣ NaOH) даетъ пигментъ краснаго цвѣта.

Ртутныя окисныя соли изъ кислыхъ растворовъ осаждаютъ нерастворимыя соединенія желтаго цвѣта.

Водный растворъ $FeCl^3$ окисляетъ основаніе въ кисломъ растворѣ въ порошокъ бураго цвѣта.

Хлорное золото осаждаетъ желтаго цвѣта порошокъ, который при нагрѣваніи буреетъ.

Словомъ, реакціи повторяются тѣ же самыя, что и съ основаніемъ

$$\left[C^6H^2\begin{matrix}NH\\—CH^2\\CH^2OH\end{matrix}\right]_n$$

III. *Введеніе группы* ($—CH^2—$) *въ сульфаниловую кислоту.*

Исходными матеріалами служатъ: 1) сульфаниловая кислота; 2) муравьиная кислота уд. вѣс 1,2; 3) ѣдкій натръ и 4) 37%-ный растворъ формалина.

Изъ сульфаниловой кислоты и муравьиной приготовляется соотвѣтственный формаланилидъ, которой сначала усредняется ѣдкимъ натромъ, затѣмъ смѣшивается съ равнымъ количествомъ $NaOH$, необходимымъ для усредненія, чтобы перевести анилидъ сульфаниловой кислоты въ натріевое соединеніе; индикаторомъ при усредненіи служитъ метилоранжъ.

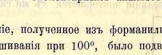
Натріевый анилидъ сульфаниловой кислоты смѣшивается съ формалиномъ. Продуктъ реакціи, послѣ удаленія избытка формалина на водяной банѣ, былъ обработанъ разбавленной HCl; получился растворъ краснаго цвѣта, который имѣетъ свойство давать съ $NaNO^2$ изонитрозосоединеніе, трудно растворимое въ кисломъ растворѣ. Оно сочетается съ щелочнымъ β-нафтоломъ въ пигментъ оранжеваго цвѣта, растворимый въ щелочахъ. Изъ щелочныхъ растворовъ этотъ пигментъ осаждается кислотами въ видѣ оранжеваго аморфнаго тѣла. Амміакъ при усредненіи имиднаго основанія въ кисломъ растворѣ даетъ желтый, растворимый въ водѣ пигментъ, не имѣющій красящихъ свойствъ.

Для полученія чистаго имиднаго основанія аммічный растворъ выпаренъ былъ досуха; сухой остатокъ облитъ 95%-нымъ спиртомъ и обработанъ недостаточнымъ количествомъ HCl (21° Б). Тогда въ спиртовой растворъ перешла хлористоводородная соль имиднаго основанія. Спиртовой растворъ былъ упаренъ, и изъ него выдѣлился аморфный желтаго цвѣта осадокъ: $C^6H^2\begin{matrix}NH\\—CH^3\\SO^3H\end{matrix}$

С т а т ь я 2*).

§ 66. Въ предъидущей статьѣ я коснулся введенія группъ—CH^2OH и—CH^2—въ анилинъ, нафтиламины и сульфаниловую кислоту, но не представилъ болѣе точныхъ элементарныхъ анализовъ, полученныхъ продуктовъ конденсаціи.

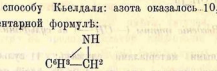
I. Свободное основаніе, полученное изъ форманилида, послѣ тщательной промывки и высушиванія при 100°, было подвергнуто анализу на содержаніе N по способу Кьельдаля: азота оказалось 10,3—10,4%, что отвѣчаетъ элементарной формулѣ:



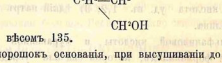
съ молекуляри. вѣсомъ 135.

Желтый порошокъ основанія, при высушиваніи до 140°, буръетъ, но не плавится. Элементарный анализъ его (высушен. при 140°) далъ: N 11,1%, C 76,2%, H 6,3%.

Остальное до 100% мною принято было за кислородъ. Отсюда элементарная формула: $C^{16}H^{16}N^2O$ или



Такой же формулѣ строенія соотвѣтствуетъ желтое ртутное соединеніе, осажденное изъ солянокислаго раствора хлорной ртутью, какъ на то указываетъ анализъ его (см. статью 1-ю):



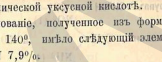
Сожженіе вещества для опредѣленія его элементарнаго состава производилось по способу Денништедта. Азотъ опредѣлялся по способу Кьельдаля; для окисленія употреблялась сѣрная кислота, содержащая нѣкоторое количество SO^3 (препаратъ, выписанный отъ Кальбаума, спеціально для анализовъ по Кьельдалю) и желтая окись ртути.

*) Ж. Р. Х. О. (1905).

Въ предварительномъ сообщеніи мною было указано на свойство свободнаго основанія трудно растворяться въ минеральныхъ кислотахъ; дальнѣйшее изученіе свойствъ основанія указало на лучшую растворимость его въ кристаллической уксусной кислотѣ.

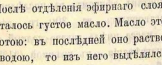
II. Свободное основаніе, полученное изъ формнафталида (3), послѣ высушиванія при 140°, имѣло слѣдующій элементарный составъ: C 81,9%, H 5,8%, N 7,9%.

Таковой составъ скорѣе всего отвѣчаетъ элементарной формулѣ $C^{24}H^{20}N^2O$ или



Сожженіе вещества и опредѣленіе N производились такъ же, какъ въ предъидущемъ случаѣ.

III. Введеніе группъ—CH^2 и—CH^2OH въ параанизидинъ. Изъ параанизидина сначала былъ приготовленъ форм-*п*-анизидидъ нагрѣваніемъ основанія съ 95% муравьиной кислотою и отгонкой избыта кислоты. Оставшійся въ колбѣ форм-*п*-анизидидъ былъ обработанъ растворомъ NaOH (1:2) и формалиномъ такъ, чтобы точно на 1 мол. анизидида приходилось 1 мол. NaOH и 4 мол. CH^2O. Смѣсь я нагрѣвалъ прежде всего на водяной банѣ, затѣмъ, по охлажденіи, подвергнулъ обработкѣ этиловымъ эфиромъ. Послѣ отдѣленія эфирнаго слоя и удаленія эфира отгонкой, въ колбѣ осталось густое масло. Масло это было обработано крѣпкой соляною кислотою: въ послѣдней оно растворимо вполнѣ; если разбавлять растворъ водою, то изъ него выдѣлился коричневый осадокъ. Для осажденія свободнаго основанія, солянокислый растворъ былъ обработанъ содой (въ растворѣ), осѣло основаніе желтоватаго цвѣта, которое при нагрѣваніи перешло въ бурое масло. Тщательно промытое повторнымъ кипяченіемъ съ водою основаніе по охлажденіи становится густымъ и липкимъ, а при высушиваніи въ сушильномъ шкапѣ переходитъ въ темнобурое масло, застывающее въ бурую смолу. Анализъ этого основанія далъ слѣдующіе результаты: C 69%, H 6,5%, N 8,8%; таковой составъ ближе всего соотвѣтствуетъ элементарной формулѣ: $C^{18}H^{20}N^2O^3$ или

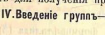


Основаніе это, вслѣдствіе значительной растворимости въ соляной кислотѣ, можетъ найти техническое примѣненіе въ красильныхъ фабрикахъ для полученія прямообразующихся пигментовъ на волокнѣ.

IV. Введеніе группъ—CH^2OH и—CH^2—въ паранитранилинъ. Смѣсь



42,5 гр. паранитранилина C^6H^4 (NO² (1), NH² (4)) и 50 гр. муравьиноглицериноваго эфира (съ 18% HCOH) была нагрѣта до 200° 210°. По охлажденіи, изъ глицериноваго раствора выдѣлились кристаллы



C^6H^4 (NO² (1), NH.COH (4)).

Къ смѣси я прибавилъ 56 гр. раствора NaOH (1:2), при чемъ наблюдается слабое разогрѣваніе: получилась кашицеобразная бурая масса. Послѣдняя по охлажденіи была обработана 37%-нымъ формалиномъ. Наблюдалось слабое разогрѣваніе. На дно колбы выдѣлился буроватый осадокъ, а въ самой жидкости, когда она приняла комнатную температуру,—плавали игольчатые мелкіе кристаллы желтаго цвѣта. Осадокъ съ кристаллами былъ отфильтрованъ. Фильтратъ имѣлъ желтый цвѣтъ (очевидно, небольшое количество образовавшагося продукта растворилось въ щелочномъ глицеринѣ). Собранный на фильтрѣ осадокъ былъ обработанъ эфиромъ; въ послѣднемъ осадокъ растворимъ (38 гр. осадка растворились въ 300 гр. эфира). Послѣ отгонки эфира оставшаяся масса имѣла грязно-желтый цвѣтъ. Масса вполнѣ растворима, при нагрѣваніи, въ крѣпкой (21°Б.) соляной кислотѣ. Получается темный растворъ. Изъ этого раствора, по разбавленіи водою, выдѣляется желтый осадокъ, быстро осмоляющійся и пристающій къ стѣнкамъ сосуда.

Такой же желтый осадокъ получается при дѣйствіи раствора соды и NaOH. Въ избыткѣ соды или ѣдкаго натра осадокъ растворяется; получается жидкость желтаго цвѣта.

Растворъ основанія (въ крѣпкой HCl) послѣ разбавленія двойнымъ объемомъ воды выдѣлилъ бурый осадокъ; онъ былъ отфильтрованъ, а жидкость (фильтратъ) обработана содой для осажденія свободнаго основанія, которое и выпало въ видѣ грязно-желтаго порошка, быстро осмоляющагося. Порошокъ, при нагрѣваніи съ NaOH, растворимъ въ послѣднемъ; изъ щелочного раствора при упариваніи вновь осаждается въ видѣ грязно-желтаго порошка. Основаніе, тщательно промытое и высушенное при 100°, было проанализовано; получено C 53,5%, H 4,38%, N 15,25%, золы осталось при сожженіи 0,1%.

По даннымъ анализа, составъ основанія удовлетворяетъ формулѣ:



съ молекул. вѣсомъ 180.

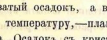
Основаніе, вслѣдствіе растворимости въ HCl, можетъ найти техническое примѣненіе для полученія прямо-образующихся пигментовъ на волокнѣ.

V. Введеніе группы—CH^2—въ нафтіоновонатрѣевую соль. Исходными



матеріалами служатъ: нафтіоновонатрѣевая соль $C^{10}H^6$ (NH² (1), SO²Na (4)) муравьиноглицериновый эфиръ (съ 18,8% HCO), ѣдкій натръ и формалинъ.

50 гр. муравьиноглицеринового эфира нагрѣты были съ 98 гр.



$C^{10}H^6$ (NH², SO³Na). При 120°—130° смѣсь закипѣла; затѣмъ она была нагрѣта до 160°, при чемъ превратилась въ твердую массу желтаго цвѣта. По охлажденіи, къ массѣ я прилилъ 28 гр. NaOH (1:2) и нагрѣвалъ смѣсь на водяной банѣ до размягченія. Послѣ этого я прибавилъ 166 гр. формалина и помѣстилъ сосудъ со смѣсью въ водяную баню; послѣднюю нагрѣвалъ до кипѣнія. Желтая твердая масса въ сосудѣ растворилась. Получилась бурая жидкость, флуоресцирующая въ отраженномъ свѣтѣ съ синевато-фіолетовымъ цвѣтомъ (изъ этого раствора въ эфиръ переходитъ очень незначительное количество). Бурую жидкость оставляю стоять въ продолженіе сутокъ; изъ раствора осаждается желтый порошокъ; чтобы ускорить осажденіе, прибавляю соляной кислоты и нагрѣваю. Отфильтрованный и промытый виннымъ спиртомъ порошокъ имѣетъ блѣдно-желтый цвѣтъ; высушенный при 130°—140° и проанализованный, онъ имѣетъ слѣдующій элементарный составъ: C 51,6%, H 3,5%, N 5,3% S 12,5%.

При сжиганіи вещества по способу Деннштедта въ платиновой лодочкѣ осталось золы 14,2% по вѣсу вещества, въ томъ числѣ O,2% NaCl; слѣдов. вещество было невполнѣ промыто.

Вышеприведенный элементарный составъ болѣе всего удовлетворяетъ формулѣ $C^{11}H^{8}NSO^{3}Na$, т. е. соединеніе имѣетъ строеніе:



$C^{10}H^{5}$—NH (1), которое требуетъ:

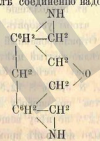
C	51,36%
H	3,11%
S	12,55%
N	5,44%

Полученное соединеніе въ холодной водѣ довольно трудно растворимо; при нагрѣваніи растворяется вполнѣ; изъ насыщеннаго нагрѣтаго раствора выдѣляется вновь соль упомянутаго состава при охлажденіи.

Соединеніе въ присутствіи HCl отъ прибавленія $NaNO^{2}$ нитрозируется и даетъ съ щелочнымъ β-нафтоломъ оранжевый, растворимый въ щелочахъ, пигментъ.

Въ красильныхъ фабрикахъ полученное соединеніе едва ли можетъ найти техническое примѣненіе для полученія прямо-образующихся пигментовъ на волокнѣ, вслѣдствіе малой растворимости.

VI. Введеніе группъ—CH^{2}—и—$CH^{2}(OH)$ диамидодифенилметанъ $C^{6}H^{4}NH^{2}$-CH^{2}-$C^{6}H^{4}NH^{2}$. 35 гр. диамидодифенилметана были нагрѣты съ 35 гр. муравьиноглицериноваго эфира (18,8% COH), затѣмъ прибавлено 40 гр. раствора NaOH (1:2) и 100 куб. с. 95° (Тр.) спирта; смѣсь была нагрѣта на водяной банѣ; къ смѣси былъ прилитъ избытокъ формалина (4 мол. $CH^{2}O$ на 1 мол. $CH^{2}(C^{6}H^{4}NH^{2})^{2}$). Выдѣлилась масса слегка розоватаго цвѣта; она была отфильтрована, промыта спиртомъ, а затѣмъ высушена при 100°. Отъ высушиваемой массы въ продолженіе высушиванія пахло формалиномъ. Послѣ просушки измельченная въ порошокъ масса была обработана крѣпкой HCl; въ растворъ перешло очень незначительное количество сухого вещества. Свободное основаніе, осажденное изъ солянокислаго раствора содой и промытое, предъ анализомъ было высушено при 100°, при чемъ оно ниже 100° сплавлялось въ бурую массу. Анализъ основанія далъ: C 77,3%, H 6,0%, N 10,6%, что соотвѣтствуетъ элементарной формулѣ $C^{17}H^{16}N^{2}O$ съ молекул. вѣсомъ 264. Согласно формулѣ соединенію надо приписать строеніе:

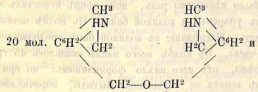


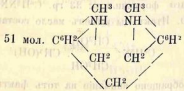
Вслѣдствіе малой растворимости въ минеральныхъ кислотахъ, соединеніе едва ли найдетъ непосредственное примѣненіе на красильныхъ фабрикахъ для полученія прямо красящихъ пигментовъ на волокнѣ.

VII. Введеніе группъ—CH^{2}—и—$CH^{2}(OH)$ въ паратолуидинъ. Исходными матеріалами служатъ: паратолуидинъ, муравьиноглицериновый эфиръ, ѣдкій натръ и формалинъ (35—40%-ный).

66 гр. паратолуидина, 100 гр. муравьиноглицериноваго эфира (съ 18,8—COH), ѣдкій натръ и формалинъ.

Первоначальный продуктъ конденсаціи, какъ и при работѣ съ форманилидомъ,—маслообразная жидкость, которая сначала была просушена при 109°, а затѣмъ обработана крѣпкой (21° Б.) HCl. Получилась однородная жидкость. При разбавленіи водою, послѣдняя образовала красноватую муть. Свободное основаніе, выдѣленное съ помощью соды изъ нагрѣтаго солянокислаго раствора, имѣло видъ липкаго желтобураго масла, быстро на воздухѣ осмоляющагося. По охлажденіи вещество отвердѣваетъ; тщательно промытое водою съ повторнымъ кипяченіемъ, затѣмъ высушенное при 130°—140°, основаніе застываетъ при комнатной температурѣ въ массу янтарнаго цвѣта. Анализъ этого основанія далъ слѣдующіе результаты: C 81%, H 7,4%, N 10%, что соотвѣтствуетъ 20 мол. $C^{18}H^{20}N^{2}O$ и 51 мол. $C^{17}H^{18}N^{2}$, т. е.



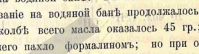


Спрашивается, почему образовался продуктъ неоднороднаго состава, а смѣсь. На этотъ вопросъ отвѣтятъ изложенные далѣе опыты (VIII, 1, 2, 4) надъ первоначальными продуктами конденсаціи формалина и натріеваго форманилида и формтолуидовъ (*п*-и-*о*).

Солянокислые растворы первоначальнаго продукта конденсаціи, а также свободнаго основанія, легко нитрозируются, если обработывать

ихъ азотистонатріевой солью. Полученныя изонитрозосоединенія вступаютъ въ сочетаніе съ щелочнымъ β-нафтоломъ и другими проявителями и поэтому могутъ найти техническое примѣненіе въ краскочномъ и красильномъ дѣлѣ. Изонитрозосоединеніе при стояніи переходитъ въ нитрозосоединеніе—аморфный красноватый порошокъ. Нитрозосоединеніе растворимо въ кристаллич. уксусной кислотѣ. На то, что мы имѣемъ дѣло въ этомъ случаѣ дѣйствительно съ нитрозосоединеніемъ, указываетъ реакція Либермана: нѣкоторое количество этого нитрозосоединенія было растворено въ концентрир. сѣрной кислотѣ, прибавлено 2—3 кристалла фенола; растворъ окрасился въ темнозеленый цвѣтъ; при дѣйствіи избытка NaOH растворъ окрашивается въ синезеленый цвѣтъ; на поверхности раствора плаваютъ желтоватыя хлопья. При нагрѣваніи синезеленый цвѣтъ исчезаетъ, растворъ становится желтымъ.

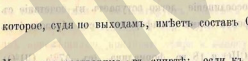
VIII. Разные опыты конденсаціи формалина съ натріевымъ форманилидомъ и формтолуидаи. 1. 33 гр. натріеваго форманилида и 81 гр. 37%-наго формалина обливаю 100 куб. с. винаго спирта и нагрѣваю на водяной банѣ. Потомъ спиртъ былъ отогнанъ. Продуктъ реакціи былъ обработанъ эфиромъ; эфирную вытяжку я отдѣлилъ въ дѣлительной воронкѣ отъ нижняго водяного солевого слоя; извлеченіе эфиромъ повторено было нѣсколько разъ, пока эфиръ переставъ окрашиваться. Эфиръ былъ упаренъ на водяной банѣ. Въ колбѣ осталась маслянистая жидкость. Нагрѣваніе на водяной банѣ продолжалось нѣкоторое время (½ часа). Въ колбѣ всего масла оказалось 45 гр.; когда оно было нагрѣто, отъ него пахло формалиномъ; но при обыкновенной температурѣ запаха не ощущалось. Выходы, перечисленные на грамм-молекулу натріеваго форманилида: 33 гр. $C^6H^5NNaCHO$ даютъ 45 гр. масла, а 143—200. Итакъ мы имѣемъ масло состава:



Мною было обращено вниманіе на тотъ фактъ, что при нагрѣваніи отъ масла сильно пахло формалиномъ, слѣд. формалинъ въ этомъ первоначальномъ продуктѣ конденсаціи играетъ отчасти роль кристаллизаціонной воды и при нагрѣваніи улетучивается, теряется.

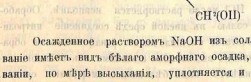
Часть полученнаго масла была подвергнута нагрѣванію съ цѣлью опредѣлить наибольшую потерю вещества въ процентномъ отношеніи. Послѣ 7-часового нагрѣванія при 100° въ жидкости появляются иголчатые кристаллы, убыль въ вѣсѣ=46,71%; продолжаю нагрѣваніе въ продолженіе слѣдующихъ 2 часовъ, убыль дошла до 52,28%; при нагрѣваніи отъ масла все еще пахло формалиномъ; нагрѣваніе продолжалось еще 2 часа, убыль дошла до 54,3%; охлажденная масса выдѣлила игольчатые кристаллы; изолировать ихъ невозможно; при дальнѣйшемъ нагрѣваніи потеря дошла до 75,6%; отъ нагрѣтой массы все время пахло формалиномъ. Эти опыты убѣдили меня, что потеря при нагрѣваніи происходитъ не только отъ улетучиванія CH^2O, но и отъ испаренія самаго основанія. Такимъ образомъ получить продуктъ опредѣленнаго состава, удаливъ испареніемъ 1 мол. CH^2O, 2 мол. CH^2O и т. д., не представляется возможнымъ.

Теперь вернемся къ первоначальному продукту конденсаціи—маслу,



которое, судя по выходамъ, имѣетъ составъ $C^6H^5N\begin{matrix}CH^2OH\\CH^2OH\end{matrix}$, $CH^2(OH)^2$

Масло это растворимо въ спиртѣ; если къ спиртовому раствору прилить 100%-ной уксусной кислоты, то получается однородная желтоватая прозрачная жидкость. Если къ полученной прозрачной жидкости прилить воды, то образуется бѣлая муть (получается эмульсія въ родѣ молока). Обработанный такимъ образомъ растворъ упаривается на водяной банѣ; получается на днѣ сосуда масло янтарнаго цвѣта (первоначальный продуктъ). Въ разбавленной HCl это масло значительно растворимо, особенно при нагрѣваніи, съ желтымъ цвѣтомъ. Въ крѣпкой HCl масло также растворимо: если разбавлять водою, то выдѣляется бѣловатый осадокъ, который при нагрѣваніи переходитъ въ желтую массу, очень похожую на упомянутое выше (I) соединеніе состава:



Осажденное растворомъ NaOH изъ солянокислаго раствора основаніе имѣетъ видъ бѣлаго аморфнаго осадка, который по отфильтровываніи, по мѣрѣ высыханія, уплотняется и измѣняетъ свой цвѣтъ въ желтый. Осадокъ, промытый тщательно для удаленія слѣдовъ NaOH и соды (реакція на лакмусову бумажку) и высушенный при 100°, былъ подвергнутъ изслѣдованію на содержаніе N по способу Кьельдаля. Азо-

та оказалось 10,3—10,2%, что соотвѣтствуетъ молекул. вѣсу 135 или составу:



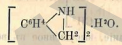
Масло состава $C^6H^5N\langle{}^{CH^2OH}_{CH^2OH}$. $CH^2(OH)^2$, вслѣдствіе растворимости въ спиртѣ, уксусной кислотѣ и разбавленной HCl, можетъ находить примѣненіе въ крашеніи хлопчатой бумаги въ пигменты, образующіеся непосредственно на волокнѣ, такъ какъ уксуснокислые и солянокислые растворы основанія по прибавленіи $NaNO^2$ нитрозируются; получающееся въ растворѣ изонитрозосоединеніе легко вступаетъ въ сочетаніе съ нѣкоторыми щелочными проявителями (β-нафтоломъ) съ образованіемъ пигментовъ.

2. 32 гр. $C^6H^5NNaCHO$ и 18 гр. формалина (съ 37% CH^2O). Смѣсь растираю въ ступкѣ пестикомъ; получилась слегка желтоватая масса. Къ этой массѣ прибавляю 95°-наго спирта и эфира и нагрѣваю на водяной банѣ съ обратнымъ холодильникомъ, при чемъ продуктъ реакціи переходитъ въ эфирно-спиртовый растворъ; послѣдній окрашивается въ желтый цвѣтъ. Эфирно-спиртовая жидкость была отдѣлена отъ нижняго тѣстообразнаго слоя; эфиръ-спиртъ отогнанъ; послѣ высушиванія въ паровой сушилкѣ при 100° до появленія въ маслѣ игольчатыхъ кристалловъ, получилось 23 гр. маслообразной жидкости. Я приписываю маслу слѣдующій составъ:

$$C^6H^5NH.CH^2(OH).$$

Маслообразная жидкость растворима въ крѣпкой HCl; изъ раствора по разбавленіи водою выдѣляется коричневый осадокъ, который при кипяченіи снова растворяется въ томъ же растворѣ, хотя и невполнѣ. Въ разбавленной HCl масло растворяется невполнѣ. Обработанное азотистонатріевой солью въ кислой средѣ соединеніе нитрозируется и вступаетъ въ сочетаніе съ щелочнымъ β-нафтоломъ съ образованіемъ пигмента. Основаніе, выдѣленное щелочами изъ солянокислаго раствора, въ началѣ имѣетъ видъ бѣловатаго аморфнаго осадка, спекающагося при нагрѣваніи въ грязно-желтую массу; послѣдняя при дальнѣйшемъ нагрѣваніи (ниже 100°) плавится въ бурое масло. Тщательно промытое основаніе и высушенное плавится ниже 80°. Анализъ

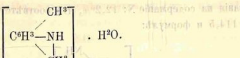
основанія на содержаніе N: 12,2%, что соотвѣтствуетъ молекулярному вѣсу 114,5 и формулѣ:



Это основаніе въ растворахъ кислотъ можетъ имѣть примѣненіе въ красильныхъ фабрикахъ для пропитыванія хлопчатой бумаги и дальнѣйшаго проявленія съ щелочными проявителями.

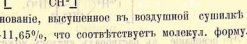
3. Ортотолуидинъ и муравьиноглицериновый эфиръ. Нагрѣваю смѣсь до 200°. По охлажденіи, прибавляю разсчитанное количество NaOH (1:1); наблюдается незначительное разогрѣваніе; реагируетъ только жидкая форма форм-*о*-толуида; кристаллическая пластинчатая форма оксалтолуида *) не реагируетъ. Затѣмъ ввожу на каждую мол. натріеваго форм-*о*-толуида 4 мол. CH^2O (въ видѣ 37%-наго формалина), перемѣшиваю, приливаю эфира и кипячу съ обратнымъ холодильникомъ. Эфирный слой окрашивается въ желтый цвѣтъ. На границѣ эфирнаго и воднаго слоя плаваютъ кристаллы пластинчатой формы форм-*о*-толуида, не вступившіе въ реакцію. Послѣ 3—4 часового кипѣнія, я отдѣляю эфирный слой отъ воднаго и отфильтровываю жидкость отъ пластинчатыхъ кристалловъ. Затѣмъ удаляю эфиръ испареніемъ; въ колбѣ остается масло. Чтобы удалить избытокъ формалина, колбу нагрѣваю въ теченіе нѣкотораго времени. По охлажденіи, я получаю настолько густое масло, что оно съ трудомъ выливается изъ колбы. Это масло растворяю въ концентрированной HCl и уксусной к.; растворъ представляется однороднымъ; по разбавленіи водою изъ раствора выдѣляется нѣкоторый осадокъ, который, если нагрѣвать, снова растворяется въ той же жидкости. Изъ раствора осаждаю основаніе при помощи NaOH. Получается въ началѣ бѣлый аморфный осадокъ; онъ тщательно промывается горячей водою, при чемъ цвѣтъ осадка измѣняется въ желтый. Осторожно снявъ его съ фильтра въ фарфоровую чашку, высушиваю его въ паровой сушилкѣ. Основаніе начинаетъ плавиться ниже 80°. Высушиваніе произвожу около 100°. По охлажденіи, сплавленную массу бураго цвѣта измельчаю въ порошокъ и произвожу два опредѣленія на содержаніе N по способу Кьелдаля: N 10,9%, что соотвѣтствуетъ молекулярному вѣсу 256 и формулѣ:

*) Ошибочно мною сначала принятаго за изомерный форм-*о*-толуидъ.



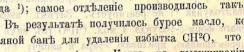
. H^2O.

То же самое основаніе, высушенное въ воздушной сушилкѣ при 120°, дало N: 11,7—11,65%, что соотвѣтствуетъ молекул. формулѣ:

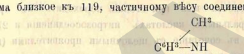


(молекулярный вѣсъ 119).

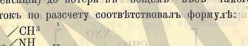
4. Опытъ, подобный третьему, былъ продѣланъ съ паратолуидиномъ, причемъ обращено было вниманіе на отдѣленіе кристаллической формы оксал-*я*-толуида [1]); самое отдѣленіе производилось такъ же, какъ и въ 3 опытѣ. Въ результатѣ получилось бурое масло, которое было нагрѣто на водяной банѣ для удаленія избытка CH^2O, что опредѣлялось контрольными взвѣшиваніями. Когда по высушиваніи отъ нагрѣваемаго масла осталось такое количество, которое по расчету соотвѣтствуетъ формулѣ:



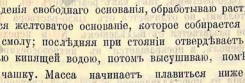
рованной HCl, получился красноватый растворъ и немного осадка; при нагрѣваніи осадокъ растворился въ томъ же растворѣ; по разбавленіи водою, снова выдѣляется осадокъ; нагрѣваю растворъ; часть осадка растворилась, а часть осталась безъ растворенія; ее отфильтровываю; фильтратъ упариваю до половины и упаренный растворъ помѣщаю въ снѣгъ для кристаллизаціи; изъ охлажденнаго раствора выкристаллизовались желтоватые игольчатые кристаллы; откидываю ихъ на фильтръ и промываю небольшимъ количествомъ воды. Высушиваю кристаллы сначала около 100°, потомъ при 140°. Кристаллы плавятся, получается бурая жидкая масса, сверху покрытая игольчатыми кристаллами. Избурая жидкая масса, сверху покрытая игольчатыми кристаллами. Измельчаю застывшую массу; произвожу анализъ на содержаніе азота: N оказалось 11,2%. Проба на соляную кислоту указала на содержаніе въ нихъ HCl: 1,7%; такое количество солянной кислоты осталось въ кристаллахъ, несмотря на продолжительное нагрѣваніе; если перечислить азотъ на тотъ остатокъ, который получаемъ мы, вычитая 1,7% HCl, то N 11,38%, что соотвѣтствуетъ частичному вѣсу 123—число, весьма близкое къ 119, частичному вѣсу соединенія



Продолжаю нагрѣвать бурое масло (первоначальный продуктъ конденсаціи) до потери въ общемъ вѣсѣ такого количества, чтобы остатокъ по расчету соотвѣтствовалъ формулѣ:



Получилось масло, которое при охлажденіи настолько загустѣло, что на стѣнкахъ сосуда какъ-бы выдѣлился кристаллическій осадокъ. Обрабатываю это масло концентрир. HCl. Образуется однородный растворъ; прибавляю воды и нагрѣваю; осталось немного нерастворимаго порошка, который и былъ отфильтрованъ. Фильтратъ упариваю и охлаждаю въ снѣгу; кристаллизаціи не происходитъ. Для осажденія свободнаго основанія, обработываю растворъ амміакомъ; осаждается желтоватое основаніе, которое собирается въ желтоватую мягкую смолу; послѣдняя при стояніи отвердѣваетъ. Тщательно ее промываю кипящей водою, потомъ высушиваю, помѣстивъ въ фарфоровую чашку. Масса начинаетъ плавиться ниже 100°. Высушиваніе продолжаю при 130°—140°. Анализъ на содержаніе N по способу Кьельдаля далъ: 10,4—10,3%, что соотвѣтствуетъ молекулярному вѣсу 134—135 и формулѣ, средней между:



Что касается до возможности образованія этихъ соединеній, то таковое вполнѣ допустимо и согласуется съ опытами, приведенными мною выше въ VII, VIII, 1.

Относительно техническаго примѣненія продуктовъ конденсаціи форм-*я*-толуида съ формалиномъ см. раньше VII.

Въ первой статьѣ мною было высказано предположеніе, что при дѣйствіи раствора $NaNO^2$ на растворы имидныхъ основаній въ мине-

[1]) Ошибочно сначала принятаго мною за изомерный форм-*п*-толуидъ.

ральныхъ кислотахъ получаются изонитрозосоединенія; изучая ближе свойства этихъ изонитрозосоединеній въ растворахъ, остановимся прежде всего 1) на способности ихъ при стояніи переходить въ трудно растворимыя въ минеральныхъ кислотахъ нитрозосоединенія и 2) на способности вступать въ сочетаніе съ щелочными проявителями (напр. β-нафтоломъ) и образовывать пигменты, мало растворимые въ водѣ и слабыхъ кислотахъ. Особенность трудно-растворимыхъ нитрозосоединеній та, что они въ кислыхъ растворахъ уже не вступаютъ въ сочетаніе съ щелочными фенолами (нафтолами). Все это приводитъ меня къ такому взгляду: при дѣйствіи азотистой кислоты въ началѣ образуются изонитрозосоединенія [напр. $C^6H^3\begin{cases}NNO\\CH^2\\CH^2(OH)\end{cases}$], которыя при стояніи переходятъ въ настоящія нитрозосоединенія со всѣми свойствами таковыхъ [напр. $C^6H^2(NO)\begin{cases}NH\\CH^2\\CH^2(OH)\end{cases}$]; изонитрозосоединеніе имѣетъ свойства діазо-раствора, такъ какъ реагируетъ съ щелочными фенолами (нафтолами), но отличается отъ діазо-раствора тѣмъ, что при нагрѣваніи не разлагается съ выдѣленіемъ N и переходомъ въ соотвѣтствующій фенолъ, а превращается въ нитрозосоединеніе и отчасти омыляется.

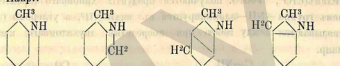
Имидныя основанія въ кристаллической и 80%-ной уксусной кислотѣ довольно хорошо растворимы и въ уксусныхъ растворахъ нитрозируются (даже безъ минеральныхъ кислотъ): изонитрозосоединенія въ уксусныхъ растворахъ имѣютъ вышеупомянутыя свойства изонитрозосоединеній.

Образующіяся при стояніи настоящія нитрозосоединенія растворимы въ 100%-ной уксусной кислотѣ; дѣйствіемъ водорода въ моментъ выдѣленія (Sn + 2HCl) возстановляются въ соотвѣтственные амины—имиды; послѣдніе свѣтло-желтаго цвѣта, трудно растворимы при обыкновенной температурѣ въ минеральныхъ кислотахъ; при кипяченіи растворимость ихъ повышается.

Въ заключеніе я позволю себѣ высказать нѣсколько словъ о строеніи полученныхъ имидныхъ основаній.

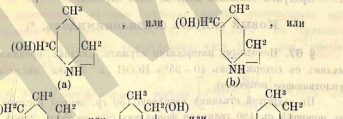
Сопоставляя опыты VIII: 3 и 4, IV, V, я въ правѣ сдѣлать слѣдующее заключеніе: изъ орто-замѣщенныхъ основаній образуется только

ко трехзамѣщенное соединеніе, но какое?—Ихъ можетъ получиться четыре. Напр.:



(I) (II) (III) (IV)

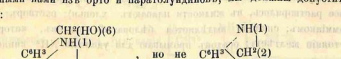
Изъ паразамѣщенныхъ основаній можетъ получиться четырехзамѣщенное соединеніе, но какое изъ слѣдующихъ пяти комбинацій, которыми не исчерпываются и другія комбинаціи?



(a) (b) (c) (d) (e)

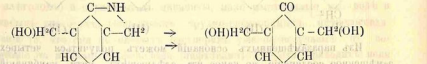
Принимая же во вниманіе упомянутый фактъ, что изъ ортоосновній образуется только трехзамѣщенное производное, а изъ пара—четырехзамѣщенное, мы дѣлаемъ такой выводъ: группа орто мѣшаетъ въ соединеніи вступать въ бензольное ядро группѣ $CH^2(OH)$, а группа пара не препятствуетъ; отсюда изъ возможныхъ по предположенію формулъ самыми вѣроятными будутъ формулы: II и (a), потому что, допустивъ въ первомъ случаѣ любую изъ I, III и IV, мы не съумѣли бы объяснить, почему тогда въ бензольное ядро не можетъ войти группа—$CH^2(OH)$.

Если мы обратимся теперь къ строенію продукта, получаемаго изъ форманилида, то по аналогіи съ разсмотрѣнными соединеніями, полученными нами изъ орто и паратолуидиновъ, мы должны допустить строеніе:



, но не

Отсюда понятно отношение этого соединения къ кислымъ окислителямъ(CrO^3, $FeCl^3$): получаются продукты хиноннаго характера, при чемъ группа —NH— элиминируется въ видѣ NH^3, а углероды (1) и (4) связываются между собою при посредствѣ двухатомнаго кислорода, напр.



Продукты окисленія мною не были изучены.

Новый синтезъ бензиленимидовъ. *)

§ 67. Исходными матеріалами служатъ: анилинъ, продажный формалинъ съ содержаніемъ 40 – 35% HCOH и винная кислота (какъ уплотняющее вещество).

Въ закрытой стаканѣ нагрѣваю 150 гр. винной кислоты (1 мол.) въ порошкѣ съ 180 граммами формалина (что соотвѣт. 2 мол. CH^2O) до тѣхъ поръ, пока винная кислота не растворится въ водномъ формалинѣ. По охлажденіи смѣси, приливаю 2 мол. анилина = 186 гр.; наблюдается сильное разогрѣваніе жидкости, которое умѣряется поставкой сосуда въ холодную воду; если же не предпринять этого, то температура смѣси можетъ подняться до 90° (и выше), и тогда жидкость начинаетъ вскипать. По окончаніи приливанія, продуктъ реакціи имѣетъ видъ желтой массы; для растворенія ея употребляю 70%-ную уксусную кислоту (можно и разбавленную 83%, а равно и кристаллическую) и нагрѣваю въ фарфоровой чашкѣ на азбестовой сѣткѣ: происходитъ растореніе желтой массы; по мѣрѣ удаленія воды и упариванія, продуктъ реакціи густѣетъ, по охлажденіи застиваетъ въ желе, которое въ проходящемъ свѣтѣ имѣетъ красный, а въ отраженномъ—зеленоватый цвѣтъ. Для осажденія основанія изъ раствора, беру часть этого желе, растворяю въ дистиллированной водѣ, профильтровываю, если есть въ томъ нужда (напр. при растореніи не все растворялось, въ жидкости плаваютъ хлопья); растворъ осаждаю амміакомъ; сначала видѣляется бѣловатый осадокъ, который при стояніи желтѣетъ; осадокъ промываю для удаленія NH^3 кипящей водою, затѣмъ для удаленія непрореагировавшаго анилина (на всякій случай) повторно кипячу съ водою (4—5 разъ). Основаніе можно осадить, кромѣ NH^3, ѣдкою щелочью и даже содой, а также разбавляя большимъ количествомъ воды. Осѣвшее основаніе тщательно промывается водою для удаленія слѣдовъ NaOH, соды и др. солей; наконецъ предпринимается повторное кипяченіе съ водою для удаленія летучихъ основаній ($C^6H^5NH^2$). Промытое и слѣпившееся въ желтую массу основаніе измельчаю въ порошокъ, промываю спиртомъ, эфиромъ и высушиваю при температурѣ не выше 100°, спекшійся (слежавшійся) при высушиваніи порошокъ измельчаю и продолжаю высушивать до постояннаго вѣса. Если нагрѣвать выше 100°, спекшаяся масса въ нѣкоторыхъ мѣстахъ бурѣетъ. Анализъ высушеннаго при 100° основанія на N далъ: 11,85%, 11,77%, 11,70%. Въ среднемъ 11,77%, что соотвѣтствуетъ молекулярному вѣсу 118,9 или удвоенному тому же вѣсу 237,8.

Если бы мы имѣли основаніе состава $\left[C^6H^4\begin{smallmatrix}NH\\CH^2\end{smallmatrix}\right]^2H^2O$ съ молекул. вѣсомъ 228, то N: 12,28%; а если бы формула основанія была $C^6H^4\begin{smallmatrix}NH^2\\CH^2(OH)\end{smallmatrix}$ съ молекул. вѣсомъ 123, то N=11,38%. Итакъ продуктъ, получающійся при высушиваніи не выше 100°, содержитъ количество N, среднее между 12,28 и 11,38—11,83%.

Выходы свободнаго основанія: 30 гр. винной кислоты, 35 гр. формалина съ 35% CH^2O и 37 гр. анилина даютъ при конденсаціи 55 гр. основанія въ видѣ желтаго порошка (по высушиваніи при 100°). что соотвѣтствуетъ теоритич. выходу, если соединеніе принять за среднее между $\left[C^6H^4\begin{smallmatrix}NH\\CH^2\end{smallmatrix}\right]^2H^2O$ и $\left[C^6H^4\begin{smallmatrix}NH\\CH^2\end{smallmatrix}\right]^2.2H^2O$. Отсюда формула этого соединенія:

$$\left[C^6H^4\begin{smallmatrix}NH\\CH^2\end{smallmatrix}\right]^4.3H^2O$$ съ молек. вѣсомъ 474 и 11,83% N.

Химическія свойства основанія $\left[C^6H^4\begin{smallmatrix}NH\\CH^2\end{smallmatrix}\right]^4.3H^2O$.

Основаніе въ видѣ желтаго порошка хорошо растворимо при ки-

*) Ж. Р. Х. О. (1905).

пяченіи какъ въ разбавленной, такъ и въ кристаллической уксусной кислотѣ, при чемъ получается оранжевая, а потомъ красная жидкость; жидкость упаривается въ желе. Въ спиртѣ и эфирѣ основаніе вполнѣ нерастворимо. Въ хлороформѣ немного растворимо. Изъ хлороформен. раствора, при отгонкѣ $CHCl^3$, выдѣляется въ видѣ коллоидной массы, которая послѣ высушиванія при 100° была проанализирована на содержаніе N; послѣдняго найдено 11,4%, что соотвѣтств. элементарному составу: $C^6H^4\begin{cases}NH\\CH^2\end{cases}$. H^2O. Уксусные растворы при избыткѣ уксусной кислоты возможно значительно разбавлять водою, приготовляя даже $\frac{1}{100}$ норм. растворы основанія. Дѣйствуя минеральными кислотами (HCl, H^2SO^4) на разбавленные растворы основанія въ уксусной кислотѣ, получаемъ желтые осадки, которые при нагрѣваніи вновь растворяются, а при охлажденіи выдѣляются. Интересно отношеніе раствора $FeCl^3$: хлорное желѣзо при кипяченіи не окисляетъ основанія; признакъ, что мы имѣемъ дѣло съ паразамѣщеннымъ продуктомъ, а не орто (ср. § 66, конецъ статьи).

Основаніе, растворенное въ уксусной кислотѣ, даже въ отсутствіи минеральныхъ кислотъ или солей послѣднихъ, нитрозируется отъ прибавленія $NaNO^2$; нитрозо-растворы (правильнѣе назвать—*изонитрозорастворы*) довольно стойки при обыкновенной температурѣ и вступаютъ въ сочетаніе съ щелочнымъ β-нафтоломъ, съ щелочнымъ β-нафтолдисульфонатріемъ (β-соль: $\frac{OH}{2}\,,\,\frac{SO^3H}{3}\,,\,\frac{SO^3H}{6}$).

Хлопчатобумажное волокно, пропитанное растворомъ изонитрососоединенія въ уксусной кислотѣ и затѣмъ обработанное щелочнымъ β-нафтоломъ, окрашивается въ пунцовый цвѣтъ, очень похожій на β-нитробензолазонафтоловый пунцовый. Пигментъ, полученный сочетаніемъ изонитрозораствора съ β:—нафтолдисул фокислымъ натріемъ (β-соль), въ щелочной средѣ окрашиваетъ хлопчатобумажное волокно въ гераніевый цвѣтъ. Сочетаніе изонитрозосоединенія съ нафтионовокислымъ натріемъ въ щелочной средѣ даетъ пигментъ, окрашивающій хлопокъ въ розовый цвѣтъ. Пигментъ, образующійся отъ сочетанія изонитрозосоединенія съ щелочнымъ резорциномъ, окрашиваетъ хлопчатую бумагу въ красный желтый цвѣтъ; при сочетаніи съ гваяколомъ получается пигментъ, окрашивающій ту же бумагу въ блѣдно-желтый цвѣтъ.

Основаніе въ растворѣ уксусной кислоты съ избыткомъ хлорной ртути даетъ желтоватый осадокъ, который при нагрѣваніи отчасти растворимъ въ водѣ, а при охлажденіи изъ раствора снова выпадаетъ въ видѣ порошка зеленоватаго цвѣта; при кипяченіи онъ снова соединяется въ осадокъ желтаго цвѣта. Осадокъ тщательно промывается для удаленія $HgCl^2$, затѣмъ высушивается при 100° и изслѣдуется на содержаніе N: азота оказалось 5,6%, что соотвѣтствуетъ молекулярному вѣсу 499. Формула этого соединенія:

$$\left[C^6H^4\begin{cases}NH\\CH^2\end{cases}\right]_4 . H^2O.HgCl^2$$

Для техническихъ цѣлей (нитрозированія и сочетанія съ щелочными фенолами или нафтолами) нѣтъ необходимости изолировать свободное основаніе изъ первоначальнаго желеобразнаго продукта реакціи и затѣмъ вновь его переводить въ растворъ кипяченіемъ съ уксусной кислотою: такъ какъ выходы образующагося основанія строго теоретическіе (изъ 4 мол $C^6H^5NH^2$=362 гр. получается 1 мол.=474 гр. $\left[C^6H^4\begin{cases}NH\\CH^2\end{cases}\right]_4 . 3H^2O$), то количество требуемаго для нитрозированія нитрита натрія ($NaNO^2$) можно вычислить по израсходованному анилину. Обращаю вниманіе на слѣдующее условіе приготовленія изонитрозораствора: для полученія вполнѣ прозрачнаго стойкаго изонитрозораствора необходимъ избытокъ уксусной кислоты. При долгомъ стоянніи изонитрососоединеніе превращается въ нитрозосое диненіе, которое выдѣляется въ видѣ аморфнаго оранжеваго осадка. Реакцію HNO^2 на основаніе въ растворѣ можно изобразить такъ:

$$C^6H^4\begin{cases}NH\\CH^2\end{cases} + HNO^2 = C^6H^4\begin{cases}N.NO\\CH^2\end{cases} + H^2O.$$

изонитрососоединеніе

Изонитрососоединеніе при сочетаніи съ щелочнымъ β-нафтоломъ даетъ азопигментъ, вѣроятно состава:

$$C^6H^4\begin{cases}N : N.C^{10}H^6OH\\CH^2(OH)\end{cases}$$

Реакцію можно представить такъ:

$$C^6H^4\begin{cases}N.NO\\CH^2\end{cases} + C^{10}H^7ONa = C^6H^4\begin{cases}N : N.C^{10}H^6ONa\\CH^2(OH)\end{cases}$$

При стояніи изонитрозосоединеніе переходитъ въ нитрозосоединеніе:



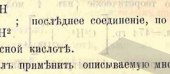
Это послѣднее и выдѣляется въ видѣ аморфнаго осадка оранжеваго цвѣта. Что дѣйствительно въ послѣднемъ случаѣ мы имѣемъ дѣло съ нитрозосоединеніемъ, на это указываетъ реакція Либермана (только цвѣтъ щелочного раствора не синій, а синевато-зеленый). Съ щелочнымъ β-нафтоломъ не вступаетъ въ сочетаніе.

Синтезъ бензилеимидазо основанія можно произвести, работая въ иномъ порядкѣ сравнительно съ описаннымъ раньше, въ началѣ статьи: прежде всего, смѣшивая формалинъ съ анилиномъ, приготовляю ангидроформалдегидаанилинъ: $C^6H^5NH^2 + CH^2O = C^6H^5N:CH^2$; послѣднее соединеніе ($C^6H^5N:CH^2$) нагрѣваю до кипѣнія съ водянымъ растворомъ винной кислоты (1 : 2) и кристаллической уксусной к.; ангидроформалдегидаанилинъ мало-по-малу превращается въ присутствіи винной кислоты въ C^6H^4  ; послѣднее соединеніе, по мѣрѣ образованія, растворяется въ уксусной кислотѣ.

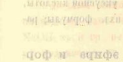
Кромѣ анилина, я попробовалъ примѣнить описываемую мною реакцію къ ортоанизидину, ортотолуидину и паратолуидину.

Первоначальные продукты реакціи, упаренные съ уксусною кислотою, представляютъ собою желе желтаго цвѣта. Выдѣленныя свободныя основанія (изъ-*о*-анизилина и -*о*-толуидина)—аморфные осадки, которые плавятся ниже 100°. Основаніе, полученное изъ *п*-толуидина и осажденное изъ раствора, имѣетъ видъ мягкой смолы, которая на воздухѣ немного твердѣетъ.

Высушенное при 100° основаніе, приготовленное изъ *о*-анизидина, дало на содержаніе N: 8,87%, что соотвѣтствуетъ молекулярному вѣсу: $n \times 157{,}8$, или частичной формулѣ:



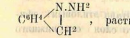
Высушенное при 100° основаніе, полученное изъ *о*-толуидина, дало на содержаніе N 9,64%, что соотвѣтствуетъ молекул. вѣсу $n \times 146$ или частичной формулѣ:



Эти основанія имѣютъ всѣ свойства описаннаго выше бензилеимидаза.

Непосредственное примѣненіе въ красочныхъ и красильныхъ фабрикахъ должны найти основанія, приготовленныя изъ анилина и *о*-анизидина.

Что касается до характеристики этихъ соединеній, то въ растворахъ они характеризуются слѣдующими свойствами: 1) въ уксусныхъ растворахъ даютъ изонитрозосоединенія; 2) изонитрозосоединенія, подобно діазосоединеніямъ, вступаютъ въ сочетаніе съ щелочными феноламы и нафтолами; 3) при нагрѣваніи и стояніи растворы изонитрозосоединеній превращаются въ нитрозосоединенія, а не феноды: между тѣмъ какъ діазосоединенія при нагрѣваніи всегда переходятъ въ феноды съ выдѣленіемъ N^2; 4) изонитрозосоединенія отличаются отъ діазосоединеній тѣмъ, что: а) при дѣйствіи на ихъ кислые растворы водянымъ KJ, выдѣляется не N, а NO, и продуктъ отчасти іодируется; іодозамѣщенный продуктъ трудно растворимъ въ уксусной кислотѣ; при высушиваніи превращается въ темнобурую массу. Растворы его въ кристаллич. уксусной к., при дѣйствіи $NaNO^2$, снова даютъ изонитрозосоединенія, вступающія въ сочетаніе съ щелочн. β—нафтоломъ въ пигментъ оранжеваго цвѣта; b) при дѣйствіи на ихъ кислые растворы свѣже осажденной мѣдью выдѣляется также NO, а не N; 5) уксусные растворы ихъ при дѣйствіи цинковой пыли даютъ гидразинъ, состава:



растворимый въ уксусной кислотѣ; самое основаніе осаждается щелочью въ видѣ бѣлаго осадка, пріобрѣтающаго при высушиваніи палевый цвѣтъ; это гидразиновое основаніе возстановляетъ серебро изъ амміачнаго раствора послѣдняго, но медленно и при кипяченіи.

За имидный характеръ свободныхъ основаній говорятъ и другія обстоятельства: аморфность ихъ, нерастворимость въ обычныхъ растворителяхъ (незначительная растворимость въ хлороформѣ), малая растворимость въ водѣ хлористыхъ и сѣрнокислыхъ солей ихъ; растворимость въ уксусной кислотѣ, при чемъ упаренные растворы имѣютъ видъ желе: уксусная кислота является здѣсь не только растворителемъ

но играетъ роль гидратной (или кристаллизаціонной) уксусной кислоты, подобно гидратной водѣ свободныхъ основаній, см. ихъ формулы; растворимость хлористыхъ солей въ спиртѣ.

§ 68 Опытъ конденсаціи ацетоуксуснаго эфира и формалдегида въ присутствіи ѣдкаго натра *).

Исходными матеріалами служатъ: ацетоуксусный эфиръ, формалинъ съ содержаніемъ 38,9% CH^2O и растворъ ѣдкаго натра (1 ч. NaOH въ 2 ч. воды).

Къ раствору 12 гр. NaOH въ 24 гр. воды прибавляю при охлажденіи 38 гр. ацетоуксуснаго эфира $CH^3COCH^2CO^2C^2H^5$. Образуется творожистая бѣлая масса, затвердѣвающая при охлажденіи. Истираю ее въ ступкѣ въ кашку и прибавляю къ ней мало-по-малу 23 гр. формалина (съ 38,9% CH^2O) при одновременномъ растираніи; наблюдается разогрѣваніе. Получается совершенно однородная желтоватая густая жидкость. Переливаю ее изъ ступки въ стаканъ и споласкиваю стаканъ 24 граммами воды; помѣщаю стаканъ для нагрѣванія въ водяную баню; при нагрѣваніи однородность жидкости нарушается, и на днѣ стакана собирается желтоватый кристаллическій осадокъ; растворъ кипитъ (отъ выдѣленія C^2H^5OH). По окончаніи нагрѣванія, продолжающагося около 2 часовъ, изъ жидкости выкристаллизовывается густая кашка кристалловъ. Для отфильтровыванія, продуктъ реакціи разбавляю метиловымъ спиртомъ (95° по Тр.), а кристаллическій осадокъ откидываю на фильтръ; промываю кристалы спиртомъ. По изслѣдованіи, эти кристаллы оказались содою. Спиртовый же фильтратъ нагрѣваю на водяной банѣ для отгонки спирта. Въ колбѣ остается густая желтаго цвѣта жидкость съ плавающимъ поверхъ ея густымъ масломъ.

Для извлеченія масла, жидкость была обработана этиловымъ эфиромъ въ нѣсколько пріемовъ. Отдѣленіе эфирнаго слоя отъ нижняго водная производилось въ дѣлительной воронкѣ. По отгонкѣ эфира, въ колбѣ остается густое желтоватое масло съ пріятнымъ запахомъ. Составъ масла мною не былъ опредѣленъ, такъ какъ при попыткахъ раздѣлить его дробной перегонкой и собрать фракціи при какой нибудь температурѣ я наблюдалъ разложеніе масла, если перегонять его при обыкновенномъ давленіи; перегонять же масло подъ уменьшеннымъ давленіемъ я не могъ, такъ какъ имѣвшійся въ лабораторіи водяной насосъ работалъ неудовлетворительно.

*) Ж. Р. Х. О. (1906), 1200.

Водный растворъ, послѣ извлеченія масла эфиромъ, я нагрѣваю на водяной банѣ: одну половину съ растворомъ ѣдкаго натра (4 гр. NaOH въ 8 гр. воды), а другую безъ щелочи. При нагрѣваніи, по мѣрѣ упариванія, въ обоихъ случаяхъ изъ раствора выдѣляется желтое кристаллическое тѣло, которое послѣ охлажденія жидкости и разбавленія ея метиловымъ спиртомъ было отфильтровано и промыто спиртомъ. Вещество это оказалось состоящимъ изъ уголнатріевой соли и небольшого количества уксуснонатріевой соли.

Фильтратъ со смывками спирта былъ нагрѣтъ для удаленія спирта и затѣмъ обработанъ разбавленною соляною кислотою до кислой реакціи. Изъ раствора выдѣлилось аморфное тѣло оранжеваго цвѣта. Не отфильтровывая его, нагрѣваю смѣсь на водяной банѣ: на днѣ стакана собралось маслообразное тѣло, которое при охлажденіи затвердѣло и превратилось въ оранжевую смолу. Ее отфильтровываю, измельчаю въ порошокъ, обработываю эфиромъ для удаленія посторонихъ примѣсей. Въ эфирѣ переходитъ очень незначительная часть твердаго тѣла. Смолистое вещество обработываю ѣдкимъ натромъ въ растворѣ; въ щелочи оно растворимо. Отсюда дѣлаю заключеніе: вещество имѣетъ кислотный или фенольный характеръ. Осаждаю изъ щелочного раствора разбавленною HCl, осадокъ отфильтровываю и промываю до удаленія HCl. Въ водѣ вещество немного растворимо; водные растворы имѣютъ желтоватую окраску и на лакмусовую бумажку реагируютъ слабо-кисло. Промытый осадокъ кипячу съ водою, при чемъ около 100° смола уже не плавится. Высушиваю при 110°—118°. При этой температурѣ смола не плавится, а вспучивается. Въ ѣдкомъ натрѣ, амміакѣ высушенная масса хорошо растворима, а также въ спиртѣ; въ этиловомъ эфирѣ очень незначительно; въ бензолѣ нерастворима. Въ уксусномъ эфирѣ растворяется значительно; при нагрѣваніи отчасти растворима въ $CHCl^3$ и нитробензолѣ; хорошо растворима въ паратолуидинѣ и феноль (карболовой к.).

Для цѣлей анализа я нагрѣвалъ нѣкоторое количество вещества съ уксуснымъ эфиромъ, при чемъ получался насыщенный растворъ эфира; его сливалъ въ кристаллизаторъ и оставлялъ для испаренія растворителя при комнатной температурѣ. Вещество выдѣлилось въ видѣ сплошного слоя, очень похожаго на щеллакъ. Высушенное вещество при 110° въ видѣ порошка имѣетъ составъ: C—70,5; H 8%; O 21,5%, что соотвѣтствуетъ элементарной формулѣ $C^9H^{12}O^2$ (C—71, 05%; H—7,89%; O—21,06%).

Равнымъ образомъ не удалось выдѣлить вещество въ кристаллическомъ видѣ изъ метиловаго спирта; по испареніи спирта, остается сплошной слой вещества, очень похожаго на шеллакъ.

Заслуживаетъ интереса криоскопическое опредѣленіе молекулярнаго вѣса вещества. Растворителемъ мною былъ употребленъ *паратолуидинъ*.

$$M = \frac{51.100.0{,}1014}{0{,}08.\ 41{,}2915} = 156{,}5$$

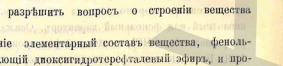
Молекулярный же вѣсъ, соотвѣтствующій формулѣ $C^9H^{12}O^2$.=152.

Итакъ, полученное мною вещество имѣетъ составъ, соотвѣтствующій элементарной формулѣ $C^9H^{12}O^2$, чего нельзя было предположить, судя по аморфности вещества.

Полученъ метиловый эфиръ вещества $C^9H^{10}(OCH^3)^2$ [кипяченіемъ щелочного раствора съ CH^2J], хорошо растворимый въ бензолѣ; въ этиловомъ же эфирѣ очень незначительно. Изъ бензола, по испареніи растворителя, выдѣляется въ видѣ сплошного слоя, похожаго на шеллакъ.

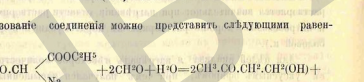
Теперь приходится разрѣшить вопросъ о строеніи вещества $C^9H^{12}O^2$.

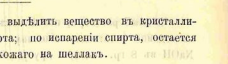
Принимая во вниманіе элементарный составъ вещества, фенольный характеръ, напоминающій двоксигидротерефталевый эфиръ, и происхожденіе, я приписываю ему такое строеніе:



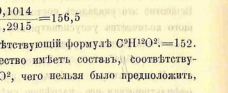
Образованіе соединенія можно представить слѣдующими равенствами:

1) $2CH^3.CO.CH \begin{matrix} COOC^2H^5 \\ Na \end{matrix} + 2CH^3O + H^2O = 2CH^3.CO.CH^2.CH^2(OH) + Na^2CO^2 + CO^2 + 2C^2H^5OH$

2) 

3) 

По вышеприведенной схемѣ конденсируется не весь ацетоуксусный эфиръ, а только часть его; другая же часть конденсируется иначе, очень можетъ быть по схемѣ Кневенагеля въ метилендиацетоуксусный эфиръ:



Какъ извѣстно, послѣднее соединеніе было приготовлено Кневенагелемъ изъ 1 мол. CH^2O (въ 40%-омъ водномъ растворѣ) и 2 мол. ацетоуксуснаго эфира въ присутствіи небольшого количества діэтиламина.

Возможна и другая схема конденсаціи (D. R. P. 80216; 74884):

Такъ: дѣйствуя молекулой CH^2O на молекулу ацетоуксуснаго эфира въ присутствіи укусснатріевой соли, получаютъ метиленацетоуксусный эфиръ.

Упомянутый мною фактъ нахожденія укусснатріевой соли въ кристаллическомъ осадкѣ имѣетъ съ углеватріевой солью указываетъ, что при конденсаціи происходитъ подъ дѣйствіемъ щелочи и кислотное расщепленіе.

Я обращаю вниманіе: 1) на двупятичленное кольцо полученнаго мною соединенія и 2) на нѣкоторое сходство полученнаго соединенія въ свойствахъ съ шеллакомъ. Я далекъ отъ мысли отождествлять ихъ, но изученіе свойствъ новаго вещества можетъ быть поможетъ намъ разобраться въ строеніи такихъ смолъ, представителемъ которыхъ является шеллакъ.

§ 69. О конденсаціи нѣкоторыхъ окисикислотъ и формальдегида подъ дѣйствіемъ пикриновой кислоты *).

1. Исходными матеріалами служатъ: пикриновая к., формалинъ (38,9%), лимонная кислота. Растворитель: метиловый спиртъ въ 95%

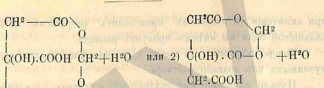
*) Ж. Р. Х. О. (1906) 1211.

по Тр.; 15 гр. пикриновой к. (=1 молек.), 5,1 гр. формалина съ 38,9% CH^2O (=1 мол.), 13,7 гр. лимонной к. (=1 мол.).

Растворяю въ спиртѣ, нагрѣваю на водяной банѣ до кипѣнія спирта. Затѣмъ отгоняю спиртъ. Изъ спирта кристаллизуются желтоватые кристаллы въ видѣ удлиненныхъ пластинокъ. Въ эфирѣ эти кристаллы невполнѣ растворимы; остается бѣлый порошокъ, трудно растворимый въ немъ. При кипяченіи съ водою, этотъ порошокъ растворимъ въ ней, но при охлажденіи изъ раствора выдѣляются кристаллы въ видѣ бѣлой корочки, а иногда въ видѣ порошка. Тщательно промытые кристаллы для удаленія всякой желтизны и высушенные сначала на воздухѣ, а потомъ въ эксикаторѣ, имѣли точку плавленія 98°—118°. Отсюда и заключаю; мы имѣемъ дѣло съ неоднородными кристаллами. Помѣщаю кристаллы на часовомъ стеклѣ въ сушильный шкафъ и высушиваю ихъ въ продолженіе нѣкоторого времени при 110°; кристаллы расплавились; получилась густая сиропообразная жидкость; помѣщенная въ эксикаторъ она продолжительное время не кристаллизовалась; наконецъ съ краевъ и съ поверхности стала покрываться корочкой кристалловъ, что я объяснилъ слѣдами поглощенной влажности. Высушенная снова при 100° въ продолженіе нѣсколькихъ часовъ, масса представляла густую жидкость, въ высшей степени гигроскопическую, съ поверхности быстро покрывающуюся кристаллической пленкою, кислаго характера.

Анализъ ея далъ: С 37,49% и Н 4,59%, что соотвѣтствуетъ формулѣ $C^7H^{10}O^8$, для которой требуется С 37,8% и Н 4,5%.

Для опредѣленія основности, взята была навѣска въ 0,3083 гр., растворена при нагрѣваніи въ водѣ и, по охлажденіи, протитрована $\frac{1}{10}$ норм. NaOH. Такъ какъ при охлажденіи выдѣлились на днѣ стакана кристаллы кислоты, то титрованіе производилось $\frac{1}{10}$ норм. щелочью очень медленно, пока всѣ кристаллы не перешли въ растворъ. Индикаторъ—фенолфталеинъ. Всего $\frac{1}{10}$ норм. NaOH израсходовано 14 куб. с., что соотвѣтствуетъ 0,0014 гр. водорода кислоты въ навѣскѣ 0,3083; отсюда переходимъ къ молекулярному вѣсу: $\frac{0,3083}{0,0014}=220$; но теоріи же формулѣ $C^7H^{10}O^8$ соотвѣтствуетъ молекул. вѣсъ 222. Такимъ образомъ кислота одноосновна. Въ виду одноосновности кислоты и ея способа образованія ей слѣдуетъ приписать строеніе:

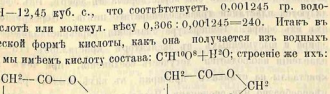


При продолжительномъ кипяченіи съ амміачнымъ растворомъ серебра, кислота обнаруживаетъ слабо возстановительныя свойства. Растворъ кислоты, разбавленный ѣдкимъ натромъ, съ растворомъ двойной соли 2KJ. Hg^2J^2, при нагрѣваніи, выдѣляетъ молекулярную ртуть. Два послѣдніе опыта указываютъ, что метиленовая группа—CH^2—подъ дѣйствіемъ NH^3 и NaOH отщепляется въ видѣ первоначальной группы CH^2O; послѣдняя и возстановляетъ амміачный растворъ серебра, и щелочный растворъ ртути.

Какъ было уже упомянуто, изъ водныхъ растворовъ кислота кристаллизуется въ видѣ кристалловъ—безцвѣтныхъ пластинокъ, иногда на днѣ стакана осаждающихся въ видѣ корочки, трудно растворимыхъ въ холодной водѣ, но легко въ горячей. Кристаллы эти сначала были высушены на воздухѣ, а потомъ въ паровой сушилкѣ при 80°.

Для опредѣленія молекулярнаго вѣса были протитрованы $\frac{1}{10}$ норм. щелочнымъ растворомъ, съ употребленіемъ фенолфталеина въ качествѣ индикатора.

Навѣска въ 0,306 гр. кристалловъ потребовала при титрованіи $\frac{1}{10}$ норм. NaOH—12,45 куб. с., что соотвѣтствуетъ 0,001245 гр. водорода въ кислотѣ или молекул. вѣсу 0,306 : 0,001245=240. Итакъ въ кристаллической формѣ кислоты, какъ она получается изъ водныхъ растворовъ, мы имѣемъ кислоту состава: $C^7H^{10}O^8+H^2O$; строеніе же ихъ:



Характерныхъ солей мнѣ не удалось получить. Растворъ кислоты, при нагрѣваніи съ NH^3 и хлористымъ кальціемъ, даетъ бѣлый порошкообразный осадокъ. Но анализъ сухой соли на содержаніе CaO далъ результаты, соотвѣтствующіе скорѣе щавелевокальціевой соли, чѣмъ кальціевой соли изслѣдуемой кислоты. Поэтому я полагаю, что

при кипяченіи съ амміакомъ происходитъ разрушеніе кислоты, и въ кальціевой соли мы имѣемъ продуктъ распада.

Теперь обратимся къ точкѣ плавленія кристалловъ кислоты, полученныхъ изъ воднаго раствора.

Начало плавленія кристалловъ 98° и конецъ плавленія 118°. Кислота имѣетъ составъ $C^3H^5O^7+2H^2O$. По мѣрѣ нагрѣванія при плавленіи она теряетъ воду и переходитъ въ гидратъ состава $C^3H^5O^7+H^2O$, потомъ $C^3H^5O^7$. Кислота формулы $C^3H^5O^7$ жидкость, сиропообразна и получается при высушиваніи около 118°. Кислота состава $C^3H^5O^7+H^2O$ образуетъ сиропообразную жидкость, покрытую пленкой кристалловъ.

Уплотненіе лимонной кислоты съ формалиномъ въ присутствіи пикриновой к. можно представить такъ:

$$C^3H^4(OH)(COOH)^2+CH^2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}=C^3H^4(OH)\cdot\begin{matrix}C\,O\,O\\O\,O\,H\\C\,O\,O\end{matrix}>CH^2+2H^2O.$$

II. Исходными матеріалами служатъ: пикриновая кислота, формалинъ (съ 39%CH^2O) и винная кислота; 30 гр. пикриновой кислоты, растворенной въ 200 куб. с. метиловаго спирта въ 95° Тр.;20,15 гр. формалина (39% CH^2O); 9,83 гр. винной к. Смѣсь нагрѣваю до кипѣнія и отгоняю спиртъ. Продуктъ реакціи изъ спирта выкристаллизовывается въ слабожелтоватыхъ пластинкахъ. Послѣ отгонки спирта оставшуюся массу кристалловъ растворяю въ этиловомъ эфирѣ; все растворяется; отсюда дѣлаю заключеніе, что съ винной кислотою произошло измѣненіе, такъ какъ она нерастворима въ эфирѣ. Изъ эфира кристаллизуются пластинки грязнозеленоватаго цвѣта. Перекристаллизовываю ихъ изъ эфира. Температура плавленія перекристаллизованныхъ изъ эфира и высушенныхъ въ эксикаторѣ кристалловъ 115°—117°. При плавленіи наблюдается летучесть соединенія, при чемъ возгоняются кристаллы на стѣнкахъ пробирки въ видѣ иголъ, располагающихся вѣерообразно или снопиками. Расплавленные же кристаллы застываютъ въ видѣ водоконъ.

Кромѣ эфира и спирта, кристаллы растворимы въ водѣ, хлороформѣ, бензолѣ, нитробензолѣ.

Въ водномъ растворѣ цианистый калій указываетъ на присутствіе пикриновой к.; при смѣшиваніи воднаго раствора соединенія съ KJ, съ NH^4Cl выпадаютъ кристаллы въ видѣ иголъ пикратовъ калія и аммонія. Итакъ въ водныхъ растворахъ, а также въ спиртовыхъ (какъ

было обнаружено при дальнѣйшемъ изслѣдованіи), происходитъ распаденіе полученнаго двойного соединенія, при чемъ пикриновая кислота реагируетъ, какъ таковая. Опредѣленіе молекулярнаго вѣса кріоскопическимъ методомъ Растворитель—нитробензолъ.

1) $M=\frac{70.100.0\,0838}{0,17.16,7643}=205.$

2) $M=\frac{70.100.0,2156}{0,42.16,7643}=214.$

Кріоскопическое изслѣдованіе указываетъ на распаденіе въ растворителѣ сложной частицы двойного соединенія на составныя частицы, какъ и слѣдуетъ ожидать.

Опредѣленіе кислотности выкристализованныхъ изъ эфира пластинокъ. Для опредѣленія кислотности методомъ титрованія щелочью нельзя было воспользоваться вслѣдствіе желтаго цвѣта раствора. На основаніи этого для опредѣленія основности соединенія я прибѣгъ къ другому способу: органическія кислоты и фенолы сильной кислотности выдѣляютъ изъ растворовъ смѣси KJO³ и KJ свободный іодъ по слѣдующей схемѣ:

$KJO^3+5KJ+6$ [OH—кислотный остат.]=

$=6J+3H^2O+6$ [OK—кислотный остатокъ]

Взяты были три навѣски вещества:

1) 0,2432 гр., 2) 0,232 и 3) 0,2093 гр.

Къ водному ихъ раствору въ литиперовской стклянкѣ было прибавлено нѣкоторое количество KJO³ и избытокъ KJ; закупоривъ стклянку, я нагрѣвалъ ее на водяной банѣ до 70°; такъ я поступалъ съ двумя изслѣдуемыми образчиками; третій же образчикъ былъ оставленъ мною при комнатной температурѣ на сутки. Выдѣлившійся іодъ былъ протитрованъ $\frac{1}{10}$норм. $Na^2S^2O^3$. $5H^2O$; найденныя количества іода были перечислены на водородъ, при чемъ каждый атомъ выдѣлившагося іода соотвѣтствуетъ 1 ат. водорода въ кислотномъ гидроксилѣ; слѣдов. каждый куб. сант. $\frac{1}{10}$норм. $Na^2S^2O^3$. $5H^2O$ соотвѣт. 0,0127 гр. J=0,001 гр. H

Получены были слѣдующія числа:

11,8 куб. с. $\frac{1}{10}$норм. $Na^2S^2O^3$. $5H^2O$

11,4 „ „ „ „ „ „

10.1 „ „ „ „ „ „

Эти данныя соотвѣтствуютъ молекулярнымъ вѣсамъ: 206; 203; 207. Послѣднее обстоятельство показываетъ, что сложная молекула изслѣдуемаго соединенія распалась на составныя молекулы, и кислотность соотвѣтствуетъ только одной пикриновой кислотѣ.

Анализъ кристалловъ, викристализованныхъ изъ эфира, на азотъ сожженіемъ по способу Дюма далъ слѣдующее: навѣска кристалловъ 0,1307 гр.; при сожженіи выдѣлилось 14 куб. с. N при 0° и 760 мм. баром. давленія, что соотвѣтствуетъ приблиз. 13,4% N или формулѣ: $2C^6H^2(NO^2)^3OH + C^4H^6O^6$ съ молекул. вѣсомъ 632.

Итакъ мы имѣемъ въ соединеніи пикратъ: подъ дѣйствіемъ пикриновой кислоты 1 молекула винной к. уплотняется съ 2 мол. формальдегида въ диметилентартратъ (лактидъ), который съ 2 молек. пикриновой кислоты образуетъ пикратъ.

Такъ какъ диметилентартратъ растворимъ въ спиртѣ, эфирѣ, хлороформѣ и бензолѣ, то мнѣ не удалось изолировать его отъ пикриновой кислоты, которая также растворима въ этихъ растворителяхъ. Интересно, что форма кристалловъ и цвѣтъ ихъ зависитъ отъ состава пикрата: при употребленіи пикриновой к., винной к.+формальдегида въ такихъ количествахъ, чтобы на 1 мол. $C^6H^2(NO^2)^3(OH)$ приходилось 2 мол. CH^2O и 1 мол. $C^4H^6O^6$, получаются кристаллы иной формы и иного цвѣта. При кристаллизаціи ихъ изъ спирта можно получить кристаллы пикрата, болѣе богатые пикриновой к., чѣмъ первоначальные, между тѣмъ какъ маточный растворъ обогащается лактидомъ.

Если составъ полученнаго мною пикрата отвѣчаетъ двойному молекуляр. вѣсу пикриновой кислоты+лактидъ диметиленвинной кислоты, то отсюда понятны данныя криоскопическаго изслѣдованія, а также нахожденія основности и молекулярнаго вѣса по ней: въ обоихъ случаяхъ получены мною числа, приблизит. въ три раза меньшія, чѣмъ дѣйствительный вѣсъ молекулы пикрата. Какъ и слѣдуетъ ожидать, двойное соединеніе $[2C^6H^2(NO^2)^3(OH) + C^4H^6O^6]$, содержащее около 72,5% пикриновой кислоты, обладаетъ взрывчатыми свойствами.

§ 70. Способъ полученія смолы изъ скипидаровъ и приготовленіе изъ нея лаковъ, политуръ и т. д. *).

Работа эта представляетъ чисто технической интересъ. Въ прошломъ году мною былъ взятъ въ Германіи патентъ (№191011) на способъ полученія смолы изъ скипидара и приготовленія изъ нея лаковъ.

*) Ж. Р. Х. О. 40 (1908). 4 вып. реф.

Такъ какъ въ Россіи я не намѣревъ брать привилегію, то въ нижеслѣдующемъ я опубликовываю содержаніе этого патента для широкаго ознакомленія съ нимъ лицъ, интересующихся лаковымъ дѣломъ.

„Къ 100 вѣс. частямъ скипидара, лучше и дешевле всего русскаго или польскаго, медленно (по каплямъ) приливаемъ съ помѣшиваніемъ 200 вѣс. ч. купороснаго масла (66°Б.); во время приливанія рекомендуемъ держать температуру около 40° Ц.

Когда будетъ введена вся сѣрная кислота, медленно (по каплямъ) приливаемъ 55—56 вѣс. частей (40—39%) формалина, при чемъ температура не должна подниматься выше 40°. Оставляемъ полученную кислую смѣсь стоять вподолженіе 12 часовъ при комнатной температурѣ, потомъ усредняемъ ее при помѣшиваніи амміакомъ (24%-нымъ растворомъ), пока черная окраска массы не станетъ измѣняться въ зеленоватую. Это измѣненіе цвѣта оканчиваетъ вмѣстѣ съ усредненіемъ.

По окончаніи послѣдняго, смѣсь охлаждается при обыкновенной температурѣ, потомъ водный растворъ сѣрноаммоніевой соли, находящійся подъ массой смолы, отсасывается, масса смѣшивается снова съ растворомъ амміака и нагрѣвается до кипѣнія, при чемъ цвѣтъ массы мало-по-малу переходитъ въ желтый или красноватожелтый. Желтое вещество отдѣляется отъ водная раствора, повторно промывается водою при кипяченіи, отжимается отъ воды и высушивается при 70—80° въ высокихъ сосудахъ. Полученный такъ продуктъ представляетъ смолистую массу желтокоричневаго цвѣта, растворимую отчасти въ спиртѣ, бензолѣ, толуолѣ, эфирѣ, уксусномъ, эфирѣ съ желтымъ цвѣтомъ. Для превращенія невполнѣ растворимаго продукта въ растворимый вполнѣ, въ растворителяхъ смола нагрѣвается въ высокомъ перегонномъ аппаратѣ на голомъ огнѣ, при чемъ около 80° начинаетъ отгоняться вода съ нѣкоторымъ количествомъ масла (непрореагировавшая часть скипидара). Содержимое перегоннаго аппарата сильно пѣнится. Самая сильная пѣна наблюдается около 110—150°. Потомъ содержимое перегоннаго аппарата нагрѣваютъ до 290°. Расплавленную массу выливаютъ изъ сосуда, и она затвердѣваетъ при охлажденіи въ черновато-коричневую твердую смолу, крайне легко растворимую въ бензолѣ, толуолѣ, уксусномъ эфирѣ, въ алкоголѣ, бензинѣ только отчасти. Растворы смолы въ легкомъ каменноугольномъ (масляѣ) дегтѣ и уксусномъ эфирѣ даютъ быстро сохнущіе лаки. Скипидаръ не рекомендуемъ употреблять въ качествѣ растворителя для полученія лаковъ, потому что онъ мѣшаетъ

быстрому высиханію лакового слоя и дѣлаетъ его клейкимъ. Примѣшиваніе магнезіальнаго или цинковаго канифольнаго мыла съ осажденными на немъ органическими пигментами сообщаетъ лакамъ при нагрѣваніи окраску. Всѣ полученные лаки отличаются особенною эластичностью. Выходы смолы въ среднемъ составляютъ 80—83 проц. отъ первоначально взятаго въ дѣло скипидара.[6] Щелочи при нагрѣваніи не дѣйствуютъ на смолу. Химическій составъ ея мною не былъ опредѣленъ; однако съ увѣренностью можно сказать, что это углеводородъ или ихъ смѣсь. Въ основу синтеза положенъ нѣсколько измѣненный способъ конденсаціи нафтиленовыхъ углеводородовъ съ формальдегидомъ, предложенный А. М. Настюковымъ (его диссертація: „О конденсаціи циклическихъ углеводородовъ[6]). Изучая реакцію въ различныя стадіи обработки продукта, я прихожу къ слѣдующему предположенію: пиненъ, образующіе главную составную часть скипидаровъ при дѣйствіи сѣрной кислоты съ одной стороны даютъ съ нею продукты присоединенія (по двойной связи) и дальнѣйшаго уплотненія (подобно изобутилену, изоамилену), а съ другой—претерпѣваютъ изомеризацію въ другіе терпены, напр. терпиноленъ. Какъ продукты уплотненія, такъ и другіе терпены при дѣйствіи на нихъ CH^2O, присоединяютъ эту группу съ образованіемъ сѣрнокислыхъ метилоэ терпеновыхъ эфировъ. Послѣдніе же, при обработкѣ амміакомъ или щелочью, переходятъ въ трехчетырехатомные метилоэ—терпеновые спирты которые во время нагрѣванія теряютъ двѣ частицы воды и превращаются въ сложныя метиленовыя производныя терпеновъ или политерпеновъ.

При потерѣ воды, наблюдается бурѣніе массы, что обусловливается окисленіемъ ея по мѣсту двойной связи, т. е. присоединеніемъ кислорода, подобно тому какъ это наблюдается въ каракучукѣ.

Для полученія смолы, сплавляющейся и растворимой въ органическихъ растворителяхъ,—очень важно, чтобы взятый для синтеза скипидаръ не былъ фальсифицированъ керосиномъ (какъ это часто у насъ, въ Россіи, практикуется), такъ какъ въ этомъ случаѣ получается неплавкая масса, которая при нагрѣваніи чернѣетъ и разлагается, въ растворителяхъ же растворяется далеко невполнѣ. Поэтому существенно важно опредѣлять въ скипидарѣ примѣсь углеводородовъ, не связываемыхъ концентрированною сѣрною кислотою. Опредѣленіе и произвожу такъ: наливаю въ градуированный цилиндръ 10 куб. с. H_2SO_4 въ 60°B и 5 куб. с. дымящейся сѣрной кислоты, перемѣшиваю, потомъ прилиаю 10 куб. с. изслѣдуемаго скипидара; взбалтываю нѣсколько разъ и даю отстояться; несвязываемые сѣрною кислотою углеводороды выливаютъ наверхъ черной массы въ видѣ отдѣльнаго слоя. Количество ихъ въ скипидарѣ допустимо отъ 12 до 15%. Найденное выше этого содержаніе количество принимается мною за фальсификацію керосиномъ.

Полученная синтетически смола въ нѣкоторыхъ случаяхъ можетъ вполнѣ замѣнить дешевые сорта копала. Прибавленіе къ скипидару до 30—50% канифоли не измѣняетъ качества смолы, приготовляемой по вышеказанному способу, и добываемыхъ изъ нея лаковъ, такъ какъ канифоль при слѣдующихъ обработкахъ сѣрною к. и формалиномъ даетъ также продукты конденсаціи желтаго цвѣта.

Высказываю слѣдующее предположеніе: цѣнность полученной мною смолы долженъ быть гораздо свѣтлѣе, если нагрѣваніе массы производить подъ уменьшеннымъ давленіемъ напр. въ вакуумѣ.

Конденсація терпеновыхъ углеводородовъ и кислотъ съ CH_2O (по способу А. М. Настюкова) совершенно непочатая область для изслѣдованія, и дальнѣйшее изученіе ея можетъ дать немало сюрпризовъ техникѣ.

Анализъ формалдегида.

§ 71. I. Іодометрическій методъ *).

Въ первой части книги я описалъ іодометрическій методъ Ромейна. Предполагаемый мною способъ опредѣленія основывается на слѣдующей реакціи. Если разбавленный растворъ формалина смѣшать съ щелочнымъ растворомъ двойной соли іодной ртути и іодистаго калія ($HgJ^2.2KJ$), то іодная ртуть возстановляется до металлической ртути, которая и осаждается въ видѣ сѣраго аморфнаго порошка. Реакцію можно представить такъ:

$$HgJ^2.2KJ + 3KOH + OCOH = Hg + 2KJ + HCO^2K + 2H^2O.$$

Выдѣлившаяся металическая ртуть отфильтровывается при помощи асбестовскаго фильтра, промывается водою, и асбестовый фильтръ съ отфильтрованной ртутью выталкивается въ растворъ ѣдкаго натра, спускается изъ бюретки избытокъ $^1/_{10}$ норм. J, растворъ подкисляется соляною кислотою и обратно титруется $^1/_{10}$ норм. сѣрноватистонатріевой солью. По разности между первоначальнымъ количествомъ іода и количествомъ, связаннымъ сѣрноватистонатріевой солью, можно судить,

*) Ж. Р. Х. О. 1904, 7 вып.

сколько куб. сант. $^1/_{10}$ норм. іода пошло на связываніе ртути, а слѣдовательно и муравьинаго алдегида, такъ какъ 1 куб. с. $^1/_{10}$ норм. $J \gtrsim 0{,}01$ гр. $Hg \gtrsim 0{,}0015$ гр. CH^2O

Ходъ анализа: прежде всего опредѣляемъ удѣльный вѣсъ формалиноваго раствора; напр., при 15° онъ оказался равнымъ 1,077. Беремъ такого раствора 5 куб. сант., слѣдовательно на граммы=5,385 гр. Разбавимъ его дистилир. водою до 500 куб. с. и для каждаго опредѣленія беремъ 5 куб. с. (т. е. $^1/_{100}$ раствора) приливаемъ къ нимъ 10 куб. с. раствора $HgJ^2.2KJ$ (см. дальше) и 10 куб. с. KOH (1:2). При смѣшиваніи $^1/_{10}$ норм. J пошло 5,5 куб. с. Отсюда на соединеніе съ Hg потребовалось J: 35,5—21,9=13,6 куб. Это на $^1/_{100}$ взятаго количества формалина, на всю же навѣску потребуется 1360 куб. с. Такъ какъ 1 куб. с. $^1/_{10}$ норм. J открываетъ 0,0015 гр. H.CHO, то 1360 куб. с. открываютъ 2,04 гр. Отсюда: на 5, 385 гр.—2,04 гр.; на 100—x; x=37,88%. Предлагаемый мною методъ, по сравненію съ іоднымъ методомъ, гарантируетъ большую точность.

Выработанный мною способъ анализа формалина даетъ возможность опредѣлить присутствіе муравьинаго алдегида въ продажномъ древесномъ спиртѣ. Если въ древесномъ спиртѣ содержится муравьиный алдегидъ, то изъ щелочного раствора двойной соли $2KJ.HgJ^2$, по прилитіи древеснаго спирта, выдѣляется сѣрый осадокъ металлической ртути, между тѣмъ какъ содержащіеся въ древесномъ спиртѣ ацетонъ и высшіе гомологи его даютъ съ упомянутымъ растворомъ ртути желтый осадокъ. Но эта реакція относительно древеснаго спирта имѣетъ лишь качественное значеніе, для количественнаго опредѣленія ее пользи рекомендовать въ такомъ видѣ, какъ она примѣняется для анализа формалина.

Для анализа требуются слѣдующіе растворы:

I. 30 гр. хлорной ртути и 130 гр. KJ, растворъ поставить на 500 куб. с.

II. 100 гр. KOH. въ 200 куб. сант. воды.

III. 10 гр. NaOH въ 100 куб. с. воды.

II. Газоволюмометрическій методъ.

Онъ основанъ на слѣдующемъ наблюденіи: если къ щелочному раствору $HgJ^2.2KJ$ прибавить избытокъ сѣрнокислаго гидразина $N^2H^4.H^2SO^4$ (или въ видѣ кристалловъ, растертыхъ въ порошокъ, или въ видѣ раствора) и взболтать, то гидразинъ разрушается съ выдѣленіемъ свободнаго азота, ртутный же растворъ возстановляется до свободной ртути. Реакцію можно представить такъ:

$$2HgJ^2+N^2H^4+4NaOH=2Hg+N_2+4NaJ+4H^2O.$$

Если эту реакцію мы будемъ производить въ реактивной стклянкѣ азотометра Кнопа, то выдѣляющійся азотъ можно собрать въ газометрической бюреткѣ надъ водою и его количество измѣрить (газометрическій титръ ртутнаго раствора).

Теперь если къ одинаковому объему ртутнаго раствора предварительно прилить 1—5 куб. с. формалиноваго раствора (пригот. по I сп.), взболтать, потомъ прибавить избытокъ сѣрнокислаго гидразина, также взболтать, то гидразинъ разрушается остатковъ непрореагировавшей ртутной соли, выдѣляется азотъ, но количество послѣдняго уже значительно меньше, чѣмъ въ первомъ случаѣ (безъ формалдегида), потому что часть ртути уже возстановилась изъ соли растворомъ CH^2O. По разности объемовъ азота, выдѣляющихся въ томъ и другомъ случаѣ, можно судить, сколько ртути возстановилось формалдегидомъ, а отсюда сколько послѣдняго содержалось въ взятомъ для реакціи объемѣ раствора.

Примѣръ:

а. 10 куб. сант. раствора $2KJ.HgJ^2$ (см. I сп.) и 10 куб. с. раствора KOH (см. I сп.).

Растворы сливаемъ въ реактивную стклянку азотометра Кнопа. Въ каучуковый напестокъ или пробирку отсыпаемъ около 0,5 гр. сѣрнокислаго гидразина въ видѣ порошка. Соединяемъ стклянку съ газометрической бюреткой, уровень воды въ послѣдней устанавливаемъ на О. Затѣмъ взболтываемъ, такъ чтобы гидразиновая соль изъ напестка или пробирки высыпалась въ щелочной растворъ ртутной соли. Тотчасъ начинается выдѣленіе азота; объемъ послѣдняго послѣ окончанія выдѣленія (по прошествіи $^1/_4$ часа) отчитывается въ газометрической бюреткѣ.

Объемъ	N	при t° и В.
	15,7 куб. с.	16° 740 мм.
	15,4 „	„ 16° 740 „
Въ среднемъ	15,55 „	„ „

БІБЛІОТЕКА
Харківського Медичн. Інституту
№
Шифр

По приведеніи къ 0° и 760 мм. баром. давленія, получимъ:

14,02 куб. с. N.

б. 10 куб. с. ртутнаго раствора $2KJ.HgJ^2$

10 „ „ раствора KOH.

5 „ „ формалиноваго раствора (приготовленнаго по I сп.)

Взболтать. Ввести гидразиновую соль. Взболтать. Выдѣлившійся азотъ занимаетъ:

объемъ	при t° и B.
7,6 куб. с.	14,5° 749 мм.
7,5 „	15°749,5 „

По приведеніи къ 0° и 760 мм. барометр. давл: получимъ: 7,05 и 6,89 куб. с.; въ среднемъ: 6,97 куб с.

Разность: 14,02—6,97=7,05 куб. с. приходится на возстановленную ртуть, слѣд. на окисленный формальдегидъ.

Вычисленіе:

22300 куб. с. N соотвѣтствуютъ 60 гр. CH^2O

7,05 „ „ „ „ x.

$$x = \frac{60.705}{22.300} = 0{,}019$$

Число 0,019 надо умножить на 100, чтобы опредѣлить количество формальдегида въ 5 куб. с. формалиноваго раствора; увеличивъ это число на 20, найдемъ количество CH^2O въ 100 куб. с. изслѣдуемаго раствора.

Присутствіе ацетона и другихъ кетоновъ не препятствуетъ точности опредѣленія; но если въ растворѣ содержатся другіе аллегиды, то они также выдѣляютъ ртуть изъ щелочного ртутнаго раствора, слѣд. при вычисленіи принимаются за CH^2O.

§ 72. О строеніи гидросѣрнистаго и формальдегидсульфоксиловаго натрія (критика господствующихъ теорій). Анализъ техническихъ препаратовъ [1]).

1. Шютценбергеръ, открывшій натріевую соль гидросѣрнистой кислоты въ растворахъ, сначала приписалъ ей формулу: $NaHSO^2$ и самый способъ образованія этой соли формулировалъ слѣдующимъ равенствомъ:

$$Zn + 3NaHSO^3 = ZnSO^3 + Na^2SO^3 + NaHSO^2 + H^2O;$$

но затѣмъ послѣ обнародованія изслѣдованій Беритсена, долженъ былъ

[1]) Ж. Р. Х. О. 39, 1585.

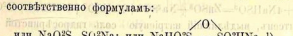
уступить послѣднему во взглядахъ на происхожденіе соли и ея полученіе изобразилъ равенствомъ:

$$Zn + 4NaHSO^3 = ZnSO^3 + Na^2SO^3 + NaHSO^3 + NaHSO^3 + H^2O.$$

Беритсенъ, выдѣливній натріевую соль гидросѣрнистой кислоты въ твердомъ видѣ, отсаливая поваренной солью концентрированный водный ея растворъ, предложилъ для кислоты формулу $H^2S^2O^4$, а для ея солей $Na^2S^2O^4$, ZnS^2O^4 и т. д. Споръ, возникшій между Шютценбергеромъ и Беритсеномъ, относительно формулы гидросѣрнистой кислоты, приходилъ къ концу и, казалось, разрѣшался въ пользу нѣмецкаго ученаго. Полученіе чистой натріевой соли Бапленомъ (Bér. 33, 126), а также Муассаномъ еще болѣе подтверждали правильность взглядовъ Беритсена. Такъ обстояло дѣло до 1904 г., когда химики московской фирмы Циндель: Бауманъ, Тесмаръ и Фроссаръ [1]), которымъ удалось, при дѣйствіи CH^2O въ видѣ раствора на гидросѣрнистый натрій, добыть смѣсь двухъ соединеній: $CH^2O.NaHSO^3$ и $CH^2O.NaHSO^2$ и ихъ раздѣлить, высказали такое мнѣніе: гидросѣрнистый натрій, $Na^2S^2O^4$, представляетъ не единичное соединеніе, а смѣсь, получающуюся вслѣдствіе гидролитической диссоціаціи изъ $NaHSO^2$ и $NaHSO^3$. Того же мнѣнія придерживается и Прюдомъ. Такимъ образомъ во взглядахъ на формулу строенія гидросѣрнистаго натрія снова произошелъ поворотъ въ сторону первоначальнаго мнѣнія Шютценбергера. Критикуя взгляды упомянутыхъ химиковъ и Прюдома, Беритсенъ указываетъ на обстоятельство слѣдующаго рода: если бы смѣсь содержала $NaHSO^3$, то она была бы способна возстановляться цинковою пылью и уравниваться щелочью, чего однако на самомъ дѣлѣ не наблюдается. Поэтому онъ предлагаетъ оставить названіе „гидросульфиты“ „гидросѣрнистая кислота“ для соединеній типа $R^2S^2O^4$ и не замѣнять его другимъ названіемъ. Проще было бы признать въ $Na^2S^2O^4$ довольно прочный комплексъ, выдѣляющійся при отсаливаніи, подобно органическимъ комплексамъ,—напр.: $CH<^{OH}_{OSO^2Na}$. Но если даже гидросѣрнистому натрію мы будемъ приписывать формулу $Na^2S^2O^4$, то все-таки относительно строенія этого соединенія господствуютъ различныя мнѣнія. Между тѣмъ какъ Беритсенъ и съ нимъ вмѣстѣ Бапленъ разматриваютъ гидросѣрнистыя соли, какъ соли смѣшаннаго ангидрида сѣрнистой и гипотетической сульфоксиловой кислоть: $NaOS—O—SO^2Na$,

[1]) Rev. Gén. des Matières Color. Bd. 8, 353.

Бухереръ и Швальбе допускаютъ симметрическую конфигурацію и прямую (дитіоновую) связь между обоими атомами сѣры гидросѣрнистой кислоты, соотвѣтственно формуламъ:



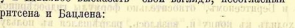
или $NaO^2S.SO^2Na$; или $NaHO^2S — SO^2HNa$ [1]).

Вотъ въ краткихъ словахъ основанія, которыя дали возможность Бухереру и Швальбе высказать свой взглядъ, несогласный со взглядомъ Бертсена и Бандлена:

1) Происхожденіе ангидро-подобныхъ соединеній при такихъ реакціонныхъ условіяхъ, которыя приводятъ къ образованію гидросѣрнистыхъ солей, отличается лишь незначительною степенью вѣроятія.

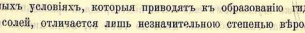
2) Способность сохраненія ангидроподобныхъ соединеній формулы $NaOS.O.SO^2Na$ въ сильнощелочныхъ растворахъ не находитъ никакой аналогіи въ извѣстныхъ до сего времени обстоятельствахъ, даже стоитъ въ противорѣчіи съ ними. Напомнимъ здѣсь положеніе Бертсена, что „кристаллическій гидросѣрнистый натрій изъ своихъ растворовъ высаливается ѣдкимъ натромъ въ растворахъ“, и по даннымъ Бандлена въ своемъ составѣ, какъ и раньше, соотвѣтствуетъ формулѣ $Na^2S^2O^4.2H^2O$. Приводимъ къ тому же для сравненія данныя патентовъ D. R. P. №: 171362 и 171363, по которымъ добываніе свободныхъ отъ кристаллизаціонной воды гидросѣрнистыхъ щелочей происходитъ при дѣйствіи высокопроцентной ѣдкой щелочи или даже твердыхъ щелочей при болѣе высокой температурѣ.

Приписывая гидросѣрнистому натрію строеніе: $NaO^2S—SO^2Na$



или $NaHO^2S — SO^2HNa$, Бухереръ и Швальбе дѣлаютъ попытку объяснить происхожденіе ихъ слѣдующими равенствами:

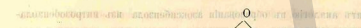
а) $2NaHO^2S : O + H^2$ (въ формѣ цинковой пыли)



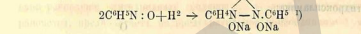
$\rightarrow NaHO^2S — SO^2HNa$,

соотвѣтственно извѣстному возстановительному процессу;

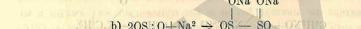
[1]) Zeitschr. f. angev. Chemie 17 (1904), 1447—1451; Berl. Ber. 39 (1906), 2814.



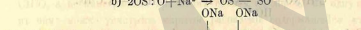
$2C^6H^5N : O + H^2 \rightarrow C^6H^5N — N.C^6H^5$ [1])



b) $2OS : O + Na^2 \rightarrow OS — SO$



$2OC : O + Na^2 \rightarrow OC — CO$ или



$2(CH^3)^2C : O + H^2 \rightarrow (CH^3)^2C — C(CH^3)^2$

c) $2NaO^2S.OH + H^2 \rightarrow NaO^2S.SO^2Na$

аналогично реакціи Вюрца:

$2C^2H^5Cl + H^2 \rightarrow H^5C^2.C^2H^5 + [2HCl]$

d) $NaH + SO^2 \rightarrow NaO^2SH$ (гипотетическій сульфоксиловый натрій)

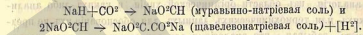
и $2NaO^2SH \rightarrow NaO^2S.SO^2Na + [H^2]$ соотвѣтственно:

$NaH + CO^2 \rightarrow NaO^2CH$ (муравьино-натріевая соль) и

$2NaO^2CH \rightarrow NaO^2C.CO^2Na$ (щавелевонатріевая соль) $+ [H^2]$.

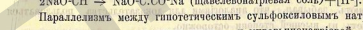
Параллелизмъ между гипотетическимъ сульфоксиловымъ натріемъ, до сихъ поръ еще не изолированнымъ, и муравьинонатріевой солью позволяетъ Бухереру и Швальбе предполагать, что сульфоксиловая кислота представляетъ легко измѣняющееся вещество, претерпѣвающее уже при низкихъ температурахъ то же самое измѣненіе, которое отмѣчается уже при болѣе высокихъ температурахъ (400°) для солей муравьиной кислоты, при чемъ послѣднія переходятъ въ соли щавелевой кислоты, аналогичныя гидросѣрнистымъ солямъ (предположеніе авторовъ теоріи).

При гидролизѣ, который наступаетъ при присутствіи формальдегида, симметрическое соединеніе $NaO^2S.SO^2Na$ или



$NaHO^2S — SO^2HNa$,

распадается на 2 неравномѣрныя части, какъ это вытекаетъ изъ слѣдующаго равенства:



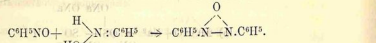
$NaHO^2S — SO^2HNa + 2CH^2O \rightarrow NaHO^2SO.CH^2O + SO^2NaH.CH^2O$.

А также происхожденіе гидросѣрнистаго натрія изъ формальдегидсульфоксиловаго натрія и бисульфита согласно равенства:

$NaHSO^2.CH^2O + 2NaHSO^3 \rightarrow Na^2\ S^2O^4 + [H^2O + CH^2O.NaHSO^3]$

[1]) Nabl. Monatsh. für Ch. 1899, 679.

находитъ аналогію въ образованіи азоксибензола изъ нитрозобензола-фенилгидроксиламина:

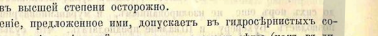


Здѣсь также наблюдается соединеніе двухъ неодинаковыхъ компонентовъ, изъ которыхъ первый представляетъ болѣе высокую степень окисленія сравнительно со вторымъ,—въ симметрическій продуктъ уплотненія.

Таковы взгляды Бухерера и Швальбе на строеніе гидросѣрнистыхъ соединеній.

Послѣдніе химики, выходя изъ критики взглядовъ Бертсена и Бандена, для доказательства своей теоріи строенія ссылаются лишь на одинъ аналогіи изъ области органической химіи и какихъ-либо аналитическихъ или термохимическихъ данныхъ для обоснованія ихъ не представляютъ, забывая, что аналогіями для доказательства пользоваться слѣдуетъ въ высшей степени осторожно.

Строеніе, предложенное ими, допускаетъ въ гидросѣрнистыхъ солях: 1) появленіе дитіоновой связи между атомами сѣра (какъ въ дитіоновой кислотѣ) по одной формулѣ и 2) то же самое + присутствіе замаскированнаго ангидридного кислорода, противъ котораго такъ ратуютъ они, разбирая строеніе, предложенное Бертсеномъ. Обратимся къ строенію гидросѣрнистаго соединенія на основаніи формулы: $NaO^2S—SO^2Na$. Симметрическое по строенію соединеніе, въ которомъ S четырехатомна, распадается при дѣйствіи $2CH^2O$ на двѣ неодинаковаго строенія молекулы $NaHO^2SO.CH^2O$ и $SO^2NaH.CH^2O$, и легкость, съ какою происходитъ этотъ распадъ,—все это говоритъ противъ дитіоновой связи между атомами S и симметричности строенія соединенія.



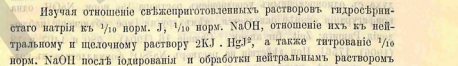
Возьмемъ другую формулу: $NaHO^2S — SO^2HNa$, также симметрическую, въ которой S шестиатомна; она предполагаетъ дитіоновую связь и ангидридный кислородъ. Противъ ангидридоподобной формулы можно было бы возразить здѣсь тоже самое, что Бухереръ и Швальбе возражали противъ формулы Бертсена. Дитіоновая же связь не соотвѣтствуетъ легкости распаденія. Противъ симметричности формулы говоритъ несимметричность распаденія при дѣйствіи CH^2O. Допустивъ въ формулѣ шестиатомную сѣру, мы тогда не съумѣемъ объяснить воз-

станозительныхъ свойствъ $Na^2S^2O^4$ и др. солей. Далѣе несимметрическое распаденіе ангидриднаго соединенія, согласно вышеприведеннаго равенства, предполагаетъ не предварительное присоединеніе 1 мол. воды и затѣмъ уже конденсацію той и другой частицы въ соединеніи съ CH^2O, а несимметричный при этомъ сдвигъ кислорода въ одну сторону, въ чемъ можно усмотрѣть скрытое распаденіе содержащейся въ соединеніи 1 мол. H^2O на OH и H, каковое распаденіе потребуетъ затраты энергіи извнѣ, между тѣмъ какъ этого на самомъ дѣлѣ не происходитъ; напротивъ, гидролизъ гидросѣрнистаго натрія подъ дѣйствіемъ CH^2O сопровождается выдѣленіемъ теплоты. Кромѣ того сопровождающееся выдѣленіемъ теплоты распаденіе конфигураціи съ 6-ти-атомной сѣрой (съ меньшимъ запасомъ потенціальной энергіи) на конфигураціи: съ четырехатомной сѣрой (по крайней мѣрѣ для одной группы) и двухатомной (для другой), т. е. на такія конфигураціи, въ которыхъ предполагается большой запасъ потенціальной энергіи,—не выдерживаетъ критики и съ термохимической точки зрѣнія. А также разрушеніе дитіоновой связи не вяжется съ выдѣленіемъ теплоты. Всѣ эти соображенія заставляютъ отвергнуть теорію строенія Бухерера и Швальбе.

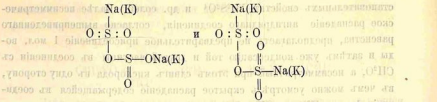
Изучая отношеніе свѣжеприготовленныхъ растворовъ гидросѣрнистаго натрія къ $^1/_{10}$ норм. J, $^1/_{10}$ норм. NaOH, отношеніе ихъ къ нейтральному и щелочному раствору $2KJ.HgJ^2$, а также титрованіе $^1/_{10}$ норм. NaOH послѣ іодированія и обработки нейтральнымъ растворомъ $2KJ.HgJ^2$, я пришелъ къ нижеслѣдующимъ выводамъ относительно строенія гидросѣрнистаго натрія, въ основѣ которыхъ положена теорія измѣняющихся конфигурацій группъ элементовъ съ перемѣнной атомностью.

Происхожденіе гидросѣрнистаго натрія.

Въ болѣе или менѣе концентрированныхъ растворахъ кислыхъ солей сѣрнистой кислоты (бисульфитовъ) всегда имѣется равновѣсная система въ двухъ различныхъ конфигураціяхъ:



Объ конфигураціи при концентрированіи растворовъ соединяются между собою и даютъ пиросѣрнистыя соли:



Такимъ образомъ онѣ стремятся дать систему, состоящую изъ четырехатомной и шестиатомной сѣры и переходящую въ систему съ шестиатомной сѣрой.

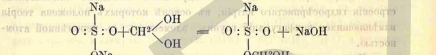
Даже въ растворахъ среднихъ Na^2SO^3 и K^2SO^3 существуютъ обѣ конфигураціи, и первая съ 4-хъ-атомной S стремится перейти во вторую съ 6-ти-атомной. Присутствіемъ только послѣдней конфигураціи, возможно объяснить образованіе изъ Na^2SO^3 и іода дитіоновой соли:

$$2Na^2SO^3 + 2J = 2NaJ + Na^2S^2O^6,$$

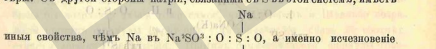
а также реакцію образованія нитрилсульфонокаліевой соли изъ KNO^2 и сѣрнистокаліевой соли:

$$KNO^2 + 3K^2SO^3 + 2H^2O = N(SO^3K)^3 + 4KOH.$$

Изъ этихъ двухъ конфигурацій, при окисленіи кислородомъ воздуха съ одновременнымъ усредненіемъ раствора $^1/_{10}$ норм. NaOH, одна конфигурація скорѣе окисляется, чѣмъ другая [мое объясненіе наблюденія Рашига: Zeit. fur angew. Chemie 16 (1904), 580 и 1407 и 18 (1906), 1756]. При дѣйствіи на растворъ Na^2SO^3 формальдегида въ водномъ растворѣ, происходятъ: $NaHSO^3.CH^2O$ и NaOH, согласно схемѣ:

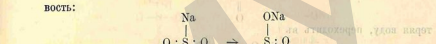


(Реакція сопровождается выдѣленіемъ теплоты). Формальдегидбисульфиту слѣдуетъ приписать принятое мною строеніе на томъ основаніи, что при дѣйствіи іода формальдегидбисульфитъ въ средней средѣ не окисляется, что объясняемо нахожденіемъ въ частицѣ шестиатомной сѣры. Съ другой стороны натрій, связанный съ S въ этой системѣ, имѣетъ

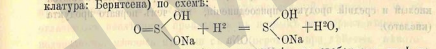


иныя свойства, чѣмъ Na въ $Na^2SO^3 : O : S : O$, а именно исчезновеніе кислаго водорода сообщаетъ Na при S нѣкоторыя кислыя функціи,

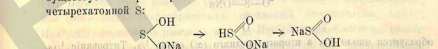
вслѣдствіе чего въ формальдегидбисульфитѣ Na не можетъ связываться іодомъ, какъ это происходитъ при образованіи дитіоновой соли изъ Na^2SO^3, такъ что атомъ натрія находится какъ бы въ колебательномъ состояніи относительно реактива (J), придающемъ системѣ устойчивость:



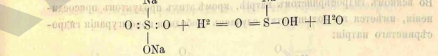
При дѣйствіи водорода въ моментъ выдѣленія (въ присутствіи цинковой пыли) на концентрированные растворы $NaHSO^3$, первая конфигурація даетъ гипотетическую сульфоксилонатріевую соль (номенклатура: Бернтсена) по схемѣ:



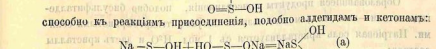
въ которой S—двухатомна; но это соединеніе въ свободномъ видѣ не существуетъ въ растворахъ и тотчасъ переходитъ въ конфигурація съ четырехатомной S:



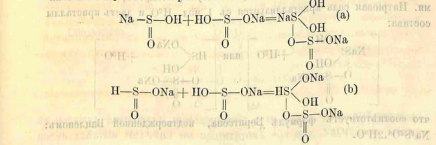
Вторая конфигурація (съ шестиатомной S) при возстановленіи переходитъ въ конфигурацію съ четырехатомной сѣрой:



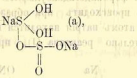
Возстановленное соединеніе



способно къ реакціямъ присоединенія, подобно аллегидамъ и кетонамъ:

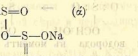


Соединеніе



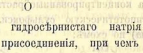
(a),

теряя воду, переходитъ въ



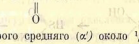
(α)

Отсюда въ растворахъ гидросѣрнистаго натрія всегда имѣются кислый и средній продукты присоединенія, при чемъ перваго продукта (кислаго).

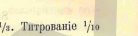


(b)

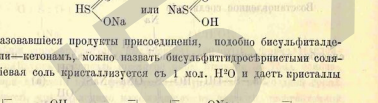
образуется около $^2/_3$, а второго средняго (α) около $^1/_3$. Титрованіе $^1/_{10}$ нор. NaOH водныхъ 1%-ныхъ растворовъ обнаруживаетъ такое равновѣсіе въ продуктахъ присоединенія. (Индикаторъ фенолфталеинъ). Во всякомъ гидросѣрнистомъ натріѣ, кромѣ этихъ продуктовъ присоединенія, имѣется въ большинствѣ случаевъ свободная конфигурація гидросѣрнистаго натрія:



или



Образовавшіеся продукты присоединенія, подобно бисульфиталдегидамъ или—кетонамъ, можно назвать бисульфитгидросѣрнистыми солями. Натріевая соль кристаллизуется съ 1 мол. H^2O и даетъ кристаллы состава:



что соотвѣтствуетъ формулѣ Бертсена, подтвержденной Бацленомъ: $Na^2S^2O^4.2H^2O$.

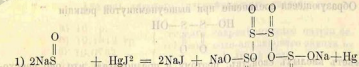
При дѣйствіи концентрированныхъ растворовъ продуктъ присоединенія b переходитъ въ α:



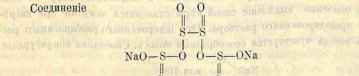
(конф. b) (конф. α)

въ водныхъ же разбавленныхъ растворахъ между ними устанавливается подвижное равновѣсіе.

Водородъ (или металлъ), связанный непосредственно съ S_2 имѣетъ возстановительныя свойства и этимъ напоминаетъ 1 атомъ водорода въ фосфористой и 2 ат. H въ фосфорноватистой кислотахъ, но въ отличіе отъ послѣднихъ проявляетъ въ водныхъ растворахъ нѣкоторую подвижность, мѣняясь мѣстами съ Na (переходъ при дѣйствіи нѣкоторыхъ реактивовъ отъ конфигураціи b къ конфигураціи α, и обратно). Отъ свойствъ этого водорода (или металла) и зависитъ возстановительная способность гидросѣрнистыхъ соединеній относительно $AgNO^3$, $HgJ^2.2KJ$, индиговаго раствора и т. д. Изъ раствора $CuSO^4$ не возстановляется мѣдь въ видѣ закиси, но изъ щелочного или амміачнаго раствора этой соли возможно возстановленіе мѣди до Cu^2O. Кислородомъ воздуха водородъ окисляется. Интересно отношеніе продуктовъ присоединенія въ водныхъ растворахъ къ $HgJ^2.2KJ$ (средній растворъ):

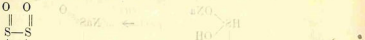


Соединеніе



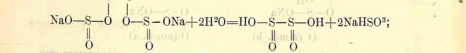
въ водныхъ растворахъ диссоціируетъ; если отфильтрованный растворъ послѣ дѣйствія $HgJ^2.2KJ$ мы протитруемъ $^1/_{10}$ нор. NaOH, то послѣд-

няго идетъ только такое количество, сколько требуется для связыванія кислой сѣрнистонатріевой соли, т. е.



$$2NaHSO^3+2NaOH=2Na^2SO^3+2H^2O.$$

Къ іодированію относятся такъ:

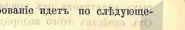


Между тѣмъ какъ по Бертсену іодированіе идетъ по слѣдующему равенству:

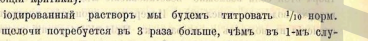
$$Na^2S^2O^4+6J+4H+4H^2O=2NaHSO^4+6HJ.$$

Это совершенно невѣрно. (Одинъ изъ аргументовъ, на которыхъ строилъ Бертсенъ свои возраженія Шютценбергеру, отпадаетъ, какъ невыдерживающій критики).

Если іодированный растворъ мы будемъ титровать $^1/_{10}$ норм. NaOH, то щелочи потребуется въ 3 раза больше, чѣмъ въ 1-мъ случаѣ. Образующееся соединеніе при вышеупомянутой реакціи

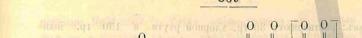


не имѣетъ кислыхъ свойствъ; поэтому я предполагаю, что оно переходитъ въ полутроокись O = S — S=O; вотъ почему растворъ при іодированіи иногда разрушается дальше и выдѣляется сѣра въ видѣ мути; особенно выдѣленіе такой сѣры становится замѣтно при нагрѣваніи проіодированнаго раствора. Отъ іодированнаго разбавленнаго раствора всегда чувствуется своеобразный запахъ. Свободная конфигурація:



относится къ титрованію $^1/_{10}$ нор. J или къ реактиву $HgJ^2.2KJ$ точно такъ же, какъ и продукты присоединенія:

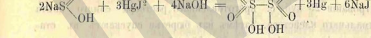




Но совершенно иное отношеніе свободной конфигураціи къ щелочному раствору $HgJ^2.2KJ$. а именно:



Образуется дитіоновонатріевая соль, и выдѣляется значительно больше ртути, чѣмъ въ случаѣ 1. То же самое и относительно амміачнаго раствора $CuSO^4$:



(Такимъ образомъ отпадаетъ и второй аргументъ возраженій Бертсена, сдѣланныхъ послѣднимъ Шютценбергеру).

Анализъ твердаго гидросѣрнистаго натрія:

a)	10 гр.	твердаго гидросѣрнистаго натрія баденскаго содо-анилиноваго завода въ 1 литрѣ воды.
b)	10,1312 гр	
c)	10,0762 „	
d)	9,8076 „	

Для титрованія я пользовался свѣжеприготовленными растворами въ теченіе перваго часа послѣ растворенія. Обращаю вниманіе на взятіе средней пробы изслѣдуемаго препарата въ виду того, что въ крупныхъ кускахъ твердый гидросѣрнистый натрій лучше сохраняется, чѣмъ въ порошкѣ. Растворы его быстро изчѣзаются.

Для каждаго опредѣленія я бралъ 25 куб. с. приготовленнаго раствора. Растворы имѣютъ кислую реакцію на лакмусовую бумажку, которую они хотя и выбѣливаютъ, однако красный цвѣтъ замѣтенъ по краямъ расплывающейся на бумажкѣ капли.

Для опредѣленія требуются слѣдующіе растворы: $^1/_{10}$ нор. J; $^1/_{10}$ нор. $Na^2S^2O^3$; $^1/_{10}$ нор. NaHO и растворъ HgJ^2. 2KJ, пригото-

влемый такъ: растворяютъ 30 гр. хлорной ртути и 130 гр. іодистаго калія въ 500 куб. с. воды.

1) 25 куб. с. приготовленнаго раствора гидросѣрнистаго натрія протитровано $^1/_{10}$ нор. NaOH съ употребленіемъ 1—2 кап. фенолфталеина. При титрованіи розовый цвѣтъ раствора появляется и затѣмъ исчезаетъ: опять спускаютъ щелочь до появленія его и такъ нѣсколько разъ, пока розовый цвѣтъ перестанетъ пропадать; спущено $^1/_{10}$ нор. NaOH:

для b) . . . 10 куб. с. } Сравнить 5) и 3)
„ d) . . . 10 „ „ }

2) Опредѣляютъ предварительно, сколько потребуется $^1/_{10}$ нор. J для титрованія 25 куб. с. приготовленнаго раствора синяго цвѣта отъ крахмальнаго клейстера. Затѣмъ изъ бюретки спускаютъ въ стаканъ избытокъ $^1/_{10}$ нор. J, напр. 50—55 куб. с. и приливаютъ въ іодный растворъ при помощи пипетки 25 куб. с. приготовл. раствора гидросѣрнистаго натрія; избытотъ іода титруютъ $^1/_{10}$ нор. $Na^2S^2O^3$. $5H^2O$ и обратно $^1/_{10}$ нор. J. Всего для титрованія потребовалось:

a) 52,6 куб. с. $^1/_{10}$ нор. J.
b) 52,8 „ „ „ „
c) 50,54 „ „ „ „
d) 55,75 „ „ „ „

3) 25 куб. с. раствора послѣ іодированія протитрованы $^1/_{10}$ нор. NaOH; потребовалось послѣдняго:

для c) 44,35—44,4 куб. с.
$^1/_3$ этого числа=14,8 (сравнить 5. с).

4) 25 куб. с. раствора гидросѣрнистаго натрія смѣшаны были съ 10 куб. с. раствора HgJ^2. 2KJ, отфильтрованы отъ Hg при помощи двойного плотнаго фильтра; ртуть на фильтрѣ промыта, и растворъ протитрованъ $^1/_{10}$ нор. J.

Спущено: b) 32,95 куб. с. } Половинныя числа:
c) 30 „ „ } 16,48; 15; 17,25.
d) 34,5 „ „

5) 25 куб. с. гидросѣрнистаго натрія, послѣ отфильтрованія отъ Hg и промывки, протитрованы $^1/_{10}$ нор. NaOH съ 1—2 капл. фенолфталеина.

Спущено было: a) 15,3 куб. с.
b) 15,4 „ „
c) 14,7 „ „

6) 5 куб. с. приготовленнаго раствора + 15 куб. с. щелочного

раствора HgJ^2. 2KJ [1]). Ртуть отфильтрована при помощи асбестоваго фильтра и водянаго насоса, отфильтрованную ртуть вмѣстѣ съ асбестовымъ тампономъ обрабатываютъ ѣдкимъ натромъ, стѣнки фильтровальной трубки споласкиваютъ водою, смывки прибавляютъ къ щелочному раствору; затѣмъ спускаютъ 50 куб. с. $^1/_{10}$ нор. J, подкисляютъ уксусною кислотою, и связываютъ свободный іодъ $^1/_{10}$ нор. $Na^2S^2O^3$ и снова титруютъ $^1/_{10}$ нор. J до появленія синяго цвѣта отъ крахмальнаго клейстера. (Такъ какъ разбухшій асбестъ служитъ помѣхой при распознаваніи синяго цвѣта крахмала, то операцію я рекомендую продѣлывать въ объемистомъ широкомъ стаканѣ, разбавивъ проіодированный растворъ избыткомъ воды). Пошло: 6,8 куб. с. $^1/_{10}$ нор. J (для сл. d). Отсюда на 25 куб. с. гидросѣрнистаго раствора:

$6{,}8 \times 5 = 34$ куб. с. для случая d.

7) 25 куб. с. гидросѣрнистаго раствора послѣ окисленія его воздухомъ чрезъ 1—2 сутки и послѣ прибавленія 10 куб. с. HgJ^2.2KJ (и отфильтрованія осадка въ случаѣ его появленія) протитрованы $^1/_{10}$ нор. NaOH. Спущено было:

для случая b) 9,3 куб. с.
„ „ 9 „ „

8) 25 куб. с. гидросѣрнистаго раствора, послѣ окисленія воздухомъ по прошествіи 1—2 сутокъ, были протитрованы $^1/_{10}$ нор. J. Потребовалось:

a) 31 куб. с.
b) 29,64 „ „
c) 32,8 „ „

9) 25 куб. с. гидросѣрнистаго раствора, послѣ окисленія чрезъ 2 сут. и іодированія, были протитрованы $^1/_{10}$ нор. NaOH. Спущено:

b) 26,5 куб. с. $^1/_{10}$ норм. NaOH
c) 24,85 „ „ „ „
d) 24,6 „ „ „ „

Сопоставляя числа 9) и 5) приходится признать, что число 24,6(d) соотвѣтствуетъ суммѣ 5) и 1).

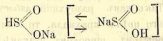
10) Сопоставивъ числа 2) и 4), находимъ, что возстановленная ртуть соотвѣтствуетъ:

a) 52,6 —30,6 =22 куб. с. $^1/_{10}$ нор. J.
b) 52,8 —32,95=19,85
c) 50,54—30 =20,54
d) 55,75—34,5 =21,25

[1]) Предварительно приготовляютъ смѣсь изъ 10 куб. с. упомянутаго ртутнаго раствора + 5 куб. с. KOH (1 : 1).

Если сравнить числа 4) съ 8), то окажется нѣкоторая разница, что обусловливается тѣмъ обстоятельствомъ, что при окисленіи воздухомъ происходитъ отчасти и окисленіе солей сѣрнистой кислоты.

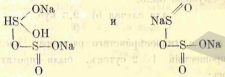
11) Сравнивая числа 10: 22; 19,88; 20,54 съ числами 4), мы убѣдимся въ разницѣ. Послѣдняя обусловливается присутствіемъ въ гидросѣрнистомъ натріѣ свободныхъ группъ:



12) Сравнивая половинныя числа 4) съ числами 5), а также 3c), мы находимъ нѣкоторую разницу [для b и c], что зависитъ отъ присутствія средней сѣрнистонатріевой соли въ изслѣдуемомъ препаратѣ.

13) $^1/_3$ числа 3) соотвѣтствуетъ числу 5,c).

14) Сравнивая 1) съ 3) и 5), находимъ, что въ гидросѣрнистомъ натріѣ содержится около $^2/_3$ кислаго продукта присоединенія и около $^1/_3$ средняго, согласно предложенной моей теоріи;



15) Сопоставляя число 6) съ разностью 10,d): 21,25, находимъ, что первое число на 12,65 куб. с. больше второго. Разность эта обусловливается тѣмъ, что свободная гидросѣрнистая конфигурація изъ средняго HgJ^2. 2KJ осаждаетъ второе меньше ртути, чѣмъ изъ щелочнаго (см. раньше).

Отсюда анализъ твердаго гидросѣрнистаго натрія можно такъ поставить:

Тщательно приготовить среднюю пробу.

Для каждаго опредѣленія отвѣсить 0,2—0,25 гр. вещества.

1) Въ стклянку съ притертой пробкой изъ бюретки спустить 50—60 куб. с. $^1/_{10}$ нор. J, разбавить водою (еще 50 куб. с.) и въ растворъ помѣстить навѣску; оставить до растворенія ея. Затѣмъ титровать избытокъ іода $^1/_{10}$ нор. $Na^2S^2O^3$. $5H^2O$, прибавить крахмальнаго клейстера и обратно титровать $^1/_{10}$ нор. J. Разность между всѣмъ количествомъ израсходованнаго іода и сѣрноватистонатріевою солью=a куб. с.

2) Вторую навѣску=0,2 гр. помѣстить въ избытокъ HgJ^2. 2KJ

(=10 куб. с.), дать раствориться; возстановленную ртуть отфильтровать чрезъ двойной фильтръ, промыть водою до исчезновенія кислой реакціи и протитровать растворъ $^1/_{10}$ норм. J. Получимъ число=b куб. с.

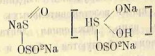
Третью навѣску=0,05—0,04 гр. помѣстить въ избытокъ щелочного раствора HgJ^2. 2KJ [10 куб. с. раствора HgJ. 2KJ+5 куб. с. KOH [1 : 1], дать раствориться и отфильтровать возстановленную ртуть чрезъ азбестовый фильтръ при помощи водяного насоса, азбестовый тампонъ помѣстить съ возстановленною ртутью въ избытокъ $^1/_{10}$ нор. NaOH (60 кус. с.), спустить сюда 50 куб. с. $^1/_{10}$ нор. J, затѣмъ подкислить уксусною кислотою и избытокъ J титровать $^1/_{10}$ нор. $Na^2S^2O^3$ и обратно $^1/_{10}$ нор. J (прибавивъ крахмальнаго клейстера). Получимъ разность=c.

Числа a, b и c приводимъ къ числовой единицѣ, напр. къ 1 грамму; получимъ величины: A, B и C. Сравнимъ ихъ:

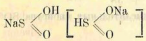
$$A - B = D$$
$$C - D = E$$

Раздѣливъ E на 2; частное отнимемъ отъ D.

$D - \frac{E}{2}$ = возстановительной способности въ видѣ:



$\frac{E}{2}$ = возстановительной способности въ видѣ свободной группы:



Такъ какъ для насъ важно выражать возстановительную способность въ видѣ H^2, причемъ $1J \rightleftarrows 1H$, то число $(D - \frac{E}{2})$. 100.0,0001% H и $\frac{E}{2}$ 100.0,0001% H, если навѣска была приведена къ 1 грамму.

Вопросъ: откуда въ гидросѣрнистомъ натріѣ получается свободная группа:  ?

Присутствіе ея зависитъ отъ происхожденія: если къ бисульфиту предъ прибавленіемъ цинковой пыли прилить водный растворъ SO^2 (въ 4° Б.), то не образуется или образуется весьма мало свободнаго гидросѣрнистаго натрія; если же для добыванія гидросѣрнистыхъ растворовъ ограничиваться употребленіемъ одного только бисульфита и цинковой пыли, согласно слѣдующаго равенства:

$$4NaHSO^3 + Zn = Na^2S^2O^4 + Na^2SO^3 + ZnSO^3 + 2H^2O,$$

то для продуктовъ соединенія можетъ недоставать $NaHSO^3$, и тогда въ растворахъ остается конфигурація $NaS\begin{cases}O\\OH\end{cases}$ въ свободномъ видѣ. Присутствіе свободной конфигураціи $NaS\begin{cases}O\\OH\end{cases}$ въ растворахъ и въ твердой соли было причиной ошибки Бернтсена, утверждавшаго, что окисленіе гидросульфитной сѣры въ сѣрную кислоту требуетъ 3 атомовъ іода и 1 мол. амміачнаго мѣднаго купороса. Та же ошибка повторяется и у другихъ изслѣдователей.

Теперь зададимъ вопросъ: какое строеніе надо приписать тому гидросѣрнистому натрію, который получается дѣйствіемъ SO^2 на металлическій натрій? Составъ полученнаго соединенія $Na^2S^2O^4$.

Извѣстно, что, кромѣ возстановительныхъ свойствъ, SO^2 имѣетъ окислительныя; такъ напр.: зажженная лента магнія продолжаетъ горѣть въ SO^2, причемъ образуются сѣра и окись магнія; сѣроводородъ окисляется сѣрнистымъ газомъ; реакція идетъ по уравненію:

$$2H^2S + SO^2 = 2H^2O + 3S$$

Относительно металлическаго натрія окислительныя свойства SO^2 проявляются, по моему мнѣнію, такъ:

$$SO^2 + Na^2 = SO + Na^2O$$
$$SO^2 + Na^2O = Na^2SO^3$$

Окись сѣры, SO, въ свободномъ видѣ не получена до сихъ поръ; она соединяется тотчасъ съ Na^2SO^3 въ соединеніе $Na^2S^2O^4$:

$$SO + Na^2SO^3 = NaS\begin{cases}O\\OSO^2Na\end{cases}$$

То же самое можно сказать и о строеніи ZnS^2O^4.

Въ заключеніе спрашивается: какая же формула гидросѣрнистой кислоты болѣе правильна? Шютценбергера или Бернтсена? Отвѣтъ: та

и другая. Формула Бернтсена соотвѣтствуетъ бисульфитгидросѣрнистому натрію (за которымъ въ техникѣ установилось названіе гидросульфита, гидросѣрнистаго натрія):

$$NaS\begin{cases}O\\OSO^2Na\end{cases} \quad \text{или} \quad HS\begin{cases}ONa\\OH\\OSO^2Na\end{cases}$$

т. е. принадлежитъ продукту присоединенія, а не самой гидросѣрнистой кислотѣ или ея соли. Формула Шютценбергера H^2SO^2 и ея натріевая соль $NaHSO^2$ отвѣчаетъ настоящему, хотя и не полученному въ свободномъ видѣ соединенію: если гипотетической окиси сѣры приписывать формулу SO, а гидрату $S\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$, то гидросѣрнистая кислота есть не что иное, какъ гидрать окиси сѣры. (Названіе этой кислоты сульфоксиловой кислотою я считаю неудачнымъ, такъ какъ оно мало выражаетъ истинное понятіе о степени окисленія сѣры, между тѣмъ какъ названіе гидросѣрнистой к. указываетъ на происхожденіе, не говоря уже объ исторической справедливости). Такъ какъ водородное соединеніе сѣры имѣетъ уже кислый характеръ, то отъ гидрата окиси сѣры или гидросѣрнистой кислоты надо ожидать еще болѣе кислаго характера, а слѣд. и солей ея. Но оказывается, что кислота эта не двухосновна, а односновна, подобно фосфорноватистой кислотѣ, т. е. въ водныхъ растворахъ ея соли тотчасъ претерпѣваютъ превращеніе: $S\begin{cases}ONa\\OH\end{cases}$ въ $HS\begin{cases}ONa\\O\end{cases}$ или $NaS\begin{cases}OH\\O\end{cases}$. Въ видѣ послѣднихъ конфигурацій гидросѣрнистыя соли способны давать продукты присоединенія:

$$HS\begin{cases}ONa\\OH\\OSO^2Na\end{cases} \quad \text{или} \quad NaS\begin{cases}O\\OSO^2Na\end{cases}$$

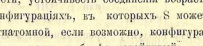
$$\text{и} \quad HS\begin{cases}ONa\\OH\\OCH^2OH\end{cases} \quad \text{или} \quad NaS\begin{cases}O\\OCH^2OH\end{cases}$$

Итакъ въ основѣ предлагаемой мною теоріи измѣняющихся конфигурацій кислородо-водородныхъ соединеній сѣры лежатъ слѣдующія положенія:

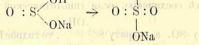
1) Сѣра можетъ въ соединеніяхъ быть или двухатомной, или четырехатомной, или шестиатомной.

2) Въ одномъ и томъ же соединеніи, при переходѣ отъ конфигураціи съ низшей атомностью къ конфигураціи съ высшей, но мѣрѣ измѣненія атомности, устойчивость соединенія возрастаетъ.

3) Въ тѣхъ конфигураціяхъ, въ которыхъ S можетъ быть четырехатомной или шестиатомной, если возможно, конфигурація стремится перейти въ высшій типъ, какъ наиболѣе устойчивый:



а тамъ, гдѣ S двухатомна, она переходитъ въ четырехатомную конфигурацію:



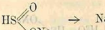
4) Съ водородомъ S даетъ лишь одно соединеніе по типу двухатомной сѣры, но непрочнаго характера: водородъ въ немъ имѣетъ и возстановительныя, и слабо кислотныя свойства.

5) При попыткахъ получить кислородо-водородное соединеніе по этому типу, образуется уже конфигурація  , въ которомъ S четырехатомна.

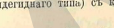
6) Въ конфигураціи  имѣется только одинъ кислый H, другой же H отличается возстановительными свойствами.

7) Кислородъ въ этой 4-хъ атомной конфигураціи связанъ съ S двумя подвижными связями, подобно кислороду въ аллегидахъ, кетонахъ и кислотахъ 

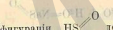
8) H, связанный съ S въ четырехатомной  конфигураціи, кромѣ возстановительныхъ свойствъ, отличается еще нѣкоторою подвижностью, вслѣдствіе чего онъ можетъ обмѣниваться мѣстами съ металломъ, замѣщающимъ въ солихъ кислый водородъ:



9) Кромѣ соединеній типа H^2SO^2, должно существовать еще соединеніе типа H^2SO (аллегидная типа) съ конфигураціей:



, переходящей въ HS—OH.

Соединеніе въ конфигураціи  должно имѣть очень большое сходство съ CH^2O, отличаясь отъ него сильно кислыми свойствами.

§ 73. О формаллегидсульфоксиловомъ натріѣ. Анализъ техническихъ препаратовъ: ронгалита *C*, гиралгита. гидросульфита NF.

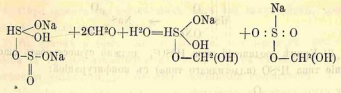
II. Смѣшиваніе растворовъ гидросѣринстаго натрія съ растворами формаллегида сопровождается выдѣленіемъ теплоты; происходитъ взаимодѣйствіе между гидросѣринстой солью и CH^2O; въ результатѣ образуется смѣсь двухъ соединеній состава $HSO^2Na.CH^2O$, и $HSO^2Na.CH^2O$. Осаждая изъ раствора метиловымъ спиртомъ формаллегидбисульфитъ $HSO^2Na.CH^2O$ и выкристаллизовывая сначала изъ спиртоваго раствора нечистые кристаллы $HSO^2Na.CH^2O$, очищаютъ ихъ экстрагированіемъ при помощи спирта. Составъ кристалловъ на основаніи анализа ихъ $HSO^2Na.CH^2O + 2H^2O$. Бандеръ получилъ то же самое соединеніе, работая нѣсколько иначе [1]). Возстановляя формаллегидбисульфитъ цинковой пылью въ присутствіи уксусной кислоты, Рейнкингъ, Денель и Лабгардъ пришли къ полученію того же самаго соединенія [2]) другимъ путемъ. Химическое названіе, данное соединенію $HSO^2Na.CH^2O$,—формаллегидсульфоксиловый натрій.

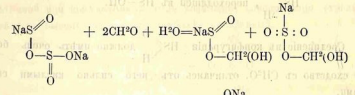
Согласно принятаго мною строенія гидросѣринстаго натрія, образованіе формаллегидбисульфита и — сульфоксиловаго натрія изъ гидросѣринстаго натрія и CH^2O можно представить такъ:

---

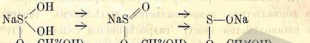
[1]) Berl. Ber. *1905*, 1057.

[2]) Berl. Ber. *1905*, 1069.





Формалдегидгидросѣрнистый натрій HS(ONa)(OH)—O—CH²(OH) (моя номенклатура), въ водныхъ растворахъ, соприкасаясь съ различными реактивами, реагируетъ въ видѣ конфигурацій:

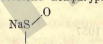


Формалдегидгидросѣрнистый натрій,



прочнѣе формалдегидбисульфита, что доказывается способностью перваго соединенія образоваться даже въ присутствіи NaOH, между тѣмъ какъ второе соединеніе при этихъ условіяхъ не образуется (наблюденіе Бацлена), а также прочностью гидросѣрнистой группы въ продуктахъ конденсаціи формалдегидгидросѣрнистаго натрія съ аминами ароматическаго ряда въ отличіе отъ продуктовъ конденсаціи формалдегидбисульфита съ тѣми же аминами.

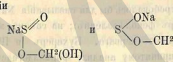
Водные растворы формалдегидгидросѣрнистаго натрія, а также техническихъ препаратовъ,—нейтральны относительно фенолфталеина, что можно объяснить присутствіемъ конфигураціи:



Но въ нѣкоторыхъ случаяхъ сохраняется и прежняя конфигурація; такъ Бацленомъ была получена баріевая соль состава $BaSCO^1H^4$, въ видѣ длинныхъ иголъ, т. е. согласно моей теоріи, имѣющая строеніе:



Что же касается натріевыхъ солей, всегда имѣются въ растворахъ конфигураціи



взаимно перехоляшія одна въ другую; на это указываютъ: 1) нейтральность растворовъ, 2) свойство ихъ относиться къ нѣкоторымъ реактивамъ иначе, чѣмъ это наблюдается для

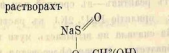


3) стойкость растворовъ и 4) одно отношеніе раствора къ реактиву HgJ^2. 2KJ въ нейтральной средѣ, другое отношеніе къ тому же реактиву въ щелочной средѣ, въ чемъ проявляется какъ бы способность атомныхъ группъ ориентироваться въ зависимости отъ среды (начало приспособленія въ сторону наибольшей устойчивости).

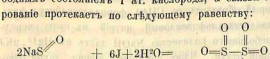
Въ водныхъ растворахъ



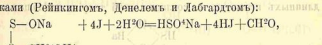
къ раствору іода иначе относится, чѣмъ конфигураціи



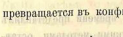
Такое различное отношеніе, по моему мнѣнію, обусловливается не свободнымъ состояніемъ 1 ат. кислорода, а связью его съ– $CH^2(OH)$. Іодированіе протекаетъ по слѣдующему равенству:



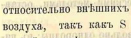
Если бы іодированіе протекало согласно равенства, предложеннаго Вауманомъ, Тесмаромъ и Фроссардомъ и принятаго безъ провѣрки другими химиками (Рейнкингомъ, Денелемъ и Лабгардтомъ):



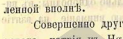
тогда число куб. с. $^1/_{10}$ норм. J, ощущенное для титрованія опредѣленнаго количества раствора, было бы на $^1/_4$ меньше числа куб. с. $^1/_{10}$ норм. NaOH, какое потребовалось бы для связыванія $NaHSO^4$ и 4HJ послѣ іодированія (индикаторъ фенолфталеинъ); на самомъ же дѣлѣ послѣднее число гораздо меньше перваго. Бухереръ и Швальбе, относясь критически къ общепринятому анализу формалдегидсульфоксиловаго [1]) натрія, между прочимъ, высказываютъ слѣдующее, не лишенное основанія, соображеніе: извѣстно, что формалдегидбисульфитъ въ нейтральной средѣ не поддается дѣйствію іода; если же принять, что окисленіе іодомъ сульфоксиловаго натрія протекаетъ по общепринятой схемѣ, то мы должны были бы допустить при окисленіи постепенный переходъ отъ первоначальнаго продукта чрезъ формалдегидбисульфитъ къ окончательному продукту окисленія HSO^4Na, но формалдегидбисульфитъ, какъ уже сказано было, не іодируется; слѣдовательно, вышеупомянутая схема окисленія возбуждаетъ сомнѣніе въ достаточной степени. Свою критику упомянутые изслѣдователи не довели до конца.

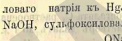
Отношеніе къ раствору HgJ^2. 2KJ различно, смотря по тому, въ какой средѣ дѣйствуетъ реактивъ—въ средней или щелочной. Въ средней отношеніе таково: прилитіе HgJ^2. 2KJ къ раствору формалдегидсульфоксиловаго натрія сначала не вызываетъ мути или осадка; послѣ нѣкотораго стоянія образуется легкая бѣлесоватая муть; иногда даже небольшой осадокъ, что обусловливается присутствіемъ въ изслѣдуемомъ препаратѣ бисульфита, который обратно переводитъ формалдегидсульфоксильный натрій въ гидросѣрнистый натрій (если не вполнѣ, то частично; наблюденіе Баудена), иногда приливаніе формалина къ такому раствору значительно усиливаетъ количество сѣраго осадка Hg; это указываетъ на присутствіе въ изслѣдуемомъ препаратѣ нѣкотораго количества Na^2SO^3, которое образуетъ съ CH^2O формалдегидбисульфитъ и лѣкій натръ; формалдегидсульфоксильный натрій въ свою очередь въ присутствіи хотя небольшого количества NaOH даетъ съ HgJ^2. 2KJ осадокъ возстановленной ртути. Чѣмъ объяснить теперь такое отношеніе формалдегидсульфоксиловаго натрія къ HgJ^2. 2KJ? Можно принять, что въ средней или слабо-кислой средѣ соединеніе въ растворѣ превращается въ конфигурацію:  , болѣе устойчивую относительно внѣшнихъ вліяній: вышеупомянутаго реактива, кислотъ и воздуха, такъ какъ S въ этой конфигураціи является какъ бы окисленной вполнѣ.

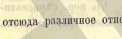
Совершенно другое отношеніе растворовъ формалдегидсульфоксиловаго натрія къ HgJ^2. 2KJ въ щелочной средѣ; подъ дѣйствіемъ NaOH, сульфоксиловая конфигурація переходитъ въ другую:



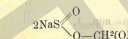
отсюда различное отношеніе къ реактиву:

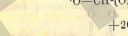


Очевидно, щелочная среда способствуетъ переходу отъ одной конфигураціи къ другой. Почему же въ щелочной средѣ группа  является болѣе устойчивой, чѣмъ группа  ? Я держусь того мнѣнія, что въ присутствіи щелочи (NaOH) сначала получается непрочный продуктъ присоединенія



который и вступаетъ затѣмъ въ реакцію.

Въ продажныхъ препаратахъ: ронгалитѣ С, гидралитѣ и гидросульфитѣ NF, кромѣ формалдегидсульфоксиловаго натрія, всегда содержится нѣсколько $NaHSO^3$, CH^2O, $NaHSO^3$ и Na^2SO^3. Присутствіе послѣднихъ веществъ зависитъ отъ способовъ добыванія техническихъ препаратовъ. Свободной же группы  или группы $Na^2S^2O^4$ я не



[1]) Номенклатура Бертсена.

обнаружилъ: если бы таковые были въ растворѣ, то ихъ легко доказать, для чего достаточно прилить раствора $HgJ^2 . 2KJ$, и тотчасъ выдѣлился бы черный или сѣрый осадокъ Hg.

Анализъ продажныхъ препаратовъ до сего времени представлялъ нѣкоторую трудность. Довольствовались техническими методами, оставляющими желать много относительно точности.

Въ видѣ крупныхъ кусковъ препараты довольно однородны; въ видѣ же порошка или мелочи неоднородны. Обращаю вниманіе на взятіе средней пробы на случай анализа.

Навѣска:—1) 6,3928 гр. } продажнаго ронгалита С, растворена
„ 2) 6,5909 „ } въ водѣ, и растворъ долитъ до 1 л.

I. 25 куб. с. приготовленнаго раствора были іодированы. Именно: въ 50 куб с. $^1/_{10}$ нор. J были спущены 25 куб. с. раствора (съ помощью пипетки), избытокъ іода былъ связанъ $^1/_{10}$ нор. сѣрноватистонатріевою солью; по прибавленіи крахмальнаго клейстера, избытокъ $Na^2S^2O^3$ обратно протитрованъ $^1/_{10}$ нор. J.

Спущено было: 1) 38,2 куб. с. $^1/_{10}$ нор. J,
„ „ 2) 39,55 „ „ „

а) $2NaSO_2CH^2(OH) + 6J + 2H^2O = 4HJ + O = S(=O)-S(=O)-CH^2(OH)(HO)CH^2-O-CH^2(OH)$ [A]

$CH^2(OH)OSO^2Na$ не титруется іодомъ.

(Наблюденіе Кернa, Arbeitmeth. aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 21, 180—225, 372—376. Бухереръ и Швальбе подтверждаютъ это и также О. Шмидтъ; я приготовилъ препаратъ

CH^2OH
|
OSO^2OH и также провѣрилъ это наблюденіе).

b { $HSO^3Na + 2J + H^2O = HSO^4Na + 2HJ$
{ $Na^2SO^3 + 2J + H^2O = Na^2SO^4 + 2HJ$

Отсюда: a—b=38,2 (1)
a+b=39,55 (2)

II. Къ 25 куб. сант. раствора точно спущено было то количество $^1/_{10}$ нор. J, какое пошло для іодированія по I, и смѣсь была протитрована $^1/_{10}$ нор. NaOH (индик. 1—2 капли фенолфталеина). Послѣдняго раствора потребовалось 26,45 куб. с. . . [1]. Сравнить это число съ 38,2.

III. 5 куб. с. приготовленнаго для титрованія раствора были спущены въ 50 куб. с. $^1/_{10}$ нор. J, прибавлено 70 куб. с. $^1/_{10}$ нор. NaOH+затѣмъ 70 куб. с. $^1/_{10}$ нор. HCl, выдѣлившійся свободный іодъ былъ связанъ $^1/_{10}$ нор. сѣрноватистонатріевой солью и избытокъ послѣдней обратно протитрованъ $^1/_{10}$ нор. J до появленія синяго окрашиванія отъ крахмала.

Израсходовано: 50 куб. с. $^1/_{10}$ нор. J
+ 2 „ „ „
Итого 52 „ „ „

Для связыванія избытка J потребовалось 38,7 куб. с. $^1/_{10}$ нор. $Na^2S^2O^3.5H^2O$.

Разность=13,5 куб. с. $^1/_{10}$ нор. J для 1 случая. Для 2 случая разность равняется 50,8—38,25=12,55 куб. с. $^1/_{10}$ нор. J.

На 25 куб. с. приготовленнаго раствора потребуется:
13,5 $\times$5=67,5 (1)
12,55$\times$5=62,75 (2)

Израсходованное количество $^1/_{10}$ норм. J соотвѣтствуетъ слѣдующимъ реакціоннымъ равенствамъ:

a . . . $2NaSO_2CH^2(OH) + 6J + 2H^2O = 4HJ + O = S(=O)-S(=O)-CH^2(OH)(HO)CH^2-O-CH^2(OH)$

b . . . { $Na^2SO^3 + 2J + H^2O = Na^2SO^4 + 2HJ$
{ $NaHSO^3 + 2J + H^2O = NaHSO^4 + 2HJ$

$^2/_3$a . . . { $CH^2O + 2J + 8NaOH = HCO^2Na + 2NaJ + 2H^2O$
формальдегидъ, связанный съ сульфоксиловымъ натріемъ.

c . . . { $CH^2(OH)SO^2Na + 4J + 6NaOH = HCO^2Na + 4NaJ +$
$+ Na^2SO^4 + 4H^2O$

Отсюда: $1^2/_3$a+b+c=67,5 (1)
$1^2/_3$a+b+c=62,75 (2)

IV. 5 куб. сант. приготовленнаго раствора спускаютъ въ 10 куб. с. раствора $HgJ^2.2KJ+5$ куб. с. KOH (1 : 1); выдѣлившуюся ртуть отфильтровываютъ при помощи асбестоваго фильтра съ отсасываніемъ; фильтръ вмѣстѣ съ ней помѣщаютъ въ широкій стаканъ; трубку, въ которой находится асбестъ для отфильтрованія, смываютъ водою; сполоски сливаютъ въ тотъ же стаканъ; приливаютъ избытокъ KOH(NaOH) и спускаютъ 50 куб. с. $^1/_{10}$ нор. J, потомъ подкисляютъ уксусною

кислотою, выдѣлившійся іодъ связываютъ $^1/_{10}$ нор. $Na^2S^2O^3.5H^2O$, избытокъ послѣдней обратно титруютъ $^1/_{10}$ нор. J до появленія синяго окрашиванія отъ крахмальнаго клейстера. Въ обоихъ случаяхъ было спущено 50,4 куб. с. $^1/_{10}$ нор. J; сѣрноватистонатріевой соли для связыванія потребовалось 41 куб. с. Разность 9,4 куб. с. $^1/_{10}$ нор. J соотвѣтствуетъ выдѣлившейся ртути согласно равенства:

$$Hg \rightleftarrows 2J$$

Отсюда на 25 куб. с. приготовленнаго раствора потребуется $9{,}4 \times 5 = 47$ куб. с. $^1/_{10}$ нор. J въ обоихъ случаяхъ.

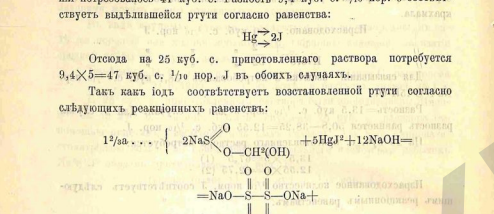
Такъ какъ іодъ соотвѣтствуетъ возстановленной ртути согласно слѣдующихъ реакціонныхъ равенствъ:

$$1^2/_3a \ldots \left\{ 2NaS\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown O-CH^2(OH)\end{matrix} \right. + 5HgJ^2 + 12NaOH =$$

$$= NaO-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-ONa +$$

$$+ 2CHO^2Na + 10NaJ + 5Hg + 8H^2O$$

$$c/_2 \ldots \left\{ CH^2\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OSO^2Na\end{matrix} \right. + HgJ^2 + 4NaOH = HCO^2Na^2 + Na^2SO^3 + Hg + 2NaJ + 3H^3O,$$



то эти соотношенія можно алгебраически выразить въ видѣ слѣдующаго уравненія:

$$1^2/_3a + c/_2 = 47 \quad (1)$$
$$1^2/_3a + c/_2 = 47 \quad (2)$$

Итакъ для рѣшенія мы имѣемъ три уравненія:

$$\left.\begin{matrix} a+b=38{,}2\ (39{,}55) \\ 1^2/_3a+b+c=67{,}5\ (62{,}75) \\ 1^2/_3a+{}^1/_2c=47\ (47) \end{matrix}\right\} \textit{(схема I)}$$

Рѣшая эти уравненія, находимъ:

1) $a=24{,}45$ куб. с. $^1/_{10}$ соотвѣт. $NaS\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown OCH^2(OH)\end{matrix}$

$b=13{,}75$ „ „ „ „ $Na^2SO^3(NaHSO^3)$

$c=12{,}5$ „ „ „ „ $CH^2\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OSO^2Na\end{matrix}$

2) $a=26{,}5$ куб. с. $^1/_{10}$ нор. J
$b=13{,}05$ „ „ „ „
$c=5{,}5$ „ „ „ „

Каждый куб. с. $^1/_{10}$ нор. соотвѣт. 0,0039333 гр. $NaS\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown OCH^2[OH]\end{matrix}$

„ „ „ „ „ 0,063 „ Na^2SO^3

„ „ „ „ „ 0,00335 „ $\begin{matrix}CH^2[OH] \\ | \\ OSO^2[OH]\end{matrix}$

Отсюда изслѣдуемый препаратъ содержитъ:

$$60{,}17\%[1]63{,}27\%[2]NaS\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown OCH^2OH.\end{matrix}$$

Когда я приступилъ къ изслѣдованію техническаго препарата [ронгалита C], то мнѣ пришлось встрѣтиться съ двумя слѣдующими обстоятельствами: 1] препаратъ не представлялъ чистаго формалдегидсульфоксиловаго натрія, а содержалъ значительное количество примѣсей въ видѣ $NaHSO^3$, Na^2SO^3 и $NaHSO^3 . CH^2O$; 2] я находился подъ впечатлѣніемъ того анализа, который былъ установленъ для формалдегидсульфоксиловаго натрія прежними изслѣдователями, а именно:

$$S\begin{matrix}\diagup ONa \\ \diagdown OCH^2[OH]\end{matrix} + 4J + 2H^2O = HSO^4Na + CH^2O + 4HJ \quad . \quad . \quad [B].$$

Если принять реакціонное равенство [B], то полученныя мною іодометрическія данныя возможно было бы истолковать слѣдующими алгебраическими уравненіями:

$$\left.\begin{matrix} a+b=39{,}55 \\ 1{,}5a+b+c=62{,}75 \\ 1{,}25a+{}^1/_2c=47 \end{matrix}\right\} \text{для второго случая } \textit{[схема II]}$$

причемъ были приняты всѣ прочія реакціонныя равенства такъ, какъ они у меня выражены, и тогда $a=35{,}4$; $b=4{,}15$; $c=5{,}5$. Сначала, когда я не провѣрилъ вышеупомянутаго іодометрическаго равенства, а принялъ его на вѣру, какъ и другіе изслѣдователи, я пришелъ къ рѣшенію неизвѣстныхъ a, b, c по схемѣ [II]; но затѣмъ, провѣривъ кислотность раствора послѣ дѣйствія іода, я долженъ былъ отказаться отъ такого рѣшенія и составить для реакціи іодированія другое равенство. Затѣмъ, не довольствуясь этимъ, я пытался рѣшить вопросъ о составѣ на основаніи другихъ реакціонныхъ равенствъ, такъ какъ я допускалъ, что я гдѣ-нибудь ошибался, особенно въ IV п., ибо непосредственно доказать образованіе дитіоновонатріевой соли я не могъ;

но, принявъ всякія другія равенства для разрѣшенія вопроса и составляя по нимъ уравненія, при нахожденіи по нимъ числовыхъ величинъ для неизвѣстныхъ, я приходилъ къ нелѣпости, такъ что вопросъ я считаю разрѣшимымъ или такъ, какъ я его разрѣшилъ, или по схемѣ [II]. Но реакціонное равенство [B] пришлось отвергнуть, какъ неудовлетворяющее дѣйствительности. Остается только одинъ путь для рѣшенія, избранный мною при переложеніи полученныхъ мною іодометрическихъ данныхъ на языкъ химическихъ и алгебраическихъ уравненій.

Теперь коснусь установленія формулы формалдегидсульфоксиловаго натрія химиками Рейкингомъ, Денелемъ и Лабгардтомъ:

$$\begin{matrix} CH^2[OH] \\ | \\ OSONa \end{matrix} + 2H^2O.$$

Они вывели эту формулу изъ данныхъ анализа: навѣска=0,1028 гр. для окисленія потребовала 26,2 куб. с. 1/10 нор. J. Принимая, что окисленіе 1 граммол. $\begin{matrix} CH^2[OH] \\ | \\ OSONa \end{matrix}$ требуется 4 J, они вычислили молекулярный вѣсъ 156, вмѣсто теорет. 154, при чемъ въ молекулѣ должны содержаться мол. кристаллиз. воды. Этотъ же іодомъ окисленный растворъ, осажденный баріемъ, далъ 0,1538 гр. $BaSO^4$.

Отсюда S=20,5% по теоріи же=20,8%.

Если же принять, что іодированіе формалдегидсульфоксиловаго натрія протекаетъ по предложенной мною схемѣ, т. е. на 2 грамммол. требуется 6 J, то числа, полученныя для навѣски=0,1028 гр. даютъ молек. вѣсъ=117,7 вмѣсто 118 теор., причемъ мол. формалдегидсульфоксиловаго натрія принимается безъ кристал. воды. Что касается до опредѣленія S, то осаждая ее хлористымъ баріемъ изъ подкисленнаго раствора при нагрѣваніи, въ видѣ $BaSO^4$, легко можно впасть въ ошибку: образующаяся при обмѣнномъ разложеніи дитіоновобаріевая соль при кипяченіи кислаго раствора легко могла перейти въ $BaSO^4$ и $BaSO^3$, послѣдняя окислиться, если взятъ былъ избытокъ J, и такимъ образомъ при вычисленіи и выводѣ впасть въ ошибку. Истолковывая упомянутый анализъ согласно предложеннаго мною равенства, я признаю за формалдегидсульфоксиловымъ натріемъ формулу: $NaSO—O—CH^2[OH]$ безъ кристаллизаціонной воды.

Выяснивъ строеніе формалдегидсульфоксиловаго натрія, а также бисульфитгидросѣрнистаго н., зададимъ вопросъ: какое изъ этихъ соединеній, помимо прочности формалдегидсульфоксиловаго н. въ водныхъ растворахъ, имѣетъ большія возстановительныя свойства? Дѣло

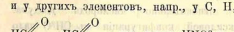
въ томъ, что сульфоксиловая конфигурація проявляетъ возстановительныя свойства только тогда, когда она переходитъ въ $NaS\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OCH^2[OH] \end{matrix}$ [въ присутствіи щелочи, при запариваніи въ вытравкахъ], а потому въ смыслѣ возстановительной способности она не отличается особыми преимуществами. Другой вопросъ о прочности этого соединенія, т. е. устойчивости въ растворахъ относительно кислорода воздуха. Въ этомъ отношеніи сульфоксиловой конфигураціи съ CH^2O надо отдать предпочтеніе. Далѣе, судя по возстановительнымъ дѣйствіямъ относительно $HgJ^2 . 2KJ$, выгоднѣе пользоваться для возстановленія щелочной средой Теперь переходимъ къ названію формалдегидсульфоксиловаго натрія, $CH^2\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup OH \\ \diagdown OSONa \end{matrix}$. Въ виду выясненнаго мною строенія его, какъ производнаго одноосновной гидросѣрнистой кислоты, $HS\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix}$, было бы лучше называть это соединеніе формалдегидгидросѣрнистымъ натріемъ, принявъ для гидросѣрнистой кислоты и ея солей формулы:

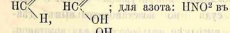
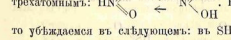
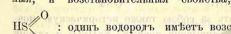
$$HS\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix}, \quad NaS\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix}, \quad \begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix} \quad HS\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown ONa \end{matrix}$$

Такое названіе должно имѣть за собою также историческую почву, такъ какъ Шютценбергеръ, открывшій первый $NaHSO^2$ и давшій эту формулу, назвалъ его гидросѣрнистымъ натріемъ. Это названіе и должно быть оставлено ему! Позднѣйшіе изслѣдователи, особенно нѣмецкой школы, выдѣлившіе въ твердомъ видѣ не самыя соли гидросѣрнистой кислоты, а только продукты присоединенія натріевой [цинковой] соли и бисульфитовъ, стали придавать гидросѣрнистымъ соединеніямъ иное строеніе, а теперь даже во вновь изученномъ продуктѣ присоединенія, формалдегидросѣрнистомъ натріѣ, желаютъ уничтожить самое названіе „гидросѣрнистый", замѣнивъ его „сульфоксиловымъ". Въ предыдущемъ изложеніи я уже высказался о двухъ аналитическихъ аргументахъ Бернтсена, указавъ ихъ несостоятельность, между тѣмъ какъ онъ на нихъ главнымъ образомъ и гарцевалъ въ своихъ возраженіяхъ Шютценбергеру и едва не убѣдилъ послѣдняго. Только особое чутье истиннаго химика, провидѣвшаго, что онъ стоитъ на вѣрной позиціи, удерживало его отъ окончательнаго признанія вѣр-

пости формулы Берцелиуса. Смерть его оставила поле сраженія за послѣднимъ, который побѣдоносно со своей школой сталъ низвергать прежнія названія и водворять свою номенклатуру [техническую].

Относительно возстановительной функціи одного водороднаго атома въ низшихъ степеняхъ окисленія элементовъ, владѣющихъ перемѣнною атомностью, можно прослѣдить нѣкоторую аналогію съ сѣрой и у другихъ элементовъ, напр., у C, H, P. Для углерода:



; для азота: HNO^2 въ конфигураціи  , для фосфора:  . При этомъ для водорода, связаннаго съ C, наблюдается только возстановительный характеръ, а кислотныхъ свойствъ этотъ водородъ не имѣетъ; значитъ, функція его фиксирована. Если мы перейдемъ къ азотистой кислотѣ, HNO^2, то возстановительный водородъ играетъ роль кислотнаго водорода, причемъ тогда конфигураціи съ пятиатомнымъ N переходятъ въ конфигурацію съ трехатомнымъ:  . Когда же мы обратимся къ S, то убѣждаемся въ слѣдующемъ: въ SH^2 оба водорода имѣютъ и кислыя, и возстановительныя свойства; въ гидросѣрнистой кислотѣ  : одинъ водородъ имѣетъ возстановительныя свойства, а другой кислотныя; такимъ образомъ роль ихъ фиксирована; въ солихъ ея наблюдается еще такая особенность: водородъ можетъ обмѣниваться своимъ мѣстомъ съ металломъ:



Возстановительныя свойства соединеній углерода H^2CO и HCO^2H, проявляются въ щелочной средѣ [въ присутствіи $NaOH, NH^3$], возстановительныя свойства HNO^2,  и  въ кислой средѣ, у H^2S –въ кислой средѣ, но у  какъ въ кислой средѣ, такъ и въ щелочной.

Изъ всѣхъ элементовъ, характеризующихся перемѣнной атомностью, слѣдуетъ выдѣлить N и S въ особый разрядъ; послѣдніе, соединяясь съ кислородомъ и водородомъ въ группы, въ низшихъ степеняхъ окисленія отличаются особой подвижностью атомовъ H и O, причемъ вслѣдствіе таковой легко переходятъ отъ одной конфигураціи къ другой, но у N всегда преобладаютъ кислотныя и окислительныя свойства, напротивъ у S въ низшихъ степеняхъ окисленія возстановительныя (и кислотныя). Заслуживаетъ интереса то, что происходитъ при взаимодѣйствіи окисловъ N и окисловъ S, когда они встрѣчаются вмѣстѣ; это—реакція, играющія выдающуюся роль при камерномъ процессѣ добыванія сѣрной кислоты. Но входить въ ихъ подробное разсмотрѣніе и объясненіе механизма переноса кислорода уже выходитъ изъ рамокъ этой статьи.

§ 74. Синтезъ этилена изъ окиси углерода и водорода при посредствѣ смѣшаннаго никкелеваго и палладіеваго контакта.

Кусочки кокса, величиною съ орѣхъ, были пропитаны растворомъ азотноникелевой соли, высушены и прокалены въ никкелевой чашкѣ на голомъ огнѣ. Потомъ пропитаны были растворомъ $PdCl^4$. $2NH^4Cl$, высушены и также прокалены на голомъ огнѣ. Подготовленные такъ кусочки кокса для возстановленія никкеля и отчасти палладія были нагрѣты въ мѣдной трубкѣ въ струѣ метиловаго спирта и для удаленія слѣдовъ спирта высушены въ сушильномъ шкапѣ. Такъ мною полученъ былъ коксъ съ распредѣленными на его поверхности и въ порахъ никкелемъ и палладіемъ. Наполняю кусочками дна U—образныя стеклянныя трубки, помѣщаю ихъ въ водяную ванну, нагрѣваемую до 95—100°, и пропускаю чрезъ нихъ смѣсь водорода и окиси углерода (приблизительно въ равныхъ объемахъ); оба газа предварительно высушивались пропусканіемъ чрезъ сѣрную кислоту.

Исходящіе изъ трубокъ газы промывались водою и собирались въ газометръ. Они отличались своеобразнымъ, сладковатымъ запахомъ, знакомымъ мнѣ по той газовой смѣси, съ которой я имѣлъ уже дѣло при добываніи формальдегида съ помощью платиноваго и желѣзнаго контакта. Изслѣдованіе какъ самыхъ газовъ, такъ и промывной воды на содержаніе формальдегида, не обнаружило послѣдняго. При анализѣ газовой смѣси, оказалось, что она состоитъ изъ CO, H^2, C^2H^4 и небольшого количества воздуха; метана же не было найдено: O и CO поглощались обычными поглотителями; H^2 и C^2H^4 сжигались въ смѣси съ воздухомъ пропусканіемъ анализируемой смѣси надъ палладированнымъ асбестомъ; образующаяся при сжиганіи углекислота поглощалась ѣдкимъ кали (KOH). Такъ въ одной газовой смѣси мною было найдено:

1,5 % O^2
42,9 „ CO
43 „ H^2
6,6 „ C^2H^4
6 „ N^2

Анализъ другой газовой смѣси далъ:

2,7% O^2; 50,9— CO; 27,4— H^2, 8,3—C^2H^4 и 10,7—N.

При пропусканіи этихъ газовъ чрезъ крѣпкій растворъ HgJ^2. $2KJ + NaOH$, сначала образуется желтоватая муть, а потомъ желтый осадокъ: признакъ, что мы имѣемъ дѣло съ этиленомъ или этиленовыми углеводородами. Дѣйствуя іоднымъ растворомъ на этотъ осадокъ въ присутствіи щелочи, наблюдается исчезновеніе осадка и появленіе характернаго запаха CHJ^3. Послѣднее обстоятельство ясно указываетъ на то, что здѣсь мы имѣемъ дѣло съ этиленомъ.

Какъ объяснить происхожденіе этилена изъ CO и H^2? Я предполагаю, что сначала окись углерода возстановляется въ присутствіи палладіеваго и никкелеваго катализаторовъ въ метиленовую группу, а затѣмъ послѣдняя переходитъ въ C^2H^4:

$$CO + 2H^2 = CH^2 + H^2O$$
$$2CH^2 = C^2H^4.$$

Интересно, что ири попыткахъ поглотить этиленъ изъ газовой смѣси бромной водой и бромомъ, это мнѣ не удалось. Объясняю я такую неудачу слишкомъ большою разбавленностью C^2H^4 другими газами. Поэтому концентрированный растворъ HgJ^2. $2KJ$ въ ѣдкомъ натрѣ является болѣе надежнымъ поглотителемъ этилена изъ газовой смѣси, чѣмъ бромъ или бромная вода.

Въ литературѣ имѣются указанія относительно каталитическаго дѣйствія возстановленнаго никкеля (при нагрѣваніи) на смѣсь окиси углерода и водорода и на этиленъ въ присутствіи водорода; при чемъ окись углерода возстановляется въ CH^4, а этиленъ въ этанъ, при большомъ давленіи и нагрѣваніи наблюдалось также разложеніе этилена на H^2 и CH^4, а также полимеризація C^2H^4 въ жидкіе углеводороды (Сабатье и Сандеренъ, Ипатьевъ).

Образованіе этилена вмѣсто ожидаемаго метана было для меня неожиданностью и какъ бы противорѣчило съ одной стороны наблюденіямъ другихъ изслѣдователей, а съ другой—тѣмъ термохимическимъ даннымъ, на основаніи которыхъ скорѣе долженъ былъ бы получиться метанъ, чѣмъ этиленъ; привожу термохимическія данныя:

$$CO + 3H^2 = CH^4 + H^2O$$
29,4 18,9 58,3

Разность: + 47,8

$$2CO + 4H^2 = C^2H^4 + 2H^2O$$
2.29,4 —14,6 2.58,3

Разность: + 43,2.

Вмѣсто окиси углерода, я испробовалъ было углекислоту: смѣсь CO^2 и H^2 пропускалъ при 95—100° чрезъ трубки, наполненныя кусочками кокса съ распредѣленными въ порахъ его и на поверхности никкелемъ и палладіемъ. Въ исходящихъ газахъ мною не было обнаружено ни CH^2O, ни этилена, ни метана.

Тотъ же опытъ, повторенный при болѣе высокой температурѣ (въ стеклянной трубкѣ, нагрѣваемой въ печи для органическаго анализа тремя бунзеновскими горѣлками), далъ отрицательный результатъ относительно образованія CH^2O. Что же касается до возстановленія CO^2, то оное происходитъ въ C^2H^4 и CH^4. Возстановленіе въ C^2H^4 также противорѣчитъ даннымъ другихъ изслѣдователей, утверждающимъ, что возстановленіе протекаетъ только до CH^4. Полученіе этилена и метана я объясняю такъ: углекислота возстановляется въ присутствіи накаленнаго кокса въ окись углерода:

$$CO^2 + C = 2CO.$$

Образовавшаяся окись углерода возстановляется въ C^2H^4 и CH^4.

Въ первой части этой книги (10 стр.) я сообщилъ нѣкоторыя литературныя данныя относительно возстановленія CO^2 въ CH^2O дѣйствіемъ водородистаго палладія. Въ оригиналѣ этого сообщенія я не читалъ, такъ что не знаю, какими реактивами было обнаружено присутствіе CH^2O; но если это сообщеніе принадлежитъ Баху, и если онъ пользовался для открытія CH^2O тѣмъ же реактивомъ—диметиланилиномъ, какимъ онъ пользовался для обнаруженія CH^2O въ другихъ своихъ изслѣдованіяхъ (стр. 58 этой книги), то мои опыты даютъ мнѣ въ достаточной степени право сомнѣваться въ способности углекислоты возстановляться до CH^2O въ присутствіи водородистаго палладія; для этого требуется болѣе энергичный возстановитель, какъ напр. металлич. магній (наблюденія Фентона: J. Chem. Soc. 91, 687).

§ 75. О контактномъ окисленіи этиловаго эфира. *).

Въ колбу, снабженную дефлегматоромъ и термометромъ вверху послѣдняго, наливается эфиръ. Подогрѣва не требуется. Струя воздуха, съ которой уносятся пары эфира, проходитъ надъ жидкостью, но не чрезъ нее. Это даетъ возможность получить смѣсь воздуха и паровъ эфира, способную во время опыта поддерживать контактный слой въ раскаленномъ состояніи. Контактъ—слой мѣдной сѣтки длиною 10 сант.; предъ мѣдной сѣткой, соприкасаясь съ нею, помѣщается контактный запалъ (3—4 кусочка платинированной и палладированной пемзы). Предъ началомъ опыта струю воздуха и паровъ эфира надо прогрѣть до 100°. По прошествіи нѣкотораго времени,

*) Ж. Р. Х. О (1908), вып. 4, реф.

прогрѣтая смѣсь начнетъ окисляться и раскаливать контактный запалъ. Когда скорость подаваемаго воздуха достигнетъ 4,2 л. въ 1', приходитъ въ раскаленное состояніе переднія часть мѣдной сѣтки. Въ числѣ продуктовъ окисленія мною обнаружены $CH^3.COH$ и CH^2O. Количество послѣдняго меньше перваго. Въ одномъ опытѣ, при скорости воздушной струи 4,4 л. въ 1' и при t° вверху дефлегматора =18—16°, 1 л. воздуха уносилъ О, 764 гр. эфира; въ 33 мин. было израсходовано 110 гр. эфира. Газовый анализъ:

CO^2—	7,55%
O^2—	2,11 „
CO —	5,33 „
H^2 —	1,86 „
N^2 —78,25 „	
углеводороды—	2,9 „
	(C^2H^4)

Образованіе уксуснаго и муравьинаго альдегидовъ можно изобразить слѣдующими равенствами:

$$C^2H^5OC^2H^5 + O^2 = 2C^2H^4O + H^2O$$
$$C^2H^5OC^2H^5 = 2C^2H^4 + H^2O$$
$$CH^2: CH^2 + O^2 = 2CH^2O$$

Такъ какъ эфиръ отличается летучестью, то значительное количество его, въ случаѣ непрореагированія, уносится исходящими газами; поэтому въ заводской практикѣ контактное окисленіе эфира едва ли найдетъ примѣненіе. Но значеніе реакціи я усматриваю въ другомъ отношеніи. Контактный запалъ *) не въ состояніи вызвать воспламененіе смѣси воздуха и паровъ этиловаго, пропиловаго, изобутиловаго и амиловыхъ (броженія) спиртовъ. Если же смѣсь воздуха пропустить надъ этиловымъ эфиромъ и, подогрѣвъ ее до 100°, направить на контактный запалъ, то послѣдній начнетъ раскаливаться и вызоветъ раскаливаніе мѣдной сѣтки. Какъ только послѣднее произойдетъ, тотчасъ на контактъ возможно направить уже смѣсь воздуха и паровъ одного изъ упомянутыхъ спиртовъ. Итакъ, употребленіе эфира дастъ возможность широкому распространенію контактнаго запала въ контактныхъ окислительныхъ реакціяхъ, при чемъ надобность въ печахъ при аппаратахъ моей системы совершенно устраняется.

*) См. 314 стр. этой книги.

Контактное пирогенетическое окисленіе водорода и окиси углерода воздухомъ.

§ 76. Въ числѣ продуктовъ распаденія при контактномъ превращеніи метиловаго спирта въ формальдегидъ мною обнаружено присутствіе водорода и окиси углерода. Поэтому у меня возникъ естественно вопросъ объ изученіи контактнаго пирогенетическаго окисленія этихъ газовъ, при условіи, чтобы 1) процессъ окисленія сопровождался самодѣйствующимъ раскаливаніемъ контактнаго сѣтчатаго слоя (мѣди или платины) и 2) чтобы былъ избытокъ окисляемаго тѣла, т. е. при наибольшей концентраціи H^2 и CO. Окисленіе послѣднихъ съ этой точки зрѣнія до сего времени не было изучено (въ литературѣ не имѣется указаній).

1. Окисленіе водорода.

2 газометра (вмѣстимостью 13—14 л.) были наполнены: одинъ водородомъ, другой воздухомъ. Истекающіе изъ нихъ газы въ каждомъ газометрѣ находились подъ давленіемъ водянаго столба $\frac{930+160}{2}=545$мм.

Предъ смѣшеніемъ газы по отдѣльности были просушены пропусканіемъ ихъ черезъ концентрированную сѣрную кислоту. Контактный слой—мѣдная (или платиновая) сѣтка длиною 10 сант. (9 сант.), находящаяся въ стеклянной трубкѣ, какая употребляется для сожженія при органическомъ анализѣ; трубка предъ опытомъ прогрѣвалась 2 бунзеновскими горѣлками въ томъ мѣстѣ, гдѣ въ ней помѣщался контактъ. Когда во время пропусканія газовой смѣси контактъ внутри трубки приходилъ въ раскаленное состояніе, внѣшнее подогрѣваніе прекращалось, и опытъ ставился мною въ условіи самодѣйствующаго раскаливанія. Большая часть исходящихъ газовъ, послѣ прохожденія чрезъ вульфову трехгорлую стеклянку съ водою, направлялась въ газовые часы, при помощи которыхъ эта часть измѣрялась, меньшая же часть газовъ отводилась въ газометръ; вытѣсненное ими количество воды изъ послѣдняго измѣрялось градуированнымъ цилиндромъ; оно соотвѣтствуетъ объему газовъ, набранному въ газометръ. Этотъ объемъ прибавлялся къ измѣренному при помощи газовыхъ часовъ количеству исходящихъ газовъ. По окончаніи опыта, производился анализъ послѣднихъ на содержаніе O^2 и H^2; остатокъ принимался за N^2. Такъ какъ окисленіе водорода при нѣкоторыхъ условіяхъ сопровождается взрывами, то въ передней части стеклянной трубки мною помѣщался мѣдный сѣтчатый

тампонъ; тройчатка, съ помощью которой предъ трубкой, тотчасъ за осушителями, смѣшивались газы, мною употреблялась металлическая, и внутри ея введенъ былъ слой мѣдной сѣтки. (Всѣ эти предосторожности предпринимались мною для избѣжанія передачи взрыва въ ту часть соединительныхъ трубокъ, гдѣ происходило смѣшиваніе газовъ, а также въ тройчатку). Далѣе мною наблюдалось такое явленіе: при нѣкоторыхъ концентраціяхъ H^2 и O^2 въ газовой смѣси происходятъ взрывы; послѣдніе—тѣмъ чаще, чѣмъ съ большею скоростью подаются газы изъ газометровъ. Это явленіе, по моему мнѣнію, находится въ связи съ большимъ диффундированіемъ водорода въ недра раскаленнаго мѣднаго контакта сравнительно съ кислородомъ, и слѣдовательно зависитъ отъ скорости движенія газовъ по трубкѣ.

Привожу данныя 6 опытовъ, изъ которыхъ 5 произведены мною съ употребленіемъ мѣднаго контакта, а 6-ой платиноваго, при чемъ контактный слой самонакаливался: передній конецъ его на протяженіи 2, 5—3 сант. приходилъ въ красное каленіе.

Опыты съ водородомъ.

1 опытъ (мѣдн. к.)	2 (мѣдн. к.)
B=749,5 мм. t^0=16° Ц.	B=751,5 мм. t^0=15° Ц.
Опытъ продолжался 7′52″=7,86′ . .	14 м.
Исходящихъ газовъ измѣрено 8,065 л. .	18,276 л.
Газовый анализъ: 1% O^2 . .	0,54%
„ 40 „ H^2 . .	42,46 „
„ 59 „ N^2 . .	57 „
„ 100 „ „	100 „
№ въ исходящихъ газахъ . 4,76 л.	10,420
Изъ газометра пропущено воздуха . 6,02 „	13,189
Въ томъ числѣ кислорода . 1,26 „	2,769
Въ исходящихъ газахъ кислорода . 0,08 „	0,099
Прореагировало „ 1,18 „	2,67
„ водорода 2,36 „	5,34
Въ исходящихъ газахъ водорода . 3,225 „	7,456
Итого водорода поступило изъ газометра . . . 5,585 „	12,796
H^2 и воздуха поступило изъ газометровъ . . . 11,605 „	25,985
Исходящихъ газовъ и образовавшихся водяныхъ паровъ . 8,065	18,276
+ 2,36	+ 5,34
10,426	23,616
Среднее количество газовъ, проходящихъ чрезъ контактъ $= \frac{11,605+10,425}{2}=11,015$	24,499
Средняя скорость въ 1 мин. . 1,401	1,75
Начальная скорость въ 1 мин. $\frac{11,605}{7,86}=1,476$	1,856
Начальная скорость къ средней скорости $=1,053$ (r) .	$r=\frac{1,856}{1,75}=1,06$
Начальная концентрація H^2: $\frac{5,585}{11,605}=0,4812$	C=0,492
„ „ O^2: $\frac{1,26}{11,605}=0,10857$	C_1=0,1065
Концентрація водяныхъ паровъ: $\frac{2,36}{11,015}=0,2142$.	C_{11}=0,2179
$\frac{C^2C_1}{C^2_{11}}$ $\frac{0,4812^2 0,1086}{(0,2142)^2}=0,546$	$\frac{C^2C_1}{C^2_{11}}=0,543$
$\frac{K^2K_1}{C^2_{11}}=0,01356$	$\frac{K^2K_1}{C^2_{11}}=0,00785$

K и K_1—концентраціи H^2 и O^2 въ исходящихъ газахъ, C_{11}—концентрація водяныхъ паровъ.

3 (мѣдн. к.)	4 (мѣдн. к.)	5 (мѣдн. к.)	6 (плат. к.)
=751,5 мм. t^0=15° Ц.	=744 мм. t^0=15°	=743,8 мм. t^0=13,5°	=751 мм. t^0=16°
26 м.	14 м.	12,5 м.	15,5 м.
19,34 л.	16,6 л.	14 л.	13,115 л.
1%	0,6%	1%	0,7 %
42,05 „	42,0 „	41 „	41,75 „
56,95 „	57,4 „	58 „	58,55 „
100 „	100 „	100 „	100 „
11,014	9,53	8,12	
13,94	12,06	10,278	
2,926	2,53	2,158	
0,1934	0,099	0,14	
2,7266	2,431	2,018	
5,4532	4,862	4,036	
8,133	6,972	5,74	
13,588	11,834	9,776	
27,526	23,894	20,054	
19,34	16,6	14	
+ 5,453	+ 2,431	4,036	
24,793	19,031	18,036	
26,159	22,678	19,045	
1,006	1,619	1,52	
1,0584	1,7087	1,604	
r=1,052	r=1,055	r=1,055	
C=0,4935	C=0,495	C=0,4874	C=0,487
C_1=0,1063	C_1=0,105	C_1=0,1076	C_1=1,077
C_{11}=0,2084	C_{11}=0,214	C^{11}=0,2119	C_{11}=0,2175
$\frac{C^2C_1}{C^2_{11}}$=0,549	$\frac{C^2C_1}{C^2_{11}}$=0,55	$\frac{C^2C_1}{C^2_{11}}$=0,56	$\frac{C^2C_1}{C^2_{11}}$=0,54
$\frac{K^2K_1}{C^2_{11}}$=0,0164	$\frac{K^2K_1}{C^2_{11}}$=0,008977	$\frac{K^2K_1}{C^2_{11}}$=0,01487	

II. *Окисленіе окиси углерода.*

Изученіе этого процесса мною было поставлено въ тѣ же условія, въ какихъ изучалось окисленіе водорода. Опыты, сопровождающіеся самонакаливаніемъ контакта, удовлетворительно протекли у меня только съ платиновымъ контактомъ; съ мѣднымъ же не удались, что я приписываю не совсѣмъ удачному подбору скоростей истеченія окиси углерода и воздуха изъ газометровъ. Тѣ скорости истеченія обоихъ газовъ, которыя достаточны для поддержанія платиновой сѣтки въ раскаленномъ состояніи, по моему мнѣнію—недостаточны для мѣдной. Платиновый контактъ во время опытовъ раскаливался на переднемъ концѣ до свѣтло-желтаго каленія на протяженіи 2,5—3 сант. (впрочемъ относительно причины, почему мѣдная сѣтка не раскаливалась, я указалъ ниже на неудачный подборъ скоростей истеченія окиси углерода и воздуха, но и обстоятельство иного рода могло также вліять на неудачу, а именно: можетъ быть, мною была неудачно выбрана толщина проволоки мѣдной сѣтки).

Изъ многихъ опытовъ привожу результаты 3:

Опыты съ CO

1	2	3
Продолжительность опыта	$12'5''=12,08'$	$17'43''=17,7'$
	$18'41'/_2''=18,7'$	
Исходящихъ газовъ	10,875 л.	18,675 л.
Газовый анализъ:		
CO^2	26,03%	26,27%
O^2	0,34 „	0,68 „
CO	21,53 „	32,18 „
N	52,1 „	40,87 „
	100 „	100 „
N² въ исходящ. газахъ	5,666 л.	7,633
Пропущено изъ газометра воздуха	7,172 „	9,666
Въ томъ числѣ кислорода	1,506 „	2,033
Осталось непрореагировавшаго кислорода	0,037 „	0,13
Прореагировало „	1,469 „	1,9
Окислилось CO „	2,938 „	3,8
Непрореагировавшей CO	2,341 „	6,01
Пропущено изъ газометра окиси углерода	5,279 „	9,81
Всего окиси углерода и воздуха	12,451 „	20,26
Среднее количество газовой смѣси, проходящей чрезъ контактъ:	$\frac{12,451+10,875}{2}=11,663$	$\frac{20,26+18,675}{2}=19,4625$
$r=\frac{\text{начальн. колич.}}{\text{среднее колич.}}=\frac{21,842}{20,796}=1,051$	$r=1,067$	$r=1,04$
Начальная концентрація CO:		
$C=0,522$	$C=0,424$	$C=0,4845$
Начальная концентрація O^2:		
$C_1=0,1002$	$C_1=0,1209$	$C_1=0,108$
Средняя скорость	$V=0,965$	$V=1,099$
$V=1,11$		
$\frac{C^2C_1}{V^2}=\frac{0,027303}{1,2321}=0,022$	$\frac{C^2C_1}{V^2}=\frac{0,01974}{0,931225}=0,0211$	$\frac{C^2C_1}{V^2}=\frac{0,02612}{1,209}=0,021$
$V^3=1,367631$; $\frac{CO^2}{CO}=0,3676$ (первая)	$V^3=0,89863$; $\frac{CO^2}{CO}=0,556$ (II.)	$V^3=1,3287$; $\frac{CO^2}{CO}=0,3873$ (II.)

§ 77. Общія положенія о контактныхъ реакціяхъ окисленія, сопровождающихся самонакаливаніемъ (самонагрѣваніемъ) контактнаго слоя.

Всѣ контактныя окислительныя реакціи съ вышеуказаннымъ признакомъ я раздѣляю на два класса:

I. Реакціи обратимыя.

II. Реакціи необратимыя въ условіяхъ опыта.

Къ I классу принадлежатъ:

$$2H^2 + O^2 \rightleftarrows 2H^2O$$

$$2SO^2 + O^2 \rightleftarrows 2SO^3$$

$$4\,HCl + 2O^2 \rightleftarrows 2H^2O + 2Cl^2.$$

Къ II классу:

$$2CO + O^2 = 2CO^2$$

$$4NH^3 + 3O^2 = 2N^2 + 6H^2O.$$

Окисленіе спиртовъ: CH^3OH, C^2H^5OH и т. д.

I. Изъ реакцій I класса съ точки зрѣнія самодѣйствующаго процесса мною изучено было окисленіе водорода; двухъ же послѣднихъ реакцій я пока не изучалъ. На основаніи однихъ только термохимическихъ данныхъ судить нельзя, будутъ ли онѣ протекать съ выдѣленіемъ такого количества тепла, чтобы процессъ поддерживался безъ подогрѣванія извнѣ, или не будутъ, такъ какъ въ данномъ вопросѣ большую роль играетъ теплоемкость контактной массы, ея распредѣленіе и т. д. (см. 307—309 стр. этой книги). Окисленіе SO^2 кислородомъ воздуха протекаетъ съ самонагрѣваніемъ платинированнаго азбеста,—это мнѣ извѣстно.

Скорость, съ какою поступаетъ на нагрѣтый слой контакта смѣсь H^2 и O^2, не играетъ существенной роли; какъ обратимый процессъ окисленіе ограничено предѣломъ. Константа обратимаго процесса при температурѣ краснаго каленія и различныхъ скоростяхъ равняется въ среднемъ 0,55. Наблюдаемая одна и та же степень раскаливаемости мѣдной и платиновой сѣтки (красное каленіе на протяженіи 2—3 сант.), а также константа =0,55 служатъ указаніемъ, что реакція протекаетъ приблизительно при одной и той же температурѣ (независимо отъ скорости прохожденія газовой смѣси чрезъ контактъ). При такихъ условіяхъ между константой 0,55 и константами исходящихъ газовъ должно существовать нѣкоторое соотношеніе: а такъ какъ знаменатели, при выводѣ константъ, выражались однимъ и тѣмъ же числомъ (квадратомъ концентраціи водяныхъ паровъ), то вышеупомянутое соотношеніе сводится къ соотношенію между начальными и конечными концентраціями H^2 и O^2.

Меня всегда удивляло обстоятельство такого рода: во время контактнаго процесса раскаливаемость мѣдной или платиновой сѣтки ограничивалась слоемъ въ 2—3 сант.; остальная же часть той же мѣдной или плат. сѣтки оставалась темной, нераскаленной; температура этой части, а равно температура исходящихъ газовъ по моимъ наблюденіямъ не такъ уже велика, какъ температура раскаленнаго слоя (на 309 стр. этой книги я касался этого по другому вопросу). Отчего это зависитъ? Почему исходящіе газы, какъ только выйдутъ изъ раскаленной части контакта, имѣютъ уже значительно пониженную температуру сравнительно съ раскаленной его частью? Явленіе носитъ такой характеръ: какъ будто газы оставляютъ большую часть своей теплоты въ томъ слоѣ, гдѣ разыгрывается главный процессъ, и потому, по выходѣ изъ этого слоя, имѣютъ уже пониженную температуру. Это же равносильно тому, что газы, при своемъ прохожденіи чрезъ раскаленный слой, имѣютъ большую скорость, чѣмъ за этимъ слоемъ. А такъ какъ давленіе на протяженіи 2—2,5 сант. измѣняется очень незначительно, и безъ большой натяжки можно допустить, что оно постоянно, то явленіе сводится къ тому, что въ раскаленномъ слоѣ газы занимаютъ большій объемъ V, чѣмъ за нимъ; т. е. по выходѣ изъ раскаленной части V^m измѣняется въ V. Въ виду этого, я выразилъ связь между начальными и конечными концентраціями H^2 и O^2 слѣдующимъ соотношеніемъ:

$$\left[\frac{C^2 C_1}{r^2}\right]^{V^m} = \left[K^2 K_1\right]^{V}.$$

(Обозначенія C, C_1, r, K и K_1 см. таблицу опытовъ).

Отсюда $V^m \log \frac{C^2 C_1}{r^2} = V \log K^2 . K_1$.

Вставляя числовыя величины $\frac{C^2 . C_1}{r^2}$ и $K^2 . K_1$, для первыхъ четырехъ опытовъ я получилъ частныя $\frac{V^m}{V}$, равныя: 6; 6,87; 5,87;

БІБЛІОТЕКА Харьковскаго Медичн. Института

6, 8. Итакъ скорость газовъ, при переходѣ изъ раскаленной части контакта въ нераскаленную, измѣняется въ 6; 6,8; 5,8; 6,8 разъ. Потери же скорости газовыхъ частицъ сопряжена съ выдѣленіемъ теплоты, которая остается въ раскаленномъ слоѣ. Выразимъ разницу температуръ въ градусахъ термометра, пользуясь равенствомъ:

$$V = V^m\left[1-\frac{t^0}{273^0}\right] \quad \text{или} \quad \frac{V^m}{V}=\frac{273^0}{273^0-t^0}$$

Тогда получимъ для четырехъ опытовъ слѣдующія температуры:

1. При $\frac{V^m}{V}=6$, $t^0=227^0$
2. „ „ $=6{,}87$, $t^0=233^0$
3. „ „ $=5{,}87$, $t^0=226^0$
4. „ „ $=6{,}8$, $t^0=230^0$

Среднее пониженіе $=230^0$. И на самомъ дѣлѣ, если слой контакта $=8$—12 сант., разница между раскаленной частью его и нераскаленной приблизительно равняется 230^0. Столь поразительное совпаденіе указываетъ на правильность нашего допущенія, что между начальными и конечными концентраціями H^2 и O^2 — имѣетъ мѣсто соотношеніе:

$$\left[\frac{C^2.C_1}{r^2}\right]^{\frac{V^m}{V}}=K^2.K_1.$$

Величины m, вычисленныя мною для 4 опытовъ при условіи, что V равняется всему объему прошедшихъ чрезъ контактъ газовъ и паровъ, равняются: 1,746; 1,6025; 1,542; 1,6.

Если измѣненіе скорости газовыхъ частицъ изъ V^m въ V сопровождается пониженіемъ температуры съ T_1 до T_2 (на 230^0), то обратно въ раскаленномъ контактѣ для предварительнаго перехода отъ V до V^m должно тратиться столько же теплоты, сколько ея потомъ должно выдѣлиться; въ результатѣ эта часть работы сводится къ О, и весь процессъ въ раскаленной части контакта представляется послѣдовательнымъ расширеніемъ и сокращеніемъ объема. Такимъ образомъ въ дѣйствующемъ слоѣ контакта выдѣлившаяся при реакціи теплота тратится только для прогрѣванія смѣси газовъ и паровъ до температуры T_2 + для поддержанія постоянной температуры T_1. Отсюда оки-

слительный процессъ въ раскаленной части контакта въ термодинамическомъ отношеніи можно выразить уравненіемъ:

$A = Q^0 - \sigma' . T_2 \ln T_2 - \sigma'' T_2 — \text{Const. } T_1$, гдѣ $T_1 = T_2 + 230^0$ для случая H^2.

(Обозначенія см. Haber: Thermodynamik technischer Gasreaktionen).

Если же мы часть трубки, начиная съ того мѣста, гдѣ оканчивается раскаленный слой контакта, заключимъ въ оболочку съ температурой T_2, то за раскаленной частью мы уже тогда имѣемъ изотермическій процессъ, и совокупность всѣхъ реакцій можетъ быть выражена термодин. уравненіемъ:

$A = Q^0 - \sigma . T_2 \ln T_2 - \sigma'' . T_2 — \text{const. } T_1 — RT_2 \Sigma \nu \ln p' + \text{const. } T_2$.

Это общее уравненіе должно обнимать всѣ окислительныя реакціи обратимыя, поставленныя въ изотермическія условія, напр. окисленіе SO^2, HCl и т. д. На const. T_1, связанную съ самонагрѣваніемъ контактнаго вещества, въ опытахъ и вычисленіяхъ прежнихъ изслѣдователей не было обращаемо надлежащее вниманіе, и температура контактной массы принималась на всемъ ея протяженіи одинаковой, между тѣмъ какъ мои изслѣдованія освѣщаютъ вопросъ съ совершенно новой точки зрѣнія: въ томъ слоѣ, гдѣ разыгрывается процессъ, температура неравна температурѣ остальной части газовой смѣси.

II. Изъ реакцій второго класса наиболѣе простыя были предметомъ моего изученія.

Я раздѣляю ихъ на два подкласса. Къ первому—принадлежатъ реакціи, протекающія съ избыткомъ окисляемаго тѣла, напр.:

$$2CO + O^2 = 2CO^2$$
$$2CH^3(OH) + O^2 = 2CH^2O + 2H^2O$$
$$4NH^3 + 3O^2 = 2N^2 + 6H^2O$$
$$2C^2H^6O + O^2 = C^2H^4O + 2H^2O$$

(норм. пропиловый спиртъ). пропіоновый альдегидъ.

Ко второму подклассу—реакціи, требующія для протеканія съ самонакаливаніемъ избытка воздуха, напр.: окисленіе этиловаго, изобутиловаго и изоамиловыхъ спиртовъ.

Для всѣхъ реакцій II класса, кромѣ концентраціи. имѣетъ значеніе скорость поступленія смѣси окисляемаго тѣла и воздуха на нагрѣтый контактный слой. Безъ опредѣленной скорости самонакаливаніе не наступаетъ. Такъ напр. для CO начальная скорость въ случаѣ платиноваго контакта около 1 л. въ минуту; для CH^4O—около 2,5 л. воздуха въ 1 м., для NH^3—1,6 (—1,7) л. воздуха въ 1 м.

Для перваго подкласса реакцій, между концентраціями окисляемаго тѣла и кислорода воздуха и средней скоростью прохожденія газовой смѣси чрезъ контактъ наблюдается зависимость, выражаемая закономъ:

$$\frac{C_1^m C_1^n}{V^2} = \text{Const.}$$

Напр. для CO, CH^3OH, C^2H^5OH: $\frac{C_1^2 C_1}{V^2}$; для NH^3: $\frac{C^4 C_1^3}{V^2}$

(Здѣсь C — начальная объемная концентрація окисляемаго тѣла
C_1 — " " " кислорода
V — средняя скорость газовой смѣси).

Въ случаѣ CO const : 0,022—0,021.
" CH^3OH " : 0,00103.
" C^2H^5OH " : 0,000103.

Количества окисленнаго тѣла, выраженныя въ частяхъ первоначальнаго, приблизительно обратно-пропорціональны кубамъ среднихъ скоростей; напр. для CO:

$$\frac{CO^2}{CO}(I) : \frac{CO^2}{CO}(II) : \frac{CO^2}{CO}(III) = \frac{1}{V_1^3} : \frac{1}{V_2^3} : \frac{1}{V_3^3}$$

Отсюда выводъ: при одинъхъ и тѣхъ же концентраціяхъ нельзя увеличивать скорость прохожденія газовой смѣси безъ ущерба для реакціи. Увеличивая концентрацію кислорода и одновременно усиливая скорость, можно направить реакцію въ желательную сторону, если только главная реакція не сопровождается побочными (при окисленіи CH^4O).

Между начальными и конечными концентраціями окисляемаго тѣла (CO) и кислорода наблюдается такая зависимость:

$$\left[\frac{C^2 C_1}{r^2}\right]^{\frac{X}{Y}} = (K^2 K_1)$$

Здѣсь $r = \frac{\text{начальн. скорости}}{\text{средн. скорость}}$

Вставляя числовыя величины концентрацій и r, получаемъ для 3 опытовъ:

I) $X \log \frac{0,027303}{1,052^2} = Y \log 0,3471^2.\ 0,004327$

$$\frac{X}{Y} = \frac{3,28291}{1,60622} = 2,04$$

II) $X \log \frac{0,01974}{1,067^2} = Y \log 0,000127$

$$\frac{X}{Y} = \frac{3,89358}{1,76097} = \frac{2,21}{1}$$

III) $X \log \frac{0,02612}{1,042^2} = Y \log 0,3088^2.\ 0,00667$

$$\frac{X}{Y} = \frac{3,19651}{1,51709} = 2,1$$

Если мы сравнимъ температуру раскаленной части контакта (для CO) съ температурой темной части того же контакта (слой контакта= 8 сант.), то между ихъ абсолютными температурами наблюдается приблизительно слѣдующее соотношеніе:

$\frac{T_1 \text{ (раск.)}}{T_2 \text{ (темп.)}} = 2$ (приблиз.).

Отсюда такой выводъ:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{X}{Y}$$

для I : $\frac{T_1}{T_2} = 2,04$; II : $\frac{T_1}{T_2} = 2,21$; III : $\frac{T_1}{T_2} = 2,1$.

Слѣдовательно между начальными и конечными концентраціями CO и O имѣется такая зависимость:

$$\left[\frac{C^2 C_1}{r^2}\right]^{\frac{T_1}{T_2}} = (K^2 K_1)$$

Такъ какъ $C^2.C_1 = 0,022\ V^2$, то, вставивъ эту величину въ предъидущее равенство, имѣемъ:

$$\left[\frac{0,022\ V^2}{r^2}\right]^{\frac{T_1}{T_2}} = (K^2 K_1)$$

или $K^2 K_1 = \left[0,022 \left(\frac{V}{r}\right)^2\right]^{\frac{T_1}{T_2}}$

Но $\frac{V}{r}$ есть конечная скорость (V_x) исходящихъ газовъ; отсюда:

$$K^2 K_1 = \left[0,022\ V_x^2\right]^{\frac{T_1}{T_2}}$$

Раздѣливъ $C^2 C_1$ на $K^2 K_1$, получимъ:

$$\frac{C^2 C_1}{K^2 K_1} = \frac{0,022\ V^2}{(0,022\ V_x^2)^{\frac{T_1}{T}}}$$

Измѣняя формулу въ иномъ отношеніи, находимъ:

$$\frac{C^2C_1 - K^2K_1}{C^2C_1} = 1 - \frac{0{,}022^{\frac{T_1}{T_2}-1}\,V^2\left[\frac{T_1}{T_2}-1\right]}{r^2\frac{T_1}{T_2}}$$

Заключеніе: *тѣмъ больше прореагируетъ веществъ* (*CO и O*), *чѣмъ больше* r, *чѣмъ меньше* V *и чѣмъ больше* $\frac{T_1}{T_2}$

Когда мы отъ окиси углерода обратимся къ метиловому и пропиловому спиртамъ, то здѣсь мы имѣемъ дѣло съ болѣе сложнымъ процессомъ, состоящимъ изъ:

а) первоначальнаго окисленія,

б) распаденія,

в) окисленія продуктовъ распаденія.

Первоначальное окисленіе происходитъ по тѣмъ же законамъ, что́ и окисленіе CO, т. е.

$$\frac{C^2C_1}{V^2} = \text{const.}$$

Количества окисленнаго спирта, выраженныя въ частяхъ первоначальнаго продукта, относятся какъ $\frac{1}{V_1^3} : \frac{1}{V_2^3} : \frac{1}{V_3^3}$ и т. д.

При благопріятныхъ условіяхъ окисленію подвергается около 71—72% CH^4O и больше 50% C^3H^8O.

Контактное пирогенетическое окисленіе NH^3 (въ случаѣ мѣднаго контакта), хотя и сопровождается побочнымъ окисленіемъ азота въ его окислы, но количество послѣднихъ очень незначительно, такъ что вообще можно признать, что реакція окисленія NH^3 протекаетъ согласно равенства:

$$4NH^3 + 3O^2 = 2N^2 + 6H^2O.$$

Но при температурѣ раскаленнаго мѣднаго слоя водяные пары могутъ диссоціировать, и тогда устанавливается нѣкоторое равновѣсіе $2H^2O \rightleftarrows 2H^2 + O^2$; въ результатѣ чего въ исходящихъ газахъ можетъ содержаться водородъ (предварит. работа въ Ж. Р. Х. О. вып. 4, 1908).

Если мы перейдемъ ко 2 подклассу необратимыхъ пирогенетическихъ реакцій окисленія, сопровождающихся самонакаливаніемъ, то оказывается: онѣ протекаютъ при избыткѣ воздуха сравнительно съ теоретически требуемымъ количествомъ его. Это явленіе объясняется

тѣмъ, что кромѣ окисленія спирта въ алдегидъ происходитъ частичный его распадъ на воду и непредѣльный углеводородъ. Такимъ образомъ экзотермическій процессъ окисленія въ значительной степени дополняется параллельно идущимъ экзотермическимъ также процессомъ распаденія, а для поддержанія окисленія непредѣльныхъ углеводородовъ необходимъ избытокъ воздуха, напр.

$$C^2H^4 + O^2 = 2CH^2O.$$

Наблюденія другихъ изслѣдователей (напр. В. Н. Ипатьева) и термохимическія данныя только подтверждаютъ мои объясненія этого явленія.

Константы для этиловаго, изобутиловаго и изоамиловыхъ спиртовъ варируютъ въ зависимости отъ избытка воздуха см. I дополненіе § 78.

Большой интересъ представляетъ контактное пирогенетическое окисленіе углеводородовъ; работать надъ этимъ вопросомъ я началъ въ послѣднее время (Ж. Р. Х. О. 1908, вып. 4); продукты окисленія петролейнаго эфира (американскаго происхожденія) должны имѣть большое техническое значеніе для синтеза капроновой и гептиловой кислотъ, а также ихъ глицеридовъ. (Мои работы пока еще не опубликованы).

§ 78. I дополненіе о контактномъ окисленіи этиловаго, пропиловаго, изобутиловаго и амиловыхъ спиртовъ (броженія).

Въ 3 статьяхъ, помѣщенныхъ въ Ж. Р. Х. О. за 1906 г. (вып. 6, 7 и 8), я взялъ на себя трудъ выяснить вопросъ о контактномъ окисленіи метиловаго спирта въ формалдегидъ съ теоретической стороны и предложилъ для практическаго осуществленія такого превращенія аппаратъ особой трубчатой системы, въ основу устройства котораго было положено мною теоретическое изученіе вопроса.

Методъ, которымъ я пользовался для превращенія метиловаго спирта въ формалдегидъ, я распространилъ и на нѣкоторые другіе спирты: этиловый, пропиловый, изобутиловый и амиловые (броженія) спирты (т. к. 129°—132°). Чрезъ изслѣдуемый спиртъ, подогрѣтый или на водяной банѣ, или на банѣ съ растворомъ поваренной соли, или въ масляной банѣ (для изобутиловаго и амиловыхъ спиртовъ), пропускался воздухъ, подаваемый воздуходувкой съ извѣстной, отсчитываемой при помощи газовыхъ часовъ, скоростью. Воздухъ, передъ вступленіемъ въ спиртъ, предварительно просушивался пропусканіемъ чрезъ концентрированную сѣрную кислоту, хлористый кальцій и ѣдкое

кали въ кускахъ. Затѣмъ воздухъ, пропитанный парами спирта, пройдя дефлегматоръ, поступалъ въ стеклянную трубку, какая употребляется для органическаго анализа, и въ ней проходилъ чрезъ нагрѣтый мѣдный контактный слой (15—16 сант. свѣжевосстановленной мѣдной сѣтки, помѣщенной въ трехъ колбаскахъ). Для лучшаго наблюденія за самораскаливаніемъ контактнаго слоя, величиною и степенью его раскаливанія, и стеклянную трубку помѣщалъ въ печи для органическаго анализа. Предъ началомъ реакціи та часть трубки въ печи, которая заключала сѣтчатый мѣдный контактъ, прогрѣвалась 2—3 бунзеновскими горѣлками. Прежде всего мною было обращено вниманіе на тѣ условія, при которыхъ процессъ окисленія протекаетъ съ самораскаливаніемъ контакта; были найдены предѣлы для концентраціи спирта и скорости подаваемаго воздуха, за которые нельзя заходить; иначе самораскаливаніе уже не можетъ проявляться. Далѣе, пользуясь аналитическими данными, я попытался опредѣлить ту закономѣрность, для которой я нашелъ выраженіе (зависимость отъ концентраціи спирта и кислорода воздуха и скорости прохожденія смѣси паровъ спирта, воздуха и продуктовъ реакціи въ трубкѣ чрезъ контактъ):

$$\frac{C^2 . C_1}{V^2} = \text{пост. величинѣ}\ ^1).$$

Для наглядности я привожу въ концѣ этого сообщенія нѣсколько таблицъ своихъ опытовъ, выбравъ изъ нихъ наиболѣе типичные.

Пользуясь аналитическими данными, которыя приведены въ каждой таблицѣ, я вычислялъ для каждаго спирта величину $\frac{C^2 . C_1}{V^2}$. Оказывается, что числовыя выраженія послѣдней формулы для этиловаго, изобутиловаго и амиловыхъ спиртовъ не одинаковы съ константами, найденными мною для метиловаго и пропиловаго спиртовъ; для послѣдняго спирта величина эта оказалась почти одинаковой съ константой, найденною для $CH^3(OH)$, а именно: 0,00107.

Для этиловаго спирта = 0,0003—0,00024
„ изобутиловаго „ = 0,0004—0,00045
„ амиловыхъ „ = 0,0005—0,00048

Кромѣ газовъ CO^2 и CO, продуктами окисленія являются соотвѣтственные альдегиды (по преимуществу), которые собирались въ водяныхъ конденсаторахъ. Начиная съ пропиловаго спирта, получалось также нѣкоторое масло, собирающееся поверхъ водянаго слоя въ первыхъ 2—3 конденсаторахъ. Масло отличалось летучестью, рѣзкимъ запахомъ, раздражающимъ слизистыя оболочки носа и горла и вызывающимъ кашель. Кислотъ, какъ продуктовъ окисленія, мною констатировано было ничтожное количество, такъ что принимать во вниманіе ихъ не было необходимости. Итакъ мѣдный сѣтчатый контактъ работаетъ главнымъ образомъ на окисленіе въ альдегидъ. Въ газообразныхъ продуктахъ, кромѣ CO^2 и CO, мною найдены углеводороды предѣльные и непредѣльные; послѣдніе хорошо поглощаются концентрированною сѣрною кислотою; изъ растворовъ въ послѣдней, при разбавленіи водою, выдѣляются черныя смолистыя вещества. Выходы альдегидовъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ простирались до 66% (для этиловаго спирта) отъ первоначальнаго продукта. Масло, собирающееся надъ водою въ первыхъ конденсаторахъ, содержитъ (какъ оказалось при фракціонировкѣ) непрореагировавшіе спирты и затѣмъ альдегиды; кромѣ того, въ маслѣ мною констатированы еще другіе продукты окисленія (въ очень маломъ количествѣ кетоны: для пропиловаго и изобутиловаго спирта—ацетонъ, а для амиловыхъ—метилэтилкетонъ). Выходы сырого масла для пропиловаго спирта простирались до 17,5%, для изобутиловаго до 42,5%, а для амиловыхъ спиртовъ броженія до 50—52%. Выходы альдегидовъ въ водныхъ растворахъ простирались для C^3H^8O: до 50%; для $C^4H^{10}O$: до 50—52% и для $C^5H^{12}O$: до 25%. Впрочемъ эти выходы зависѣли отъ количества воды, употребляемаго для улавливанія и промыванія исходящихъ газовъ. (Во всѣхъ моихъ опытахъ количество воды, взятой для улавливанія летучихъ продуктовъ и промыванія газовъ, равнялось 1 лит.). Количество альдегидовъ, перешедшихъ въ масляный слой, для амиловаго спирта доходило до 20—23%.

Если мы вычислимъ теоретическія количества воздуха, потребныя для окисленія спиртовъ въ альдегиды, и сравнимъ ихъ съ тѣми количествами воздуха, при которыхъ окисленіе протекаетъ съ самораскаливаніемъ контакта, то усматриваемъ слѣдующую особенность: окисленіе пропиловаго съ самораскаливаніемъ контакта протекаетъ почти при теоретическомъ количествѣ воздуха, даже возможно расходовать спирта немного больше теоретическаго количества на 1 лит. пропускаемаго воздуха; окисленіе этиловаго, изобутиловаго и амиловыхъ спиртовъ протекаетъ при значительномъ избыткѣ воздуха противъ теоретическаго.

[1]) Выводъ этого выраженія см. мою 3 статью о превращеніи метиловаго спирта въ формальдегидъ и полученіи формалина (вып. 8, Ж. Р. Х. О.).

Если въ этихъ случаяхъ концентрація спирта приближается къ теоретической, то самонакаливаніе контакта не наблюдается. Чѣмъ объясняется это явленіе? Объяснить возможно только тѣмъ, что кромѣ окисленія спирта происходитъ частичный распадъ его на воду и непредѣльный углеводородъ. Если такое распаденіе у пропиловаго спирта и есть, то въ меньшей степени, чѣмъ у этиловаго, изобутиловаго и амиловыхъ. Такимъ образомъ экзотермический процессъ окисленія въ значительной степени дополняется параллельно идущимъ также экзотермическимъ процессомъ распаденія, и для поддержанія окисленія непредѣльныхъ углеводородовъ необходимо ввести избытокъ воздуха. Наблюденія прежнихъ изслѣдователей (напр. Ипатьевъ) и термохимическія данныя подтверждаютъ мои предположенія.

Обратимся теперь къ вышеприведеннымъ величинамъ констант $\left(\frac{C^2 . C_1}{V^2}\right)$. Для этиловаго спирта эта величина меньше, чѣмъ для изобутиловаго и амиловыхъ спиртовъ (броженія), для пропиловаго она приближается, если не вполнѣ совпадаетъ съ константой для метиловаго; послѣднее обстоятельство не можетъ ли служить для характеристики пирогенетической прочности спирта? Если пирогенетическую прочность метиловаго спирта выразимъ 100, то таковая для $C^3H^5(OH)$ = =30—24; для изобутиловаго спирта=40—48; для амиловаго 45—53%; для пропиловаго же=100. Это при условіи наибольшихъ концентрацій спирта, при которыхъ процессъ окисленія протекаетъ съ самонакаливаніемъ мѣднаго (или платиноваго) контакта. Величина для метиловаго спирта $\frac{C^2 . C_1}{V^2} = 0{,}00103$ [1]) выведена при условіи избытка концентраціи спирта надъ воздухомъ. Мною былъ поставленъ и такого рода опытъ: концентрація метиловаго спирта=1/2 концентраціи прежнихъ опытовъ (121, 122, 129, 120, 115), концентрація же кислорода значительно превосходила теоретическую; полученная мною величина для $\frac{C^2 . C_1}{V^2}$ оказалась меньше 0,001, а именно $0{,}00043\left(\frac{0{,}1635^2 . 0{,}21}{(4{,}04)^2} = 0{,}00043\right)$.

Сырое масло, добытое мною при окисленіи C^3H^8O, $C^4H^{10}O$ и $C^5H^{12}O$, мною было высушено надъ свѣжепрокаленной сѣрнонатріевою

[1]) 3 статья 9 вып. Ж. Р. Х. О. 1907.

солью и подвергнуто дробной перегонкѣ для раздѣленія смѣси. При этомъ мнѣ удалось раздѣлить масло на нѣсколько фракцій; низкокипящія изъ нихъ подраздѣлить на нѣсколько частей и выдѣлить соотвѣтственный для каждаго спирта альдегидъ: для пропиловаго съ т. к. 48°—50°; для изобутиловаго 61°—63°, для амиловыхъ—91°—92°. Въ первыхъ фракціяхъ мною было также обнаружено присутствіе, хотя въ видѣ незначительныхъ количествъ, кетоновъ: ацетона для C^3H^6O $C^4H^{10}O$ и метилэтилкетона для $C^5H^{10}O$. Надо замѣтить, что вслѣдствіе летучести упомянутыхъ альдегидовъ масло очень трудно поддается дробной перегонкѣ.

Переходимъ теперь къ практическимъ предположеніямъ относительно продуктовъ окисленія. Добываніе уксуснаго альдегида вполнѣ возможно при контактномъ способѣ. При окисленіи изобутиловаго и амиловыхъ спиртовъ выходы можно довести до 50%. Благодаря рѣзкому запаху и значительной летучести, эти продукты окисленія можетъ быть найдутъ примѣненіе для дезинфекціи и денатурированія винного спирта? Дальнѣйшее изученіе ихъ свойствъ съ практической стороны разрѣшитъ этотъ вопросъ.

Аппаратомъ для окисленія спиртовъ въ техникѣ можетъ вполнѣ служить предложенный мною аппаратъ трубчатой системы для полученія формальдегида.

Воздухъ, по выходѣ изъ газовыхъ часовъ, высушивался пропусканіемъ чрезъ концентриров. сѣрную кислоту, хлористый кальцій и ѣдкое кали (въ кускахъ).

Опытъ 10-й.

Контактъ 4 мѣдныхъ сѣтчатыхъ колбаски=40 гр.=15 сант.

Этиловый спиртъ.

(B) Барометрическое давленіе=763,5 мм.

(M) Манометрическое давленіе=27 мм.

(t) Температ. входящаго воздуха=15°.

Время наблюденій, для отмѣтокъ.	Температура водяной бани.	Темпер. смѣси паровъ CH^3OH и воздуха.	Скорость прохожденія 3 лит. воздуха въ м. и с.	Манометрическое давленіе.	Наблюденія: передъ началомъ опыта температура въ кожухѣ поддерживалась около 350°.	Темпер. въ кожухѣ.	Газовый анализъ.
/	°	°	//	мм.	Подогр. прекращено.	135 — 132	CO^2—5,0%
1′	71°	51°	53″	28	Раскал. контактъ до свѣтлаго каленія.		O^2—0,2%
							CO —1,8%
4	70	53	42	27	Раскал. до вишнево-краснаго каленія.		7,0%
8	—	52	37	„	Раскал. до свѣтло-краснаго каленія.		На азотъ и углеводороды приходится 93% исходящихъ газовъ; водорода не было обнаружено.
15	—	50	40	„	То-же.		
21	73	50	46	„	„		На углеводороды приходится 8,1%; на азотъ—84,9%.
23	—	51	46	„	Раскал. до вишнево-краснаго каленія.		
25	—	52	48	„	То-же.		Углеводороды состоятъ изъ метана и этилена при чемъ перваго 3,5%, а второго 4,6%.
30	—	52	48	„	„		
40	73	52	47	„	„		
45	—	52	47	„	—		По предположенію углеводороды получились отъ распада спирта и аллегида: $CH^3 \cdot CH^2(OH) = CH^2 : CH^2 + H^2O$ $CH^2.CHO = CH^4 + CO$.
50	—	52	—	„	То-же.		
55	—	52	46,5	„	„		
60	—	52	—	„	„		
65	—	52	—	„	„		
75	—	51,5	—	„	„		

Въ 75 м. пропущено было 292 лит., что по приведеніи къ 0° и 760 мм. баром. давленія=286,9 лит., въ томъ числѣ 60,25 лит. приходится на кислородъ.

Въ 1′—3,893 лит.

Расходъ 100%-наго спирта=209 гр., что составляетъ 101,77 лит. паровъ $CH^3CH^2(OH)$ по приведеніи ихъ къ 0° и 760 мм. бар. давленія. 1 лит. воздуха уноситъ 0,7157 гр. $C^2H^4(OH)$.

Выходы: въ первомъ конденсаторѣ было собрано 135 гр. сырого продукта съ содержаніемъ 55,88 гр. CH^3CHO и 2,208 гр. $CH^3.CO^2H$.

Въ водяныхъ конденсаторахъ (3) содержалось 97,68 гр. $CH^3.COH$ и 0,486 гр. $CH^3.CO^2H$.

Всего уксуснаго аллегида=133,56 гр., что послѣ перечисленія на $CH^3.CH^2(OH)$ составляетъ 66% отъ израсходованнаго спирта.

0,79.292=230,68 лит. N 84,9% исходящихъ газовъ. Отсюда исходящихъ газовъ 271,7 лит. при 15° и 790,5 мм. давленія, что по приведеніи къ 0° и 760 мм. давленія=266,1 лит.

Такъ какъ 1 м. $CO \rightarrow 1{,}5$ мол. $O^2 \rightarrow 1{,}5$ мол. вод. паровъ и 1 мол. $CO \rightarrow 1$ мол. $O^2 \rightarrow 1{,}5$ мол. вод. паровъ, согласно реакціямъ:

$$CH^3.CH^2(OH) + 3O^2 = 2CO^2 + 3H^2O$$
$$CH^3.CH^2(OH) + 2O^2 = 2CO + 3H^2O,$$

то найденныя по анализу количества газовъ соотвѣтствуютъ:

$$5\%\ CO^2 \rightarrow 7{,}5\%\ O^2 \rightarrow 7{,}5\%\ \text{водян. паровъ}$$
$$0{,}2\%\ O^2 \rightarrow 0{,}2\%\ O^2$$
$$1{,}8\%\ CO \rightarrow 1{,}8\%\ O^2 \rightarrow 2{,}7\%\ \text{водян. паровъ.}$$
$$7\% \qquad 9{,}5\% \qquad 10{,}2\%\ „\ „$$

9,5% O^2 отъ исходящихъ газовъ составляетъ 266,1.0,095=25,27 лит. кислорода, израсходованнаго на окисленіе спирта въ CO^2 и CO+остатокъ непрореагировавшаго кислорода.

10,2% отъ исходящихъ газовъ составляетъ 27,14 лит. при 0° и 760 мм. баром. давл.

При окисленіи спирта въ аллегидъ на счетъ 60,25—25,27=34,98 кислорода, должно образоваться 2×34,98=69,96 лит. водян. паровъ; 4,6% этилена отъ 266,1 лит. $\rightarrow$ 12,24 лит., что соотвѣтствуетъ такому же количеству вод. паровъ.

Итакъ, количество воздуха и паровъ спирта предъ вступленіемъ на контактъ, по приведеніи къ 0° и 760 мм. баром. давл.=286,9+101,77=388,67 лит.

Количество паровъ и газовъ, по выходѣ изъ контактнаго слоя= 266,1+101,77+69,96+27,14+12,24=477,21 лит.

Средняя скорость прохожденія въ контактѣ въ 1′ $\frac{388,67+477,2}{2.75}$=5,77 лит.

Концентрація кислорода 60,25: 388,67=0,1576.

Концентрація спирта 101,77:388,67=0,2618.

$$\frac{C^2.C^1}{V^2}=\frac{0,2618^2 0,1576}{5,772}=\frac{0,010802}{33,3}=0,000324.$$

Опытъ 9-й. B =772,8 мм.

ЭТИЛОВЫЙ СПИРТЪ. M = 32,0 „

4 мѣдныя сѣтчатыя колбаски. t^0 = 18°.5 „

Время отмѣтокъ.	Температура водяной ванны.	Темп. смѣси паровъ спирта и воздуха въ дефлегматорѣ.	Число сек., въ которыя проходятъ 3 лит. воздуха.	Манометрическое давленіе.	НАБЛЮДЕНІЯ.	Газовый анализъ.
1′	73°	40°	40″	32мм.	Контактъ передъ началомъ реакціи былъ нагрѣтъ выше 300°. Когда произошло самораскаливаніе контакта, первыя двѣ мѣдныя колбаски не работали вслѣдствіе окисленія.	CO^2 — 6,0% O^2 — 0,6% CO — 2,6% 9,2% CH^4 — 3,5% 12,7%
5	73	45	35	„	Свѣтлое каленіе.	
8	73	47	40,5	„	То-же.	
9	73	48	38	„	„	N^2 — 87,3%
17	82	52	39	„	„	
30	—	53	41	„	„	
35	—	51	„	„	„	
40	82	51	„	„	„	
52	—	51	„	„	„	
60	85	51	„	„	„	
65	85	51	„	„	„	
70	86	51	„	„	„	

Опытъ продолжался 73 мин.; было пропущено 310 лит., что по приведеніи къ 0° и 760 мм. баром. давленія=308,3 лит., въ томъ числѣ 65,743 лит. приходится на кислородъ и 243,557 лит. на азотъ.

Въ 1′—4,24 лит.

Расходъ спирта 177 гр. (100%), что соотвѣтствуетъ 0,6063 гр. $C^2H^5(OH)$.

Выходы: въ 1-мъ воздушномъ конденсаторѣ было собрано 112 гр. продукта, съ содержаніемъ 45 гр. CH^3COH и 1,32 гр. $CH^3.CO^2H$.

Въ водяныхъ конденсаторахъ содержится 72 гр. CH^3COH и 0,72 гр. $CH^3.CO^2H$.

Итого 117,6 гр. $CH^3.COH$ и 2,04 гр. $CH^3.CO^2H$.

Для окисленія спирта въ алдегидъ понадобилось 29,95 лит. кислорода и для окисленія въ кислоту 0,75 лит. кислорода при 0° и 760 мм. баром. давленія.

0,79.308,3=243,557 лит. N^2, что составляетъ 87,3% всѣхъ исходящихъ газовъ. Отсюда исходящихъ газовъ 279 лит. при 0° и 760 мм. баром. давленія.

Газовый анализъ даетъ:

6% $CO^2 \rightarrow$ 9% $O^2 \rightarrow$ 9% водян. паровъ

0,6% $O^2 \rightarrow$ 0,6% $O^2 \rightarrow$ — „ „

2,6% $CO \rightarrow$ 2,6% $O^2 \rightarrow$ 3,9% „ „

12,2% отъ исходящихъ газовъ составляетъ 34,038 лит.

12,9% „ „ „ „ 35,991 лит.

При окисленіи спирта въ алдегидъ насчетъ кислорода 64,743—34,038=30,705 лит. должно образоваться 61,41 лит. водяныхъ паровъ.

Итакъ, количество воздуха и паровъ $C^2H^5(OH)$ предъ вступленіемъ въ контактный слой (по приведеніи къ 0° и 760 мм. барометр. давленія)=308,3+91,5+299,8 лит.

Количество паровъ и газовъ, по выходѣ изъ контактнаго слоя: 279+91,5+61,41+35,99=467,9 лит.

Средняя скорость прохожденія въ контактномъ слоѣ: $\frac{399,8+467,9}{2\times73}$=5,94

Концентрація (C) паровъ спирта=0,2288.

Концентрація (C^1) кислорода=0,1619.

$$\frac{C^2.C^1}{V^2}=\frac{0,2288^2.0,1619}{(5,9)^2}=\frac{0,008472}{34,81}=0,00024$$

Итакъ $\frac{C^2.C^1}{V^2}$=0,00024.

Въ опытѣ 8, данныхъ котораго я не привожу здѣсь,

$$\frac{C^2.C^1}{V^2}=\frac{0,2595^2.0,1554}{5,8^2}=\frac{0,0105}{33,6}=0,0003$$

Наконецъ, привожу условія 11 опыта съ этиловымъ спиртомъ. Условія эти заслуживаютъ вниманія, какъ предѣлъ наивысшей концентраціи спиртовыхъ паровъ и наименьшей скорости пропускаемаго воздуха, ниже которой нельзя спускаться, чтобы не прекратилось самораскаливаніе контактнаго слоя.

Время отсѣтокъ.	Температура колбы съ эфиромъ.	Температура смѣси паровъ спирта и воздуха.	Скорость прохожденія 5 л. въ число сек.	Манометрическое давленіе.	НАБЛЮДЕНІЯ:	Газовый анализъ.
—	76°	46°	—	—	Контактъ раскалился.	CO^2 — 2,5%
					Подогрѣваніе было прекращено.	O^2 — 0,2%
						CO — 1,7%
2′	76,5	49,5	55″	57мм.	То-же.	
4	76	51	54	„	Темнокрасное каленіе слоя на протяженіи 5 сант.	4,4%
8	76	51	53	„	То-же.	Этил. 1,25%
15	—	51	53	„	Едва замѣтное темнокрасное каленіе (требуется подогрѣваніе).	Метана 1,00%
						Азота 93,35%
17	—	51	56	„	То-же.	
27	77	51	41	„	Темнокрасное каленіе.	
40	„	51	55	„	Темнокрасное каленіе съ подогрѣваніемъ.	
45	„	52	55	„	То-же.	
48	„	53	48	„	„	
50	„	54	48	„	Даже при подогрѣваніи 1 бунзеновской горѣлкой происход. лишь едва замѣтное раскаливаніе.	
59,5	„	53	48	„		

Опытъ продолжался 59,5 м.

Пропущено было 226 лит. воздуха.

Въ 1 мин. 3,77 лит.

Расходъ: 150 гр. $C^2H^5(OH)$, что въ видѣ паровъ занимаетъ 73,04 лит. при 0° и 760 мм. бар. давл.

1 лит. воздуха уноситъ 0,6637 гр. $C^2H^5(OH)$.

12-й опытъ

B = 757 мм.
M = 21 „
t^0 = 15°,5

ПРОПИЛОВЫЙ СПИРТЪ.

Контактный слой такой же, что и въ оп. 10. Передъ началомъ контактный слой былъ нагрѣтъ выше 400°.

Время отсѣтокъ.	t^0—олеи. ванны.	t^0—смѣси паровъ спирта и воздуха.	Скорость прохожденія 5 л. воздуха въ мин. и секунд.	Манометрическое давленіе.	Наблюденія.	Газовый анализъ.
2′	89°	44°	62″		Подогрѣваніе прекращено было, когда	CO^2 — 3,6%
8	88	54	64″		контактъ раскалился	O^2 — 076 „
					до темнокрасного каленія.	CO — 1,4 „
12	86	53	60″		То-же.	5,4%
15	90	55	56″		То-же на протяженіи	Углеводородовъ —11,75%
20	—	55	1′16″	21мм.	5 сант.	азота—82,85 „
25	—	54	1′15″		Едва замѣтное темнокрасное каленіе.	
31	95	57	1′15″			
32	99	60	1′16″		Для поддержанія темнокраснаго каленія	
35	„ „	61	—		потребовалось подогрѣваніе.	
37	„ „	62	—		То-же.	
41	„ „	64	1′24″		То-же.	
50	„ „	64	1′30″		То-же.	
55	„ „	60	—		То-же.	
60	„ „	62	—		То-же.	

Въ 60 мин. было пропущено 139 лит., что по приведеніи къ 0° и 760 мм. баром. давленіи=134,5 лит., въ томъ числѣ 28,25 лит. кислорода и 106,25 лит. азота.

Въ 1 м.—2,3166 лит.

Расходъ спирта 162 гр (100%), что соотвѣтствуетъ 60,48 лит. его паровъ при 0° и 760 мм. баром. давленія.

1 лит. воздуха уноситъ 1,165 гр. $C^3H^7(OH)$.

$$\frac{C^3.C^1}{V^2} = \frac{0,3101^2.0,1449}{(3,52)^2} = \frac{0,013273}{(3,52)^2} = 0,00107.$$

13-й опытъ

$B = 750$ мм.
$M = 32$ „
$t^0 = 19^0{,}25$

ИЗОБУТИЛОВЫЙ СПИРТЪ

Контактъ тотъ же, что и въ опытѣ 10. Передъ началомъ контактъ былъ нагрѣтъ выше 400°.

Время наблюдений.	t^0 масляной ванны.	t^0 смѣси паровъ спирта и воздуха въ дефлегматорѣ.	Скорость прохожд. 3 л. воздуха въ мин. и секунд.	Монометрич. давленіе.	Наблюденія.	Газовый анализъ.
3′	—	50°	40″	36 мм.	Когда контактъ раскалился, было прекращено подогрѣваніе.	CO^2—3,6%, O^2 —1,4 „ CO—1 „ углеводородовъ —2,43% азота-91,57%
5	94°	57	44	—	Свѣтлое каленіе.	
8	94	59	47		Свѣтлое каленіе.	
10	—	59	49	36 мм.		
15						
25	100	62			Темнокрасное каленіе.	
35	100	65	48	29 мм.	Темнокрасное (7 сант.).	
38	103	67—68	50			
41	—	70	41	—	Чуть-чуть замѣтное темнокрасное каленіе.	
45	104	72	36			
50	—	71	36	29 мм.	То-же.	
52	—	74	46	—	То-же.	
54	—	72				
56	—	72	47	—	То-же.	
57	—	70				
58	—	69				

Въ 60′ пропущено 230 лит. Въ 1′—3,433 лит. воздуха.

Расходъ спирта 270 гр.

1 лит. воздуха уноситъ 1,174 гр.

$$\frac{C^2.C^1}{V^2} = \frac{0{,}0729.0{,}1533}{29{,}16} = \frac{0{,}0118}{29{,}16} = 0{,}000404.$$

19-й опытъ

$B = 762{,}4$ мм.
$M = 34$ „
$t^0 = 16$—18^0.

АМИЛОВЫЙ СПИРТЪ ВРОЖЕНІЯ.

Контактъ тотъ-же, что и въ 10 оп. Раскаленъ онъ въ органич. печи 2—3 бунзен. горѣлками выше 400°.

Время наблюденій и огмѣтокъ.	t^0—масляной ванны.	t^0—смѣси паровъ спирта и воздуха въ дефлегматорѣ.	Скорость прохожд. 3 л. воздуха въ мин. и секунд.	Монометрич. давленіе.	Наблюденія.	Газовый анализъ.
10′	136°	72°	44″		Когда контактъ раскалился, было прекращено подогрѣваніе.	CO^2 — 7% O^2 — 2 „ CO — 1,4 „ углеводородовъ — 4,2% азота —85,4%
15	—	68	1′		Контактъ раскал.	
20	—	70	1′7″			
25	—	78	54″		Темнокрасное кал.	
32	160	84	42,5″		Темнокрасное каленіе (едва замѣтное) на 10 сант.	
35	—	82	43″			
40	—	87	30″			
45	—	78	46″			
50	—	74	47″			
55	—	74	55″			
62	—	74	1′		Свѣтлое каленіе.	

въ среднемъ 3/4 мм.

Опытъ продолжался 62′. Пропущено воздуха 205 лит. Въ 1′—3,306 лит.

Расходъ амилового спирта 252 гр.

$$\frac{C^2.C^1}{V^2} = \frac{0{,}2409^2.0{,}1595}{4{,}55^2} = \frac{0{,}0092512}{20{,}7} = 0{,}00447$$

Въ опытѣ 20 съ тѣмъ же амиловымъ спиртомъ.

$$\frac{C^2.C^1}{V^2} = \frac{0{,}1858^2.0{,}179}{3{,}461^2} = 0{,}000529.$$

II. Дополненіе.

§ 79. Въ февралѣ с. г., вскорѣ за появленіемъ 3 моей статьи: „О превращеніи метилового спирта въ формальдегидъ и полученіе формалина“ на стр. Ж. Р. Х. О., германская фирма Ф. Мейеръ (Ганноверъ—Гайнгольцъ) обратилась ко мнѣ съ просьбой указать, въ какомъ жур-

налѣ и въ какихъ номерахъ я опубликовалъ свои статьи о добываніи формалина, такъ какъ Ф. Мейеръ, прочитавъ въ Ch. Zeit. № 13, 1908 I. о появленіи моей работы, заинтересовался ей. Въ отвѣтъ на это письмо, указавъ точно вып. Ж. Р. Х. О., въ которыхъ были напечатаны мои статьи, я не преминулъ упомянуть, что мною уже начато печатаніе книги о формалдегидѣ, въ составъ которой войдутъ мои работы по интересующему Ф. Мейера вопросу, и когда книга выйдетъ изъ печати, я постараюсь ему переслать ея экземпляръ для ознакомленія. Узнавъ изъ моего письма о печатаніи книги, фирма обратилась тогда ко мнѣ съ просьбой (письмо отъ 29 февраля), чтобы я въ своемъ печатномъ трудѣ упомянулъ о ней, какъ строительной фирмѣ, занимающейся уже около 10 лѣтъ добываніемъ формалдегида въ большомъ размѣрѣ, и что главное количество формалдегида, находящагося въ настоящее время въ продажѣ, получается на аппаратахъ системы Ф. Мейера. Въ виду того, что даже иностранная литература по техническимъ способамъ добыванія формалдегида очень скудна (см. 1 часть моей книги), не говоря уже о нашей, я съ большимъ удовольствіемъ отозвался на пожеланіе Ф. Мейера, поставивъ условія, чтобы фирма прислала краткое описаніе выработанной ею системы аппаратовъ, чертежъ и клише къ нему. Фирма на мои условія согласилась и 8 апр. с./г. выслала мнѣ схематическій чертежъ аппаратовъ своей системы и описаніе хода работы на нихъ. Клише же я заказалъ самъ. Въ ниже слѣдующихъ строкахъ я привожу описаніе устройства аппаратовъ системы Ф. Мейера (чертежъ см. въ концѣ книги):

„№ 1 представляетъ воздушный компрессоръ, насасывающій атмосферный воздухъ и сжимающій его въ резервуаръ № 2, при чемъ въ № 2 поддерживается все время постоянное давленіе. Резервуаръ № 3 содержитъ метиловый спиртъ, который поступаетъ въ карборирь— аппаратъ № 4. Въ этомъ аппаратѣ находится нагрѣвательное устройство (приспособленіе), которое нагрѣваетъ поступающій внизъ воздухъ и направляетъ его противъ стекающаго сверху въ видѣ тонкихъ струй метиловаго спирта, который также одновременно прогрѣвается. Вслѣдствіе чего получается безпрерывно воздушно-спиртовая смѣсь постояннаго состава, которая поступаетъ въ окислительныя тѣла № 5, наполненныя контактной массой. Здѣсь происходитъ окисленіе метиловаго спирта въ формалдегидъ. Выходящая изъ № 5 смѣсь формалдегиднаго пара, азота, водяного пара и паровъ излишняго метиловаго алкоголя поступаетъ въ отдѣлительный аппаратъ № 6, путемъ промыванія разла-

гается на продажный жидкій формалдегидъ (40% содержанія), который вытекаетъ изъ раздѣлителя 8, на паръ метиловаго спирта и азотъ; послѣдняя смѣсь направляется въ холодильникъ № 7. Въ немъ наибольшая часть излишняго метиловаго спирта конденсируется и отводится въ резервуаръ 12, откуда онъ снова накачивается съ помощью насоса 13 въ резервуаръ № 3. Удаляющійся изъ № 7 азотъ еще содержитъ (насыщенъ) метиловый спиртъ. Поэтому смѣсь азота и паровъ спирта поступаетъ въ промыватель № 9, и здѣсь отъ струи газа отмываются послѣдніе слѣды метиловаго спирта. Получаемый при этомъ разбавленный растворъ метиловаго спирта отводится въ безпрерывно работающій ректификаціонный аппаратъ № 10, который отдѣляетъ метиловый спиртъ отъ воднаго раствора и концентрируетъ его. Концентрированные спиртовые пары конденсируются въ холодильникѣ № 11 и опять отводятся въ резервуаръ № 3."

Не будемъ вдаваться въ разборъ устройства окислительнаго аппарата № 5 системы Ф. Мейеръ, такъ какъ деталей его устройства у насъ не имѣется; не знаемъ, въ чемъ состоитъ его контактная масса съ окислительными тѣлами, однако изъ приведеннаго мною описанія аппаратовъ его системы можно усмотрѣть, что общая постановка формалиноваго производства, столь удачно разрѣшенная фирмой—близко подходитъ къ моей (см. 4 ст. и окончательный проэктъ къ ней). Опубликовывая вмѣстѣ съ своими работами и чертежами описаніе устройства по системѣ Ф. Мейера, я не могу не высказать удовольствія по поводу того, что мой 3 лѣтній трудъ по интересующему меня вопросу съ практической стороны окончился довольно удачно, въ чемъ служитъ порукой близкое совпаденіе въ устройствѣ аппаратовъ моей системы съ системой Ф. Мейера. Въ одномъ изъ своихъ писемъ (3 апрѣля), Ф. Мейеръ по поводу моего первоначальнаго проекта (см. 3 статью) формалиноваго производства, высказалъ слишкомъ поспѣшную увѣренность, что на аппаратахъ моей системы я не въ состояніи буду добыть 160% продажнаго 40%-наго формалина, какіе выходы фирма получаетъ на аппаратахъ своей системы. Когда Ф. Мейеръ писалъ это письмо, онъ не былъ освѣдомленъ о продолженіи моихъ работъ надъ дальнѣйшимъ усовершенствованіемъ моей системы; въ результатѣ чего появилась 4 моя статья въ Ж. Р. Х. О., въ которой я далъ описаніе контактнаго запала и другихъ нововведеній въ своей системѣ, и въ заключеніе прилагаю окончательный проектъ устройства формалиноваго производства.

Въ предупрежденіе заводчиковъ, которые бы пожелали установить формалиновое производство у насъ, въ Россіи, позволяю себѣ дать имъ слѣдующій совѣтъ: добываніе формалина, при всей простотѣ и механичности дѣла, разъ принята извѣстная система (моя или Ф. Мейера), требуетъ интеллигентнаго руководителя дѣла и аналитика: какъ исходный матеріалъ—метиловый спиртъ, такъ и добываемый формалинъ, а также самый ходъ дѣла должны находиться подъ контролемъ аналитика; только интеллигентная постановка дѣла можетъ способствовать его успѣху; съ безграмотными же мастерами производство не пойдетъ.

Замѣченныя опечатки.

Страницы.	Строки. Сверху.	Строки. Снизу.	Напечатано:	Исправить:
18	2		ц.	Ц.
25	19		принципъ	принципъ
39	14		PbO^2	PbO^2.
40	5		реакціи и	реакціи
41		5	—центрированной водѣ	—центрированномъ видѣ
47	13		сначала	сначала съ
48	19		въ переходѣ съ	въ переходѣ въ
48		2	ch.	Ch.
49		3	ch.	Ch.
53	15		дгифениломъ	дифениломъ
—	16		$C^6H^4NH—N : CH^2$	$C^6H^4NH—N : CH^2$
			$C^6H^4NH—N : CH^2$	$C^6H^4NH—N : CH^2$
54	2		ди-окси-ацетонъ)	ди-окси-ацетонъ
55	21		$3C^3H^5=OC\langle{}^{O}_{H}$	$3C^2H^5—OC\langle{}^{O}_{H}$
66		13	ch.	Ch.
69		6	ограи....	органич.....
71		15	пропиноваго	пропіоноваго
71	8		тетрогон.	тетрагон....
73		10	105'	105,°
„		1	Kefer	Refer.
74	16		соленой	соляною.
81		17	до кипѣнія	до кипѣнія,
82	18		При	при
89	13—14		отсасываетъ про мываетъ	отсасываютъ промываютъ
93	5		F.....)	f.....];
„		15	$C^{21}H^{20}OH^4$	$C^{21}H^{20}O^4$
„		2	$CH\equiv$	$C^6H\equiv$
96		17	$(C^9H^9O)N.HNO^3$	$(C^9H^9O)^3N.HNO^3$
97		18	формац.	фармаціи
100		10	метилена	метилена,
108		11	конденсаціонныхъ	конденсаціонныхъ.
109	13		соляногокисл..	солянокислаго фенилгидразина.

110		11	формоксимъ	формоксимъ
111	4		производ.	производ.....
112	12		$C^6H^5SO^2Cl$	$C_6H_5SO_2Cl$
114		7	мочерая	мочевая
115			въ формулѣ: CH^2O+	C^6H^5NH——N C^6H^5 HN C HN C^6H^5
115		17	ана	ани
115		14	$EeCl^3$	$FeCl^3$
117		6		ангидр.
120		7	ангидро	алдегидо—
123	4		$R.NH.^2HCl$	$R^1NH^2.HCl$
130		5	проешствіи	прошествіи
132	14		предолж.	продолж.
133	18		о—крезолъ	О—крезолъ,
137	10		фенилледі....	фенилендi.....
143		2	$C^6H^5—CH^2—N$	$C^6H^5—O—CH^2—N$
145		19	состави.	составныя
150	4		K.CO...	R.CO.....
154		4	$CH^3—CH^2—NO$ $—C=C:CH^2$ N(OH).....	$CH^3—CH^2—NO^2$ $—C=C:CH^2$ N(OH)O.$CH^2N(C^5H^{10})$
158	8			
160		18	18 гр.	18 гр.;
161		3	конденсація	конденсаціей
162		15	никол.	никол.
"		8	$\vee$ $H.CH^3$	$\vee$ $N.CH^3$
165		2	$I\,I^2S$	H^2S
168	8		153	153°
181		22	алкоголя	алкоголя,
184	14		отработ.	обработ.
185		20	водн.	водянымъ
186		21	ауpаминомъ	аураминъ
194		18	неивысш.	наивысш.
196	16		щелочи	къ щелочи
198	11		фильтра...	въ разбавленномъ ф.
199	5		$2N^2O^3$	4 NO
200		13	шерсть	шерсть,
204		18		тогда
211		20	котелокъ	котелка
218		8	;	: о, ооооо 4 CH^2O

221	16		формалдегида,	форм....;
223		5	пасыщ.	насыщ.
225	13		принимается	принимается,
226	15		Нейберту	Нейбергу
231	9		прил.	предлож.
230	3		кисла	числа
236	4		3° ( )	3° (
247		6	$CH^2<^{C^6}_{C^6}$	$CH^2<^{C^6..}_{C^6...}$
251		8	гваяколь	гваяколъ,
255		13	зеводъ.	заводъ
256	15		вревр....	превращ.
289	3		CH^2	CH^2O
295	4		224	22,4
298		21	среднея	средняя
299		6	240,93	=240,93
368		19	$Na^2S^2O^4+6J+4H+4H^2O$	$Na^2S^2O^4+6J+4H^2O$
387	11		$CH^2<^{OH}_{OSONa}$	$CH^2<^{OH}_{OSONa}$
374		4	$Na\,S<^{O}_{OSO^2Na}$	$Na\,S<^{O}_{OSO^2Na}$
388		2	$HS<^{O}_{OHa}$	$HS<^{O}_{ONa}$
405	8		$\frac{T^1\ (\text{раск.})}{T^2\ (\text{темп.})}=2$ (прпб.)	$\frac{T^1\ (\text{раск.})}{T^2\ (\text{темп.})}=2$ (приблиз.)
407		16	 1906	1907
410		1	9 вып.	8 вып.

СОДЕРЖАНІЕ.

Стр.	§§	
		Часть I-я.
3—4		Предисловіе
7	1	Добываніе формальдегида.
12	2	Опыты Трилла надъ окисленіемъ метиловаго спирта въ формальдегидъ.
18		Критическ. замѣтка автора относительно этихъ опытовъ.
21	3	Техническіе способы добыванія.
27	4	Свойства формальдегида.
30	5	Термохимическія данныя.
30	6	Полимерныя видоизмѣненія формальдегида: параформальдегидъ.
31		тріоксиметиленъ.
34	7	Эфиры формальдегида.
35	8	Хлоропроизводныя метилала.
35	9	Дѣйствіе нѣкоторыхъ реактивовъ на CH^2O.
38		Отношеніе CH^2O къ перекиси водорода и перекиси барія.
39	10	О продуктѣ присоединенія кислой сѣрнистонатріевой соли къ формальдегиду и отношеніе его къ возстановленію:
40		Способъ Рейхинга, Денеля и Лабгардта.
43		Способъ Бадиена.
44		Разные рецепты для полученія соединеній гидросѣрнистыхъ солей съ CH^2O.
		Примѣненіе.
48	11	Дѣйствіе щелочныхъ реактивовъ на CH^2O.
55	12	Дѣйствіе алкоголятовъ алюминія и магнія на параформальдегидъ (тріоксиметиленъ). Работа В. Е. Тищенко.
55	13	Вопросъ объ ассимиляціи углекислоты растеніями, снабженными хлорофилломъ, и гипотеза о превращеніи ея въ формальдегидъ.
66		Критическія замѣтки автора.
69	14	*Продукты конденсаціи CH^2O съ амидами, не содержащими азота.*
73	15	Формальдегидъ и карбоновыя к., окси-и кето-кислоты и ихъ эфиры.
81	16	Формальдегидъ и ароматическіе углеводороды.
83	17	Формальдегидъ и другіе (не ароматическіе) углеводороды. Способъ А. М. Настюкова.
85	18	Формальдегидъ и фенолы (окси-алдегиды), ихъ эфиры (и ароматическіе гликолы).

НБ ХГУ

93	19	Формальдегидъ и галловая кислота, таннинъ.
95	20	Формальдегидъ и хлорангидриды кислотъ.
95	21	Образованіе основаній изъ ацетофенона, формальдегида и хлористаго аммонія.
		Азото-содержащіе конденсаціонные продукты формальдегида:
97	22	Амміакъ и аммоніевыя соли и ф.
103	23	О метилированіи амміака съ помощью ф. и добываніе триметиламина.
105	24	Метиламинъ, этиламинъ и т. д. и ф.
107		Цианистая к. и ф.
108	25	Ф. и гидразинъ, фенилгидразинъ.
110	26	Ф. и гидроксиламинъ, фенилгидроксиламинъ и т. д. Формгидроксамовая к.
113	27	Ф. и мочевина, мочевая к., трифенилгуанидинъ.
116	28	Ф. и анилинъ (замѣщенные анилины).
125	29	Ф. и толуидины, нафтиламины и ихъ производныя.
130	30	Конденсація бензидина, толидина, соотвѣт. діанизидина съ ф.
132	31	Ф. и амидофенолы.
137	32	Ф. и діамины.
143	33	Добываніе ароматическихъ феноловъ съ находящеюся въ ядрѣ группой $-CH^2.N\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}$
145	34	Ф. и имиды, амиды к. и аминокислоты.
150	35	Ф. и бѣлковыя вещества.
154	36	Ф. и нитротѣла.
158	37	Ф. и хинолины, пиридины и т. д.
		Отношеніе къ морфину и кодеину.
164	38	Конденсація CH^2O съ различными тѣлами.
165	39	Сѣрнистыя производныя формальдегида.
169		Полученіе сѣрнистыхъ углеводородовъ.
		О соединеніяхъ тіосѣрной кислоты съ алдегилами (въ частности съ CH^2O).
173	40	Формальдегидъ въ производствѣ органическихъ красокъ.
188	41	Полученіе нѣкоторыхъ фармацевтич. препаратовъ.
188	42	Примѣненіе ф. въ кожевенной техникѣ.
190	43	Примѣненіе ф. къ проклейкѣ бумаги, обоевъ, тканей. Способъ М. М. Поморцева.
194	44	Примѣненіе ф. въ фотографіи.
196	45	Полученіе гипсовыхъ отливокъ, равномѣрно окрашенныхъ возстановленными окислами металловъ или металлами.
197	46	Примѣненіе ф. для переработки остатковъ, содержащихъ благородные металлы.
198	47	Примѣненіе ф. для добыванія дымящейся азотной к.

199	48	Примѣненіе ф. для бѣленія и отяжеленія шелка, для обработки шерсти и др.
201	49	I. Консервированіе питательныхъ продуктовъ формальдегидомъ.
202		II. Консервированіе растеній и растительныхъ частей формальдегидомъ.
202		III. Консервированіе анатомическихъ препаратовъ.
203		IV. Примѣненіе ф. въ гистологіи.
204		V. Формальдегидъ, какъ дезодораторъ.
205		Употребленіе ф. въ медицинѣ:
		1) какъ дезинфекціонное средство.
214		2) вообще.
214	51	Употребленіе ф. въ свеклосахароваренномъ, винокуренномъ и пивоваренномъ производствахъ.
217	52	Качественныя реакціи на ф.
221	53	Количественное опредѣленіе ф.
233		Сравненіе различныхъ методовъ опредѣленія формальдегида въ растворахъ и техническихъ препаратахъ (въ сыромъ формалинѣ).
234		Опредѣленіе ф. въ присутствіи метилала.
235		Опредѣленіе ф. въ присутствіи уксуснаго аллегида.
236	54	Опредѣленіе метиловаго спирта въ формалинѣ.
240	55	Примѣненіе ф. въ количественномъ анализѣ.
243		Приложеніе: химико-фармацевтическіе препараты.

Часть II-я.

255		О превращеніи метиловаго спирта въ формальдегидъ и добываніе формалина.
256	56	Статья 1. Опыты при нагрѣваніи во все время процесса.
267		Статья 2. Продолженіе.
274	57	Опыты съ предварительнымъ только нагрѣваніемъ контактнаго слоя.
58		Опыты съ желѣзными стружками.
289	59	Статья 3. Вопросъ объ обратимости реакціи: $CH^2O + H^2 \rightleftarrows CH^3OH$
291	60	Вопросъ о приведеніи разбавленныхъ формальдегидныхъ растворовъ въ концентрированный видъ.
293	61	Къ термодинамикѣ процесса.
303	62	Зависимость процесса отъ концентраціи спирта и кислорода и средней скорости прохожденія газовой смѣси чрезъ контактъ въ 1 мин.
307		О роли мѣднаго сѣтчатаго контакта.
309		О константахъ первоначальнаго и вторичнаго разложенія.
311	63	Вопросъ объ устройствѣ аппарата для добыванія формальдегида и формалина. Первоначальный проектъ. (Черт.).

314	64	Статья 4. Контактный запалъ. Измѣненіе въ первоначальномъ проектѣ.
317—338	65—66	Введеніе въ нѣкоторые первичные амины бензольнаго ряда группъ (—CH²OH) и (—CH²) и полученіе соединеній имидиаго характера.
338	67	Новый синтезъ бензилеиимидовъ.
344	68	Опытъ конденсаціи ацетоуксуснаго эфира и формальдегида подъ дѣйствіемъ ѣдкаго натра.
347	69	О конденсаціи нѣкоторыхъ оксикислотъ и формальдегида въ присутствіи пикриновой кислоты.
352	70	Способъ полученія смолы изъ скипидаровъ и приготовленіе изъ нея лаковъ, политуръ и т. д.
355	71	Анализъ формальдегида: I) іодометрическій и II) газово-люмотрическій методы.
358	72—73	О строеніи гидросѣрнистаго и формальдегидъ-сульфоксиловокислаго натрія. (Критика господствующихъ теорій). Анализъ техническихъ препаратовъ.
390	74	Синтезъ C^2H^4 изъ CO и H^2.
392	75	Контактное окисленіе этиловаго эфира и контактный запалъ.
	76	Контактное пирогенетическое окисленіе водорода и окиси углерода кислородомъ воздуха. Опыты.
	77	О контактныхъ пирогенетическихъ реакціяхъ окисленія вообще.
407	78	Дополненіе I: Контактное окисленіе спиртовъ этиловаго, пропиловаго и т. д.
419	79	Дополненіе II: Аппаратъ системы Ф. Мейера для добыванія формалина. (Черт. къ нему).
I.		Замѣченныя опечатки. Чертежи.

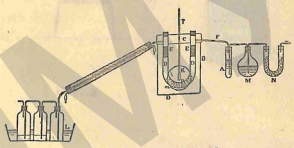


Рис. 1.

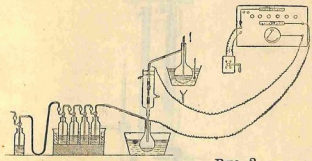


Рис. 2.

НБ КНМУ

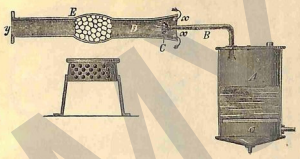


Рис. 3.

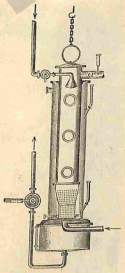
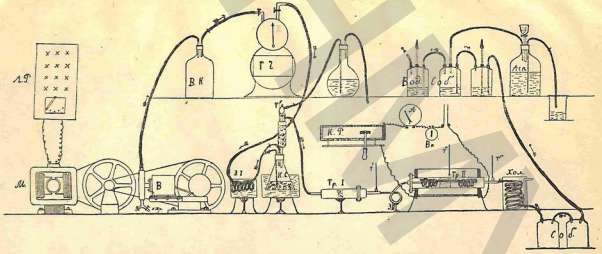


Рис. 4.

НБ ХНМУ



Черт. 5.

М.—Моторъ.—*Л. Р.*—Ламповый реостатъ.—*В.*—Воздухоудовка.—*В. К.* Воздушный колпакъ.—*Г. Ч.*—Газовые часы.—*З. I.*—Первый змѣевикъ.—*Б. С.*—Колба со спиртомъ.—*Тр. I*—Первая трубка (діам. 51 мм.; длина 410 м.; длина до фланца 370 мм.) *З. II.*—Второй змѣевикъ.—*Тр. II.*—Вторая трубка въ криптоловой ваннѣ (діам. 57 мм., длина 610 мм.). *Хол.*—Холодильникъ.—*Соб.*—Собиратели.—*Вод. соб.*—Водяные собиратели.—*Асп.*—Аспираторъ.—*К. Р.*—Криптоловый реостатъ.—*А.*—Амперметръ.—*Вк.*—Выключатель тока.—*Т.*—Термометры.