

ОБЪ  
АЗОТНЫХЪ ЭФПРАХЪ  
МОЛОЧНАГО САХАРА.

ДИССЕРТАЦІЯ  
НА СТЕПЕНЬ ДОКТОРА МЕДИЦИНЫ  
Врача Евгенія Ге.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

Типографія Н. А. Левъдева, Невскій пр. д. № 8.

1882.

64423

7 - НОЯ 2012

БИБЛИОТЕКА  
Кафедры Общей Гигиены  
и Харьковского Медицинского И.С.С.  
ОБЪ

# АЗОТНЫХЪ ЭФПРАХЪ

## МОЛОЧНАГО САХАРА

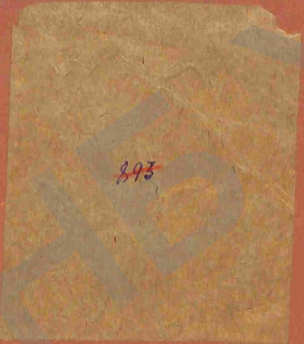
ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ ДОКТОРА МЕДИЦИНЫ  
Врача Евгенія Ге.

Пореучет  
1966 г.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

Типографія Н. А. ЛЕВЕДЕВА, Невскій пр. д. № 8.  
1882.



893

873

Переучет-60

7 - НОЯ 2012

Докторскую диссертацию лекаря Евгенія Ге подъ заглавіемъ «Объ азотныхъ эфирахъ молочнаго сахара» съ разрѣшенія Конференціи Императорской Военно-Медицинской Академіи печатать дозволяется съ тѣмъ, чтобы по отпечатаніи оной было представлено въ означенную Конференцію 400 экз. 6-го Марта 1882 г.

Ученый Секретарь *А. Доброславинъ.*

Харк. Мед. Институт  
УКОВА Б. ИСТОКЪ

## Объ азотныхъ эфирахъ молочнаго сахара.

Слишкомъ два съ половиною столѣтія тому назадъ, а именно въ 1619 году, Фабриціусъ Бартолетти получилъ молочный сахаръ изъ сыворотки молока, почему онъ и далъ ему названіе Nitrum seri lactis. Онъ описалъ его въ своей Encyclopaedia hermetico-dogmatica. Бергманъ предложилъ спустя нѣкоторое время назвать молочный сахаръ въ честь Бартолетти — Galacticum Bartheletti.

Молочный сахаръ есть необходимая составная часть молока всѣхъ млекопитающихся, какую бы пищу они ни употребляли. Правда, Дюма <sup>1)</sup> въ 1846 году старался доказать, что сахаръ совершенно исчезаетъ изъ молока животнаго, подвергнутаго исключительно мясной діетѣ, но Беншъ (Bensch <sup>2)</sup> своими изслѣдованіями наоборотъ доказалъ, что молочный сахаръ не пропадаетъ и въ молоко такихъ животныхъ, которыя долгое время—8—27 дней получали исключительно только мясную діету. Кромѣ того, извѣстенъ тотъ фактъ, что молоко кошекъ, питающихся почти исключительно мясомъ, содержитъ довольно значительное количество молочнаго сахара.

<sup>1)</sup> Compt. Rend. t. XXI, p. 707.

<sup>2)</sup> Annal. der Chemie und Pharm. T. 61-й, стр. 221.

Кромѣ молока животныхъ, молочный сахаръ находится въ мочѣ роженицъ (Hofmeister) <sup>1)</sup> при гликозурии (върѣе лактозурии) и задержкѣ молока. Бущарда <sup>2)</sup> нашелъ его въ слѣдомъ плодѣ *Achras Sapota* (изъ Каира), а Винклеръ <sup>3)</sup> въ бѣлкѣ насѣженныхъ яицъ, хотя и отказывается рѣшить есть ли это только случайность, или же молочный сахаръ всегда появляется въ известный періодъ насѣживания. Jahrig'у <sup>4)</sup>, путешествовавшему въ концѣ прошлаго столѣтія по Сибири, удалось подѣлать приготовленіе молока въ прокъ на зиму. По его словамъ, монголы замораживаютъ молоко и сохраняютъ его всю зиму въ видѣ ледяныхъ глыбъ, которыя, по прошествіи нѣкотораго времени, покрываются бѣлымъ порошкомъ, сладковатымъ на вкусъ. При ближайшемъ изслѣдованіи порошокъ этотъ оказался молочнымъ сахаромъ. Чтобы получить такимъ путемъ молочный сахаръ, надо употреблять молоко цѣльное, не кипяченое, уже нѣсколько остывшее, но отнюдь не парное. Въ настоящее время молочный сахаръ получается, какъ побочный продуктъ, при приготовленіи сыра, изъ сыворотки. Ее выпариваютъ до консистенціи сиропа и оставляютъ на холодѣ, причемъ выпадаетъ сахаръ, который очищается повторной кристаллизаціей и животнымъ углемъ.

Людовико Тести первый описалъ его подробно въ *Relazione concernente il zucchero di latte* (1698 годъ). Онъ считалъ его за сильно дѣйствующее средство и настоятельно ре-

<sup>1)</sup> Hoppe-Seiler's Zeitschrift für physiol. Chem. 1, 101.

<sup>2)</sup> Annal. de chimie et de physique [4], 27 и 84.

<sup>3)</sup> Repertorium für die Pharmacie. T. 42, стр. 46.

<sup>4)</sup> Observation sur la physique 1791 годъ, т. 39-й, стр. 368.

комендовать его медицинѣ. Въ настоящее время, въ виду почти индифферентнаго отношенія къ нему организма, онъ употребляется только какъ *constituens*, хотя проф. Гоппе <sup>1)</sup> изъ Базеля, даже въ недавнее время, пытался своими опытами надъ лягушками доказать, что молочный сахаръ средство вовсе не индифферентное. По его мнѣнію, молочный сахаръ ядовитъ для лягушекъ; онъ понижаетъ раздражительность мышцъ и нервныхъ стволовъ и расширяетъ сосуды; кромѣ того, онъ наблюдаетъ сильное сокращеніе зрачковъ и ослабленіе дыханія. Животное погибало черезъ 28—40 ч.; при вскрытіи найдена сильная гиперемія всѣхъ органовъ.

Забѣлинь <sup>2)</sup>, занимаясь въ кабинетѣ проф. Боткина изученіемъ физиологическаго дѣйствія тростниковаго и молочнаго сахара, пришелъ, между прочимъ, къ тому заключенію, что, подъ влияніемъ молочнаго сахара, количество азота, выдѣляемого въ видѣ мочевины, уменьшается, въсь же тѣла увеличивается.

Въ концѣ прошлаго столѣтія молочный сахаръ начинаетъ интересоватъ химиковъ; такъ Лихтенштейнъ <sup>3)</sup> въ 1772 году, занимаясь изученіемъ химическаго состава молочнаго сахара, пришелъ къ тому выводу, что молочный сахаръ есть известко-подобная маслянисто-слизисто средняя соль (*Kalkartig-öhlig-schleimiges Mittelsalz*). Если при этомъ перебраться на сторонѣ маслянисто-слизистыхъ веществъ, то это будетъ обыкновенный сахаръ, если же на

<sup>1)</sup> Medicinische Zeitung in Preussen. N. F. Erst Jahrgang 1858. T. I, стр. 147.

<sup>2)</sup> Медицинскій Вѣстникъ 1862 г., стр. 153, 173, 193.

<sup>3)</sup> Lichtenstein, Abhandl. von Milchsuckers und den verschiedenen Artendesselben. Braunsch. 8. 1772 года.

известко-подобныхъ, то молочный сахаръ — *Salia media oleoso terrea fixa*.

Жоффуа былъ первый, подвергшій молочный сахаръ дистиляціи, причемъ онъ получилъ кислую жидкость и густое масло, въ ретортѣ же осталось угледобное вещество, которое притягивало влажнсть изъ воздуха.

Шеле <sup>1)</sup> показаль, что молочный сахаръ даетъ при выгонкѣ тѣ же продукты, что и другіе сахара, съ той только замѣчательной особенностью, что пригорѣлое масло имѣеть запахъ бензойной кислоты. Кромѣ того, онъ показаль, что, при дѣйствіи на молочный сахаръ азотной кислоты, образуется рядомъ съ сахарной кислотой еще и *acidum sacchari-lactis* или *acid. Galactoso-saccharinum* (*Saccho-lactique* французовъ).

Гермштедтъ <sup>2)</sup> въ 1782 году повторилъ работу Шеле. Онъ показаль, что хорошо приготовленный и очищенный молочный сахаръ не содержитъ ни кислотъ, ни свободныхъ щелочей, ни среднихъ солей; что его составныя части: настоящій сахаръ, похожій на тростниковый, и другое вещество, имѣющее землистый характеръ (*arrapense terreuse*), которое и измѣняетъ свойство простаго сахара. Шеле разсматриваль это вещество какъ сахарную кислоту, Гермштедтъ же, какъ сахаръъ извести съ избыткомъ кислоты. Два года спустя Гермштедтъ <sup>3)</sup>, провѣривъ свои изслѣдованія, пришелъ къ нѣсколькимъ другимъ выводамъ; именно, по его мнѣнію, молочный сахаръ есть соединеніе известковой земли, сахарной кислоты и сли-

<sup>1)</sup> Recueil des Memoires de Stokholm. 1780.

<sup>2)</sup> Les nouvelles decouvertes en chimie de Crell.

<sup>3)</sup> Crell's Annal. T 2, стр. 509, 1784 года.

зистыхъ частицъ, причемъ сахарная кислота соединена съ слизистыми частицами въ сладкое тѣло.

По мнѣнію Parmentier и Deuеux, молочный сахаръ есть ничто иное, какъ соединеніе сахарно-молочной (*saccho-lactique*) кислоты съ сахаристымъ веществомъ; вслѣдствіе присутствія этой кислоты, онъ даетъ мало сладкіе растворы. По ихъ мнѣнію, можно приготовить молочный сахаръ кипяченіемъ въ водѣ двухъ частей сахарно-молочной (*saccho-lactique*) кислоты и одной части обыкновеннаго сахара. По крайней мѣрѣ они получали вещество весьма похожее на него по реакціямъ.

Вокленъ <sup>1)</sup> нашель, что молочный сахаръ есть совершенно особенное тѣло, хотя и имѣеть большое сходство съ обыкновеннымъ сахаромъ и камедью. Къ тому же заключенію пришли Бульонъ-Легранжъ и Фогель <sup>2)</sup>.

Гей-Люсакъ и Тенардъ, сдѣлавъ анализъ молочнаго сахара, нашли, что онъ состоитъ изъ

Водорода . . . .	7,341
Углерода . . . .	38,825
Кислорода . . . .	53,834
	<hr/>
	100,000

Берцеліусъ <sup>3)</sup>, занимаясь долгое время изученіемъ химическаго состава молочнаго сахара, пришелъ наконецъ къ тому заключенію, что онъ содержитъ на 100 частей:

Водорода . . . .	6,385
Углерода . . . .	45,267
Кислорода . . . .	38,348
	<hr/>
	100,000

<sup>1)</sup> Bul. de pharmacie, т. 3, стр. 49, 1811 года.

<sup>2)</sup> Bul. de pharmacie, т. 3, стр. 272.

<sup>3)</sup> Annal. de Chimie, т. 95, стр. 67.

вследствие чего онъ далъ ему формулу  $C_6H_{10}O_5$ . Вслѣдъ за этимъ нѣкоторые химики установили для молочнаго сахара формулу:  $C_{12}H_{22}O_{11} + 5 \text{ аq.}$ , другіе  $C_{10}H_{16}O_8 + 2 \text{ аq.}$ , а также  $C_{12}H_{20}O_{10}$ . Штеделеръ и В. Краузе <sup>1)</sup>; пробѣрая изслѣдованія Берцелюса и другихъ химиковъ, нашли, что молочный сахаръ долженъ имѣть формулу  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , а кристаллическій  $C_{12}H_{21}O_{11} + \text{аq.}$  Къ такимъ же результатамъ пришли и Либенъ <sup>2)</sup> и Дюбреновъ <sup>3)</sup>. Въ настоящее время для молочнаго сахара принята формула  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ .

Молочный сахаръ кристаллизуется въ бѣлыхъ или безцвѣтныхъ ромбическихъ кристаллахъ. Онъ слабо-сладковатъ, хруститъ на зубахъ; удѣльный вѣсъ его 1,534 (при 3,9°). Насыщенный при 10° водный растворъ его содержитъ по Дюбренову <sup>4)</sup> 14,55% молочнаго сахара и имѣетъ удѣльный вѣсъ 1,055. Онъ не растворимъ въ спиртѣ и эфирѣ. При 140 — 145° теряетъ кристаллическую воду (Staedeler и Krause <sup>5)</sup>), при 150—165° окрашивается въ желтый цвѣтъ, а при 170 — 180° переходитъ въ локто-карамель (Liëben <sup>6)</sup>)  $C_6H_{10}O_5$ . Растворы его вращаютъ плоскость поляризации вправо. Свеже приготовленные растворы имѣютъ болѣе сильную ротаторную способность, чѣмъ старыя, въ которыхъ она постепенно доходить до нуля, при нагреваніи скорѣе (Dubraufaut <sup>7)</sup>).

<sup>1)</sup> Mittel. der Naturforsch. Gesellsch. in Zurich. 1854, стр. 473.

<sup>2)</sup> Wiener Acad. Bericht. 1856 г., т. 18, стр. 180.

<sup>3)</sup> Comptes Rendus. T. 42, стр. 228.

<sup>4)</sup> Jahresber. der Chemie 1856. 643.

<sup>5)</sup> Ibid. 1854. 746.

<sup>6)</sup> Ibid. 1856. 646.

<sup>7)</sup> Comptes Rendus. T. 42, стр. 228.

По своимъ реакціямъ молочный сахаръ стоитъ между глюкозой и тростниковымъ сахаромъ. Онъ бурѣетъ отъ щелочей и восстанавливаетъ Фелингову жидкость. При нагреваніи съ водой до 105 — 110° разлагается (Гоппе <sup>1)</sup>). При 170° образуется  $CO_2$ , муравьиная кислота и выдѣляется уголь (Loew <sup>2)</sup>). При окисленіи хромово-кислымъ кали и сѣрной кислотой образуется альдегидъ (Güchelbeuer <sup>3)</sup>). При нагреваніи съ бромомъ и водой до 100° образуется вѣроятно добавочный продуктъ  $C_{12}H_{22}O_{11}Br_4$ ; при послѣдующей обработкѣ этого продукта окисью серебра образуется лактоновая кислота  $C_6H_{10}O_6$ . —  $C_{12}H_{22}O_{11}Br_4 + H_2O = 2C_6H_{10}O_6 + 4HBr$  (Hlasiwatz, Barth <sup>4)</sup>). Молочный сахаръ восстанавливаетъ при нагреваніи растворы серебра. При плавленіи съ ѣдкимъ кали образуется янтарная кислота (Hlasiwatz Barth <sup>5)</sup>). При дѣйствіи амальгамы натрія на молочный сахаръ получаютъ маннитъ, дульцитъ, молочная кислота, спиртъ, изопропиловый алкоголь и гексилъ-алкоголь (Bouchardat <sup>6)</sup>). Онъ растворяетъ известъ, баритъ, окись свинца и окись мѣди (Hofmeister <sup>7)</sup>).

При нагреваніи съ одноосновными органическими кислотами молочный сахаръ образуетъ сложные эфиры, которые собственно суть производные отъ глюкозы и галактозы (Berthelot <sup>8)</sup>), только съ ангидридомъ уксусной

<sup>1)</sup> Jahresber. der Chemie. 1858. 629.

<sup>2)</sup> Zeitschrift für Chemie. 1867. 510.

<sup>3)</sup> Liebig's An. der Chemie. 64—98.

<sup>4)</sup> Liebig's An. der Chemie. 122. 297.

<sup>5)</sup> Ibid. 138. 76.

<sup>6)</sup> Annal. de Chimie et Physique [4] 27, 75 и 95.

<sup>7)</sup> Liebig's An. der Chemie. 189. 28.

<sup>8)</sup> An. de Chim. et Phys. [3] 60. 98.

кислоты могут быть получены производные молочного сахара, а именно образуются тетро-ацетиль-молочный сахарь  $C_{20}H_{30}O_{13} = C_{12}H_{18}(C_2H_5O)_4O_{11}$  и окто-ацетиль-молочный сахарь  $C_{28}H_{38}O_{19} = C_{12}H_{14}(C_2H_5O)_8O_{11}$  (Шютценбергер-Демоле <sup>1)</sup>).

При продолжительном кипячении со слабой сѣрной кислотой молочный сахарь фиксирует одну частицу воды и распадается на два сахара, которые Фудаковскій <sup>2)</sup> обозначил предварительными буквами  $\alpha$  и  $\beta$ . Въ послѣдующей своей работѣ Фудаковскій <sup>3)</sup> называет их галктозой и доктоглюкозой. При дѣйстви разведенной азотной кислоты на молочный сахарь образуется: слизевая,  $CO_2$ , цавелевая, винная (Либихъ <sup>4)</sup> и виноградная (Гарнеманнъ <sup>5)</sup>).

Бульонъ-Легранжъ и Фогель <sup>6)</sup>, занимаясь изслѣдованіемъ молочнаго сахара, подвергали его и обработкѣ азотной кислотой. Въ растворъ  $1\frac{1}{2}$  унцій молочнаго сахара въ такомъ же количествѣ воды они приливали двѣ драхмы азотной кислоты при  $36^\circ$ , при этомъ происходило выдѣленіе газовъ. Выпаривъ это соединеніе до консистенціи густаго сиропа и высушивъ его въ сушильнѣ, они получили прозрачную, вполнѣ застывающую массу, легко разрывающуюся ножомъ. Холодный спиртъ не растворялъ этого тѣла, горячій же растворяетъ довольно значи-

<sup>1)</sup> Bul. de la Societѣ chimique. 12. 208.

<sup>2)</sup> „Журналъ Русскаго Химическаго Общества“. Т. 8, стр. 67.

<sup>3)</sup> Тамъ же, стр. 343.

<sup>4)</sup> Liebig's An. der Chemie. 113. 1.

<sup>5)</sup> Jahresber. der Chemie. 1863. 381.

<sup>6)</sup> Journal de Physique de Chimie et d'histoire naturelle. Т. 72. стр. 208. 1811 г.

тельное количество его, но при охлажденіи раствора выпадалъ бѣлый порошокъ. Такъ какъ молочный сахарь нерастворимъ въ спиртѣ, то они заключили, что азотная кислота или дѣлаетъ его растворимымъ въ спиртѣ, или превращаетъ его въ обыкновенный сахарь.

Рейншъ <sup>1)</sup> въ 1846 году, занимаясь вообще изученіемъ взрывчатыхъ тѣлъ, подвергъ молочный сахарь обработкѣ смѣсью азотной и сѣрной кислотъ. Для этого онъ поступилъ такъ: 1 объемъ азотной кислоты (удѣльн. вѣсъ 1,420) смѣшивалъ съ  $1\frac{1}{2}$  объемами крѣпкой сѣрной кислоты и въ смѣсь эту вносилъ понемногу хорошо растертый, высушенный молочный сахарь ( $\frac{1}{3}$  ч. по вѣсу азотной кислоты), который тотчасъ же и превращался въ песчанообразную массу. Смѣсь оставлялась стоять 4 часа, причемъ большая часть взрывчатого молочнаго сахара оседала на дно въ видѣ бѣлосѣжнаго порошка. Кислоты сдвигались и осадокъ промывался водой до тѣхъ поръ, пока она перестанетъ реагировать кислото. Полученное такимъ образомъ Рейншемъ тѣло легко растворялось въ эфирѣ и спиртѣ, кристаллизовалось и взрывало при  $60^\circ R$ .

Воль <sup>2)</sup> въ томъ же году провѣрилъ это изслѣдованіе и говоритъ, что вещество это не взрываетъ даже при  $100^\circ C$ ., что оно содержитъ кристаллизационную воду и что если его кипятить долгое время со спиртомъ, то оно теряетъ воду, принимаетъ спиртъ и дѣлается аморфнымъ.

Въ такомъ положеніи находился этотъ вопросъ, когда проф. Соколовъ предложилъ мнѣ заняться изученіемъ

<sup>1)</sup> Jahrbuch für practische Chemie. Bd. 18. S. 104.

<sup>2)</sup> Annal. der Chem. und Phamac. Bd. 70. S. 362.

этого тѣла. При этомъ профессоръ указалъ мнѣ на то, что, повидимому, при обработкѣ молочнаго сахара соответствующей смѣсью азотной и сѣрной кислотъ получается рядомъ два тѣла. Самую же обработку предложилъ измѣнить слѣдующимъ образомъ: одну часть хорошо очищеннаго, высушеннаго и мелко истертаго молочнаго сахара вносить малыми частями при постоянномъ помѣшиваніи въ пять частей по вѣсу охлажденной въ ледяной водѣ дымящейся азотной кислоты удѣльнаго вѣса 1,5, а затѣмъ осаждаютъ двумя объемами (противъ азотной) крѣпкой, также охлажденной сѣрной кислоты. Остальная обработка та же, что и у Рейнша.

Обыкновенно для нитроваія я бралъ заразъ не болѣе 50 грм. молочнаго сахара на 250 грм. азотной кислоты, такъ какъ при большихъ порціяхъ неудобно производить дальнѣйшую обработку. Азотная кислота охлаждалась предварительно во льду и уже только тогда вносилась въ нее небольшими порціями хорошо очищенный, мелко истертый, высушенный молочный сахаръ, который растворялся довольно легко при сильномъ развитіи тепла и выдѣленіи небольшого количества краснаго пара. Когда молочный сахаръ весь растворится, то приливаютъ малыми порціями при постоянномъ помѣшиваніи охлажденную крѣпкую сѣрную кислоту въ двойномъ противъ азотной количествѣ по объему. Вся эта операція ведется при охлажденіи въ ледяной водѣ. При этомъ кислоты сначала мутятся, затѣмъ становятся очень густыми, а спустя нѣкоторое время на поверхности кислотъ всплываетъ воскоподобная, желтая, мягкая масса. При дальнѣйшемъ стояніи въ охлажденныхъ кислотахъ масса эта становится болѣе твердой; тогда я выливалъ все въ ступку

и размывалъ полученную массу въ смѣси кислотъ, а затѣмъ снова выкладывалъ въ сосудъ, находящійся въ ледяной водѣ. Такая операція повторялась 2—3 раза въ теченіе четырехъ часовъ, послѣ чего смѣсь кислотъ сливалась, а полученное вещество промывалось большимъ количествомъ воды. Для этого лучше всего выложить его въ большую ступку, гдѣ и растирать, наливъ предварительно воды. Операція эта требуетъ довольно много усилій, такъ какъ вещество въ первое время очень трудно размывается. Вода выливается на фильтрѣ и замѣняется свѣжей; при такой обработкѣ вещество при 3—4 промывкѣ превращается въ бѣлый порошокъ, послѣ взбалтыванія быстро оседающій на дно. Промывка продолжается до тѣхъ поръ, пока вода не перестанетъ реагировать кислото. Недающая уже кислой реакціи вода имѣетъ сильно горькій вкусъ. Собранный на фильтрѣ порошокъ прожимается и высушивается на воздухѣ. Полученное такимъ образомъ тѣло имѣетъ видъ бѣлаго аморфнаго порошка, растворимо въ спиртѣ и эфирѣ и нерастворимо въ водѣ. Для опредѣленія выхода я высушивалъ этотъ порошокъ на воздухѣ до неизмѣняемаго вѣса, а затѣмъ уже взвѣшивалъ; во всѣхъ случаяхъ получался довольно значительный приростъ въ вѣсѣ. Вотъ полученные мною цифры:

	Вѣсъ употреблен. молоч. сах.	Колич. получен. вещество	Средн.
1)	50 грм.	73 грм. *)	} 73 грм.
2)	50 "	71 "	
3)	50 "	75 "	

слѣдовательно средней приростъ вѣса—23 грм., что составляетъ 68,5%.

\*) Дробь отбрасывалась, причѣмъ болѣе 0,5 считались за цѣлое число.

Тѣло это есть смѣсь двухъ продуктовъ. Чтобы раздѣлить ихъ, поступаютъ слѣдующимъ образомъ: вся масса растирается въ ступкѣ возможно мельче и выкладывается на фильтръ, гдѣ и промывается холоднымъ 80% спиртомъ. Спиртъ при этомъ принимаетъ интенсивный желтый цвѣтъ. Промывка прекращается, когда спиртъ вытекаетъ безцвѣтнымъ. На фильтрѣ остается одно тѣло въ видѣ бѣлаго кристаллическаго порошка, въ же другой продуктъ уходить въ спиртный растворъ.

#### 1. Пяти-азотный эфиръ молочнаго сахара.

Полученное только что описаннымъ образомъ, въ видѣ кристаллическаго остающагося на фильтрѣ порошка, тѣло должно быть еще очищено. Для этого его растворяютъ въ кипящемъ крѣпкомъ алкогольѣ, изъ котораго при охлажденіи выпадаютъ красивые кристаллы, которые собираются на фильтрѣ и перекристаллизовываются нѣсколько разъ. Совершенно чистое вещество кристаллизуется, въ видѣ пластинокъ, форму которыхъ я не опредѣлялъ. Кристаллы его полупрозрачны, безвкусны и легко растираются въ порошокъ. Они растворимы въ спиртѣ и эфирѣ и не растворимы въ водѣ. Растворы его безцвѣтны, прозрачны, имѣютъ нейтральную реакцію; вкусъ спирта не измѣняется.

Для опредѣленія растворимости въ горячемъ спиртѣ я поступалъ слѣдующимъ образомъ: приготавлился кипящій насыщенный (часть кристалловъ оставалась нерастворенными) спиртный растворъ, который фильтровался горячимъ въ предварительно взвѣшенную колбочку. Колбочка тотчасъ затыкалась хорошо пригнанной пробкой (которая

тоже взвѣшивалась съ пустой колбой) и, по охлажденіи, снова взвѣшивалась; затѣмъ спиртъ отгонялся, а высушенная до неизвлекаемаго вѣса колбочка (при температурѣ 75° С.) съ оставшимся веществомъ снова взвѣшивалась. Разница между 2 и 3 взвѣшиваніемъ указываетъ на количество употребленнаго для растворенія спирта, разница же между 1 и 3 взвѣшиваніемъ укажетъ на количество растворившагося вещества. При опредѣленіи растворимости въ холодномъ спиртѣ во взвѣшенную колбу фильтровался насыщенный холодный растворъ, получившійся охлажденіемъ до  $-16^{\circ}$  С. горячаго раствора. Результаты были слѣдующіе.

#### А. Горячій спиртъ.

	Вѣсъ колбы съ пробкой.	Вѣсъ колбы + растворъ вещества.	Вѣсъ колб. и вещ. послѣ отгона спир.
1)	13,455 грм.	31,399 грм.	15,7655
2)	13,463 "	23,177 "	14, 760 "
3)	13,441 "	20,037 "	14, 284 "

слѣдовательно: въ 1 случаѣ 1 часть вещества растворилась въ 6,737 чч. кипящаго спирта; во 2-мъ — 1 часть растворилась въ 7,258 чч. спирта; въ 3-мъ — 1 часть растворилась въ 6,89 чч. спирта. Среднее же изъ этихъ трехъ опредѣленій: одна часть вещества растворяется въ 6,938 чч. спирта.

#### В. Холодный спиртъ $-16^{\circ}$ С.

	Вѣсъ колбы съ пробкой.	Вѣсъ колбы + растворъ вещества.	Вѣсъ колб. и вещ. послѣ отгона спир.
1)	19,943 грм.	45,438 грм.	20,346 грм.
2)	19,970 "	26,098 "	20,066 "
3)	19,921 "	28,703 "	20,055 "

Слѣдов. въ 1 случ. 1 ч. растворилась въ 62,75 чч. грм.  
 " 2 " 1 " " " 62,8 " "  
 " 3 " 1 " " " 64,5 " "

Среднее изъ этихъ трехъ опредѣленій: одна часть растворяется въ 63,35 чч. холоднаго спирта.

Брошенные на воду кристаллы плаваютъ на ней цѣлой кучей и не смачиваются; если же ихъ удастся смочить, что крайне трудно, то тонуть. Въ виду такого свойства кристалловъ оказалось необходимымъ, для опредѣленія удѣльнаго вѣса, спрессовать ихъ. Они были спрессованы при давленіи 120 ф. на поверхность въ круглую пашечку, которая была разбита на мелкіе кусочки, употреблявшіеся для опредѣленія удѣльнаго вѣса, который опредѣлся при помощи пикнометра. Для этого предварительно опредѣлялся вѣсъ пикнометра съ водой при 0°, потомъ взвѣшивались пикнометръ съ водой и навѣска, а затѣмъ пикнометръ съ водой и положеннымъ въ него веществомъ.

Вотъ полученные результаты :

	Навѣска.	Вѣсъ пикнометра.	Вѣсъ пикн. + вода при 0°.	Вѣсъ пикнометр. + вода при 0° + тѣло.
1)	0,8085	7,5570	18,6425	18,9710 = 1,684
2)	0,449	—	—	18,8250 = 1,6848

Для опредѣленія точки плавленія тѣло было растерто въ мелкій порошокъ и положено въ волосную трубку, которая помещалась въ парафиновую баню, подогреваемую горькой съ такимъ расчетомъ, чтобы температура въ теченіи 5 минутъ поднималась только на одинъ градусъ.

Получены слѣдующіе результаты:

I.	II.	III.	Среднее.
138—139°	140°	139—140°	139°,2

При опредѣленіи точки разложенія вещество также растиралось въ мелкій порошокъ, около 0,5 грм. котораго выпало въ пробирку, которая слегка затыкалась пробкой; къ послѣдней прицѣплялась полоска бумаги, смоченная крахмальнымъ клейстеромъ съ іодистымъ кали. Весь снарядъ помещался въ парафиновую баню, снабженную термометромъ, температура которой также медленно повышалась. Слѣдующая таблица указываетъ всѣ претерпѣваемые веществомъ измѣненія до полнаго его разложенія:

	I.	II.	III.	Среднее.
Разлагается (побур. іодо-крахман. бум.	83—84°	84°	83—84°	83,6°
Бурьѣтъ, кипитъ и испускаетъ бур. парь	135	135	135	135
Сильно вѣнится . .	145	140	140	140
Слабо взрываетъ . .	155—156	156	155	155,5

оставлять послѣ себя бурю массу.

Положенное на наковальню тѣло это взрываетъ отъ удара молоткомъ.

Внесенное на платиновой пластинкѣ въ пламя, быстро воспламеняется и сгораетъ бѣлымъ яркимъ пламенемъ, оставляя только бурый уголь, весьма трудно поддающийся дѣйствию огня. Высушенные до неизмѣняемаго вѣса на воздухѣ кристаллы не теряютъ болѣе въ вѣсѣ ни при продолжительномъ нагреваніи до 75° С., ни въ безвоздушномъ пространствѣ надъ сѣрной кислотой. На основаніи этого я думаю, что Воль былъ не правъ, говоря, что кристаллы содержатъ кристаллизационную воду. Точно также мнѣ не удалось получить это вещество въ видѣ

аморфного порошка послѣ продолжительнаго кипяченія со спиртомъ.

Для опредѣленія азота я воспользовался способомъ, предложеннымъ недавно Челльцовымъ <sup>1)</sup> для анализа азотныхъ эфировъ. Ниже я постараюсь подробно разобрать этотъ способъ, здѣсь же приведу только результаты анализовъ:

Навѣска.	П о л у ч е н о .		Вычислено:
	Количество азота въ грм.	% содерж. аз. на 100 ч. вещества.	
1) 0,141 грм.	0,01747 грм.	12,39%	} 12,35%
2) 0,157 „	0,02034 „	12,18	
3) 0,12 „	0,014802 „	12,33	

Среднее изъ этихъ трехъ опредѣленій—12,3%.

Полученные результаты я провѣрилъ анализомъ по способу Дюма, который далъ мнѣ слѣдующій результатъ:

Навѣска.	Давленіе атмосфер.	Темпер. по Цельсію.	Азотъ въ куб. сант.	Количество азота въ %.
0,3705 грм.	762 мм.	19°	40 к. с.	12,43%

какъ это видно изъ слѣдующаго уравненія <sup>2)</sup>, въсь азота =  $\frac{40(762-16,3)}{813} \times 0,001256 = 0,004608 = 12,43\%$ .

Углеродъ и водородъ опредѣлялись въ открытой съ обоихъ концовъ трубокъ по способу Маршана. Результаты анализовъ были слѣдующіе:

1) 0,3505 грм. вещества дали 0,320 грм. CO<sub>2</sub> (вода потеряна).

<sup>1)</sup> «Журналъ Русскаго Химическаго Общества», т. XI, вып. 6, стр. 262.

<sup>2)</sup> Уравненіе составлено по Жюлару.

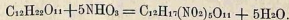
2) 0,3415 грм. вещества дали 0,3145 грм. CO<sub>2</sub> и 0,0945 грм. воды, что на сто частей составить:

	Вычислено.	П о л у ч е н о .	
		I.	II.
Углерода . . .	25,39%	24,89%	25,11%
Водорода . . .	3,00%	—	3,07

Изъ всѣхъ приведенныхъ анализовъ слѣдуетъ, что изслѣдуемое тѣло есть пяти-азотный эфиръ молочнаго сахара, формула котораго C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>5</sub>O<sub>11</sub>.

	Вычислено.	П о л у ч е н о .				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C <sub>12</sub> =144	25,39%	24,89%	25,11%			
H <sub>17</sub> =17	3,00	—	3,07			
N <sub>5</sub> =70	12,35	—	—	12,39%	12,18%	12,33%
O <sub>11</sub> =336	59,26	—	—			12,43%
	567	100,00				

Реакція его образованія будетъ слѣдующая:



## 2. Трехъ-азотный эфиръ молочнаго сахара.

Рядомъ съ пяти-азотнымъ эфиромъ молочнаго сахара получается еще и другое тѣло. Оно находится въ растворѣ въ спирту, употребляемому для промывки на фильтрѣ продуктовъ обезфиванія. Для того, чтобы получить это тѣло, спиртъ отгоняютъ, послѣ чего въ колбѣ остается желтая камедо-подобная масса, которая при обыкновенной комнатной температурѣ застываетъ и имѣетъ консистенцію мягкаго воска, охлажденная же до 0°, становится твердой и ломкой. Этимъ свойствомъ я пользовался, чтобы удалить съ ея поверхности остатки спирта

и воды. При обыкновенной температурѣ она снова становится мягкой и тягучей.

По количеству эта камедообразная масса составляет большую половину общаго вѣса обоихъ продуктовъ обэфирова́нiя; такъ изъ 73-хъ грм. (среднее изъ трехъ опредѣленiй), полученныхъ послѣ обэфирова́нiя 50 грм. молочнаго сахара 40 грм. (среднее изъ 3-хъ опредѣл.) падаетъ на долю камедистаго вещества, какъ видно изъ слѣд. чиселъ!

	I.	II.	III.	Среднее <sup>1)</sup> .
Общ. колич. вещ., получ. послѣ обэфирова́нiя 50 грм	73	71	75	73
Колич. камедистаго вещества	40	35	46	40

Слѣдовательно, камедистое тѣло составляетъ 54,8% общаго количества выхода.

Оставленное на воздухѣ, въ открытомъ сосудѣ, въ теченiи весьма продолжительнаго времени (болѣе 9 мѣсяцевъ), вещество это высохло только въ самомъ верхнемъ слою, покрывшись какъ бы твердой корой, подъ которой вполнѣ удержало свою мягкую консистенцию. Положенное тонкимъ слоемъ надъ сѣрной кислотой въ безвоздушномъ пространствѣ, вещество это, спустя долгое время, совершенно высыхаетъ, становится хрупкимъ и легко растирается въ порошокъ. Потеря въ вѣсѣ при этомъ довольно значительна, такъ 6,0515 грм. потеряли 0,3030 грм., что составляетъ 5%.

Реакция его кислая. Чтобы удалить примѣсь кислотъ, я поступаю слѣдующимъ образомъ: около 100 к. с. до-

<sup>1)</sup> Дробныя числа менѣе половины отбрасывались, большiя принимались за цѣлыя.

вольно густого спиртнаго раствора этого вещества выливалось въ большое (около литра) количество воды, съ которой и взбалтывалось. При этомъ образуется родъ эмульсии, изъ которой на холоду довольно скоро собирается на днѣ камедообразное вещество. Повторяя подобную обработку нѣсколько разъ, получаютъ тѣло совершенно свободнымъ отъ примѣси кислоты.

Тѣло это обладаетъ слѣд. свойствами: оно растворимо во всѣхъ пропорцiяхъ въ спиртѣ и эфирѣ, какъ горячихъ, такъ и холодныхъ. Не очень концентрированные растворы слабо-желтаго цвѣта, прозрачны и имѣютъ довольно сильный горькiй вкусъ. Въ водѣ нерастворимо вовсе, или растворимо очень мало; послѣднее я вывожу изъ того, что вода, слитая съ этого тѣла, имѣетъ ясно горькiй вкусъ.

При вынариванiи спиртныхъ и эфирныхъ растворовъ вещество снова выпадаетъ въ видѣ полужидкой камеди. Получить его въ кристаллическомъ видѣ изъ спиртныхъ и эфирныхъ растворовъ мнѣ не удалось. Съ этою цѣлью я подвергалъ эти растворы выпариванiю, вымораживанiю при —20—25° С., оставлялъ произвольно испариться, подвергалъ испаренiю надъ сѣрной кислотой подъ эксикаторомъ, надъ сѣрной кислотой въ безвоздушномъ пространствѣ, осаждалъ растворы водой и во всѣхъ случаяхъ я опять получалъ его въ первоначальномъ видѣ. Смѣшанный съ водой спиртный растворъ его образуетъ эмульсию, которая фильтруется, не оставляя на фильтрѣ никакого слѣда.

Если подобную эмульсию охлаждать, то черезъ 2—3 дня все тѣло собирается на днѣ, жидкость же остается едва мутной; при обыкновенной же температурѣ (14—16°)

тѣло это оседаетъ на дно лишь спустя долгое время (2 — 3 мѣсяца) и то въ ограниченномъ количествѣ. Собраннй на фильтрѣ отстой есть тоже самое камедистое вещество, нисколько не измѣнившее своего наружнаго вида. Удѣльный вѣсъ этого тѣла, опредѣленный при помощи пикнометра = 1,479.

Навѣска.	Вѣсъ пик.+вода при 0°.	Вѣсъ пик.+вода при 0°+тѣло.	Средн.
1) 0,605 грм.	18,644 грм.	18,839 грм.	=1,475
2) 0,408 "	—	18,777 "	=1,483

Растиртое въ мелкій порошокъ и положенное въ водосную трубку тѣло это расплавилось:

I.	II.	III.	Среднее.
36—37° С.	36—37°	37—38°	36°,8 С.

Растиртое въ мелкій порошокъ и положенное въ пробирку тѣло это:

	I.	II.	III.	Среднее.
Разлагается . . .	90°	89—90°	90°	90°
Пѣнится . . . . .	97—98	96—97	97	97
Отдаетъ красно-бурый парь. . .	106—107	107—108	106	107
Слабо взрываетъ, вспыхивая . . .	110	110	110	110

При опредѣленіи азота по способу Чельцова получены слѣд. цифры:

Навѣска.	П о л у ч е н о .		Вычислено.
	Азотъ въ грам. нахл.	Содерж. азота въ 100 чч вещества.	
1) 0,126 грм.	1,010708	8,5%	} 8,8%
2) 0,139 "	1,0119046	8,56	
3) 0,1255 "	0,0108896	3,67	

Среднее же изъ этихъ трехъ опредѣленій = 8,58%.

Способъ Дюма при опредѣленіи азота далъ почти теоретическое число:

Навѣска.	Барометр.	Темпера- тура.	Азотъ въ куб. сантиметрахъ.	Азотъ въ %.
0,436 грм.	756 мм.	18°	34	8,93

какъ это видно изъ уравненія: вѣсъ азота =  $\frac{34(756-15,3)}{810,2} \times 0,001256 = 0,038936$  грм. N = 8,93% N.

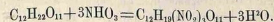
При сжиганіи въ трубкѣ Маршана: 0,3505 вещества дали 0,1345 воды и 0,385 CO<sub>2</sub>, что составить на 100 частей:

	Получено.	Вычислено.
Углерода . . .	29, 9%	30,20%
Водорода . . .	4,26	3,98

Изъ этихъ анализовъ слѣдуетъ, что полученное нами камедистое тѣло есть трехъ-азотный эфиръ молочнаго сахара, формула котораго C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>O<sub>11</sub>.

C <sub>12</sub> =144	П о л у ч е н о .			
	I.	II.	III.	IV.
H <sub>19</sub> = 19	30,20%	29, 9%	4,26	
N <sub>3</sub> = 42	8,80	—	8,5%	8,56% 8,67% 8,93%
O <sub>17</sub> = 272	57,02			
	100,00			

Реакція его образованія будетъ слѣдующая:



Подвергнутый вторичному обезфированію, трехъ-азотный эфиръ можетъ, повидимому, переходить въ эфиръ съ большимъ содержаніемъ группы NO<sub>2</sub>; по крайней мѣрѣ такъ можно

думать по тѣмъ немногимъ даннымъ, которыя мнѣ удалось получить. Для этого гѣла поступають совершенно также, какъ и для получения только-что описанныхъ эфировъ, только вмѣсто молочнаго сахара употребляютъ хорошо высушенный, растертый въ порошокъ трехъ-азотный эфиръ. Спустя нѣкоторое время послѣ прилитія сѣрной кислоты, на поверхности смѣси-появляется тонкая пленка, консистенціи густой слизи, которая спустя нѣкоторое время нѣсколько отвердѣваетъ. Снятая со смѣси кислотъ, которыя становятся совершенно мутными, и промытая холодной водой до прекращенияъ кислотъ реакціи, сливистая масса эта превращается въ сытло-желтый аморфный порошокъ. Гѣло это весьма легко растворимо въ спиртѣ и эфирѣ и нерастворимо въ водѣ; концентрированные спиртные растворы имѣютъ слегка желтоватый цвѣтъ и сильно клейки. При медленномъ охлажденіи горячаго спиртнаго раствора, гѣло это выпадаетъ въ видѣ порошка, собирающагося въ пленку, крѣпко пристающую къ стѣнкамъ сосуда. Если холодный насыщенный растворъ этого эфира охладить до  $-22-25^{\circ}\text{C}$ ., то онъ выпадаетъ въ видѣ желтоватаго порошка, легко собираемаго на фильтр. — 7,7605 грм. этого порошка, высушеннаго на воздухѣ, ничего не потеряли въ вѣсѣ въ теченіе недѣли, поставленные подъ эксикаторомъ надъ сѣрной кислотой. Растертое въ мелкій порошокъ и положенное въ волосную трубку, помѣщенную въ парафиновую баню, расплавилось при  $80-81^{\circ}\text{C}$ . Положенное въ видѣ мелкаго порошка въ эпруветку оно начинаетъ пѣниться при  $90^{\circ}$ ; разлагается при  $100-110$  (побуреніе іодо-крахмальной бумаги); при  $115$  начинается выдѣленіе красно-бурого пара, продолжающееся до  $165^{\circ}$ ; при этомъ все вещество пре-

вращается въ гѣну, высоко поднимающуюся въ эпруветкѣ. При дальнѣйшемъ нагреваніи гѣна не опадаетъ, начинаетъ бурѣть ( $190^{\circ}$ ), но не взрываетъ.

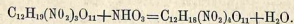
При опредѣленіи азота по способу Чельцова, были получены слѣд. цифры:

Навѣска.	Азотъ въ грам.	Аз. въ %.	Среднее.	Вычисл.
1) 0, 214 грм.	0,0237 грм.	11,07	} 11,02%	11,73%
2) 0,1275 "	0,0140 "	10,98		

За чистоту этого гѣла я не могу ручаться.

По недостатку времени, я не могъ произвести болѣе точнаго изслѣдованія этого гѣла, но уже и эти два опредѣленія даютъ, мнѣ кажется, право принять это вещество за четырехъ-азотный эфиръ молочнаго сахара, формула котораго будетъ:  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}(\text{NO}_2)_4\text{O}_{11}$ .

Реакція же образованія его изъ трехъ-азотнаго эфира будетъ слѣдующая:



Около двухъ лѣтъ тому назадъ Чельцовъ предложилъ свой способъ для опредѣленія количества азота въ азотныхъ эфирахъ. Ему пришло на мысль измѣрять азотъ чрезъ окислившееся желѣзо объемнымъ путемъ. Для этого онъ воспользовался способомъ Фрезениуса и приготавливалъ свои титры такъ, какъ они описаны у Фрезениуса. Для титра необходимы:

1) Растворъ хлористаго желѣза опредѣленнаго содержания. Для приготавленія его растворить въ соляной кислотѣ 10,03 грм. (соответствуютъ 10 грм. чистаго желѣза) тонкой фортепянной струны, растворъ окисляютъ бертолетовой солью, удаляютъ избытокъ хлора продолжи-

тальнымъ кипяченіемъ и разводить растворъ до одного литра.

2) Прозрачный растворъ хлористаго олова такой концентрации, чтобы одинъ объемъ его восстанавливалъ  $\frac{1}{2}$ —1 объемъ хлористаго желѣза.

3) Растворъ іода въ іодистомъ кали, содержащій въ 1 к. с. 0,005 грм. іода.

Титрование производится слѣд. образомъ:

Отмѣриваютъ въ маленькую колбу нѣсколько куб. сант. хлористаго олова, прибавляютъ крахмального клейстера и приливаютъ раствора іода до тѣхъ поръ, пока жидкость не будетъ удерживать сянга цвѣта. Количество хлористаго олова и іода замѣчаютъ.

Отмѣриваютъ въ колбочку 10 к. с. хлористаго желѣза, прибавляютъ немного соляной кислоты, нагреваютъ до кипяченія и въ кипящую жидкость приливаютъ раствора хлористаго олова до тѣхъ поръ, пока жидкость не обезцвѣтится. Послѣ этого колбу охлаждаютъ и, прибавивъ крахмального клейстера, титруютъ іодомъ до удерживающагос сянга цвѣта. Количество прибавленнаго іода указываетъ на избытокъ прибавленнаго хлористаго олова.

Воспользовавшись этимъ способомъ, Чельцовъ титръ хлористаго олова, опредѣленный съ помощью отвѣшеннаго количества металлическаго желѣза, выражаетъ окончательно въ количествѣ азота. Съ этою цѣлью титръ на желѣзѣ, найденный непосредственно, должно умножить на  $\frac{14}{168}$ , какъ это видно изъ слѣдующаго уравненія реакціи:  $2C_2H_5(NO_2)_2 + 18HCl + 18FeCl_2 = 2C_2H_5O_2 + 9Fe_2Cl_6 + 6NO + 6H_2O$ ; т. е. 168 вѣсовыхъ частей окисляющагося желѣза отвѣчаютъ 14 вѣсовымъ частямъ азота.

Такъ какъ хлористое желѣзо всегда отчасти окислено, то Чельцовъ предложилъ прибавлять вмѣсто него при анализѣ къ подлежащему веществу чистый желѣзо-амміачный купоросъ и соляную кислоту отдѣльно въ атмосферѣ  $CO_2$ , вслѣдствіе чего  $FeCl_2$ , образовавшееся въ время самой реакціи, нисколько не окисляется кислородомъ воздуха. Количество прибавляемаго желѣзо-амміачнаго купороса было около 20 грм. (число найдено эмпирически), а соляной кислоты удѣльнаго вѣса 1,2 около 100 к. с.

Для анализа употребляется колба около 300 к. с. вмѣстимостью. Колба эта снабжена пробкой, чрезъ которую проходятъ двѣ стеклянныя трубки, изъ которыхъ одна доходитъ до широкой части колбы, а другая едва выступаетъ нижнимъ концомъ изъ пробки. Приспособивъ такимъ образомъ снарядъ, его наполняютъ  $CO_2$ , внося въ навѣску, затѣмъ прибавляютъ желѣзо-амміачный купоросъ и соляную кислоту и, поддерживая постоянный притокъ  $CO_2$ , помѣщаютъ снарядъ въ водную баню, гдѣ нагреваютъ до полнаго растворенія смѣси. Послѣ этого жидкость нагреваютъ до кипѣнія и кипятятъ до тѣхъ поръ, пока не выдѣлится вся окисъ азота. Объ этомъ заключаютъ потому, что растворъ слѣдается прозрачнымъ и принимаютъ бурый цвѣтъ хлорнаго желѣза. Тогда пробку вынимаютъ и обмываютъ трубки водой надъ баллономъ, и къ раствору приливаютъ равный объемъ воды и снова нагреваютъ въ струѣ углекислоты до кипѣнія. Какъ скоро жидкость закипитъ, то тотчасъ приступаютъ къ титрованію хлористымъ оловомъ, которое прибавляютъ до болѣе или менѣе яснаго обезцвѣчиванія, затѣмъ жидкость

охлаждают при усиленном токе  $\text{CO}_2$ , прибавляют крахмального клейстера и титруют обратно иодомъ.

Воспользовавшись способомъ Чельцова для титра полученных мною азотныхъ эфировъ, я, не имѣя чистаго желѣзно-аммиачнаго купороса, подвергъ его предварительно слѣд. анализу: 20 грм. желѣзно-аммиачнаго купороса, 100 к. с. соляной кислоты и 100 к. с. воды внесли порознь въ наполненную  $\text{CO}_2$  колбу, въ которой нагрѣвались на водяной банѣ, при постоянномъ притоке  $\text{CO}_2$  до полнаго растворенія желѣзной соли; тогда жидкость доводилась до кипѣнія и титровалась хлористымъ оловомъ до полнаго обезцвѣчиванія, затѣмъ охлаждалась при усиленномъ притоке  $\text{CO}_2$  и титровалась обратно иодомъ въ присутствіи крахмального клейстера. При подобной операціи мнѣ никогда не случалось при титрѣ иодомъ оттитровать обратно все хлористое олово, синій цвѣтъ являлся уже, когда по расчету въ жидкости оставались еще свободными нѣсколько куб. сант. олова. Это зависитъ отъ того, что желѣзно-аммиачный купоросъ всегда содержитъ нѣкоторое количество соли окиси желѣза. Вслѣдствіе этого я ввелъ въ способъ Чельцова поправку, состоящую въ томъ, что, при опредѣленіи азота въ азотныхъ эфирахъ титромъ, я высчитывалъ изъ употребленнаго количества хлористаго олова то число куб. сант., которое оставалось не оттитрованнымъ обратно при анализѣ желѣзно-аммиачнаго купороса. Число это обыкновенно было около 3-хъ куб. сант., но передъ каждымъ анализомъ его необходимо провѣрять, или же, что лучше, поступать слѣдующимъ образомъ: отвѣшивать 40 грм. желѣзно-аммиачной соли, дѣлать ихъ на двѣ равныя по вѣсу части, изъ которыхъ

одна идетъ для анализа вещества, а другая для опредѣленія окисловъ.

Приготовивъ титръ по Фрезениусу, я провѣрилъ его анализомъ химически чистой, высушенной при  $100^\circ\text{C}$ . селитры, при которомъ ввелъ только-что описанную поправку. Я приведу здѣсь подробно весь анализъ:

Титръ былъ слѣдующій: отношение олова къ иоду было какъ 2 : 9,5; отношение желѣза къ олову какъ 10 : 9,17. слѣдовательно 1 к. с.  $\text{SnCl}_2 = 0,000908$  грм. N. Навѣска селитры = 0,5365.

При титрѣ израсходовано олова 84,5 к. с., а при обратномъ титрѣ иода израсходовано 3,7 к. с. = 0,779 к. с. олова, слѣдовательно хлористаго олова израсходовано собственно 84,5 к. с. — [0,779 к. с. + 1,98 к. с. (поправка)] = 81,744 к. с. Количество же азота будетъ =  $81,741 \times 0,000908 = 0,00742$  грм. N = 13,83%N, теоретическое же содержание для селитры = 13,86%.

Высчитываніе азота идетъ слѣд. образомъ: по Чельцову титръ на желѣзъ долженъ быть помноженъ на  $\frac{14}{168}$  что = 0,833; составляя уравненіе получимъ:

$$X : 0,833 = 10 : 9,17, \text{ т. е. } X = \frac{0,833 \times 10}{9,17} = 0,000908 \text{ грм. N.}$$

Отнош. желѣза  
къ хлор. олову.

Титръ долженъ быть устанавливаемъ передъ каждымъ анализомъ.

Чельцовъ указываетъ на то, что навѣска не должна быть больше 0,3 грм., я же, по крайней мѣрѣ при анализахъ изслѣдуемыхъ мною эфировъ, вынужденъ былъ употреблять навѣски значительно меньшія — 0,15—0,2 грм., такъ какъ въ противномъ случаѣ жидкость была

интенсивно окрашена в желто-бурый цвѣтъ и было крайне трудно подмѣтить конецъ реакціи. При меньшихъ навѣскахъ это неудобство отчасти устраняется, хотя жидкость все-таки остается окрашенной в свѣтло-желтый цвѣтъ.

При анализѣ полученныхъ мною эфировъ по способу Дюма, я, во избѣжаніе возможности вспыхивки, такъ сказать, разводилъ вещество болѣе значительнымъ количествомъ окиси мѣди, чѣмъ это дѣлается обыкновенно. Даже при такой предосторожности сжиганіе должно идти крайне медленно, такъ какъ въ противномъ случаѣ получаются цифры, значительно разнящаяся въ ту и другую сторону. Азотъ собирался въ аппаратѣ Зульковского, а для удаленія воздуха въ началѣ анализа и азота въ концѣ, употреблялся слегка просушенный углекислый марганецъ, который всыпался въ отдѣльную трубку, длиною въ 12—20 сант., которая соединялась гуттаперчевой смывкой съ трубкой для анализа.

Сжиганіе въ открытой трубкѣ по способу Маршана, мнѣ казалось болѣе пригоднымъ для анализа полученныхъ мною эфировъ, чѣмъ сжиганіе въ запаянной трубкѣ. Помѣстивъ, при сжиганіи по способу Маршана, въ платиновую лодочку исследуемое тѣло, я могъ свободно наблюдать за всѣми измѣненіями его, такъ въ данномъ случаѣ я могъ прослѣдить выдѣленіе красно-бурого пара, всученіе тѣла, его побурѣніе и проч. Будучи уже близко знакомъ со свойствами исследуемаго тѣла, я могъ поддерживать въ мѣстѣ нахождения лодочки такую температуру, при которой вещество только постепенно разлагается и постепенно обугливается невзрывал; малѣйшая неосторожность въ этомъ смыслѣ губить анализъ, такъ какъ веще-

ство неизбежно вспыхиваетъ. Во избѣжаніе ошибки, могущей произойти какъ отъ слишкомъ сильнаго тока газовъ черезъ аппараты для поглощенія, такъ равно и вслѣдствіе того, что газы могутъ проходить въ задній конецъ трубки (Меньшуткинъ), я, по совѣту адъюнкта-лаборанта Дианна, употреблялъ при сжиганіи сѣдующаго рода регуляторъ. Большая, около 40 к. с. вышины, трехгорлая стеклянка наполняется до плечиковъ насыщеннымъ растворомъ поваренной соли. Въ боковыя горла этой стеклянки вставлены пробки, снабженныя изогнутыми подъ прямымъ угломъ трубками, нижніе концы которыхъ нѣсколько выходятъ изъ-за края пробокъ, верхній же концевъ одной трубки соединенъ при посредствѣ гуттаперчевой, снабженной жомомъ трубки съ хлоркальціевымъ аппаратомъ, соединеннымъ въ свою очередь съ аппаратами для поглощенія, а другая трубка соединена съ высасывающимъ водянымъ насосомъ. Среднее горло снабжено прямой открытой съ обоихъ концовъ трубкой, которая опускается въ такую глубину, которая окажется необходимой для предолѣнія сопротивленія въ поглощающихъ снарядахъ; она оказывается достаточной тогда, когда при токъ газовъ чрезъ поглотители пузырьки воздуха появляются и въ регуляторѣ. Силу этихъ газовъ чрезъ поглотители можно регулировать жомомъ, находящимся на гуттаперчевой трубкѣ, соединяющей регуляторъ съ аппаратами для поглощенія. Благодаря такому регулятору въ трубкѣ для сжиганія давленіе будетъ почти равно атмосферному, чѣмъ избѣгается возможность проникновенія газомъ въ задній конецъ трубки, а также и диффузія газовъ черезъ смывки. Во все время анализа вплоть до полнаго обугливанія вещества черезъ трубку пропускается сухой воздухъ, кислородъ же пропускается только

во время сжигания самого угля, когда уже устранена всякая возможность вспышки. Анализ ведется 10—12 часов.

Настоящая работа произведена в химической лаборатории под руководством профессора Н. В. Соколова.

## ПОЛОЖЕНИЯ.

1. Молочный сахар при обработке его смесью азотной и серной кислот образует два азотных эфира.

2. Трех-азотный эфир молочного сахара может быть при вторичном обезфировании, с большою вероятностью, переведен в четырех-азотный.

3. Способъ Чельцова въ примѣненіи къ азотнымъ эфирамъ заслуживаетъ полного вниманія.

4. Уничтоженіе военно-санитарныхъ станцій дурно отзовется на санитарномъ состояніи нашей арміи.

5. Сифилитическія команды, устроенныя по проекту Пр. Тарновскаго, принесутъ огромную пользу, какъ въ смыслѣ уменьшенія больныхъ въ госпиталяхъ, такъ и въ смыслѣ леченія болѣзни.

6. Кумысъ, какъ nutritiens и corroborans, представляетъ могущественное средство при многихъ заболѣваніяхъ грудныхъ и брюшныхъ органовъ.

БИБЛИОТЕКА  
Кафедры Общей Гигиены  
Сарбковскаго Медицинскаго Института