

Пржибытек Станислав Александрович

**Некоторые продукты окисления
многоатомных спиртов**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 82-3
ББК 84-4
С75

С75 **Станислав Александрович П.**
Некоторые продукты окисления многоатомных спиртов / Пржибытек Станислав Александрович – М.: Книга по Требованию, 2023. – 41 с.

ISBN 978-5-519-79544-9

ISBN 978-5-519-79544-9

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2023
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2023

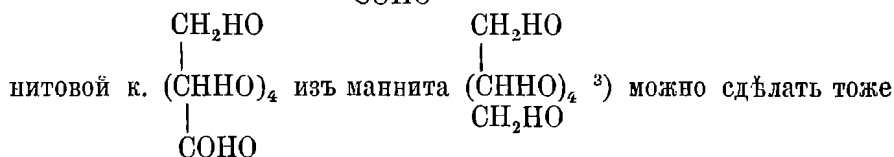
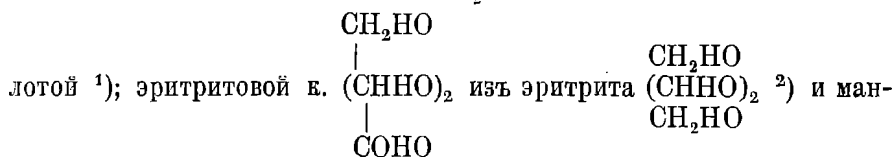
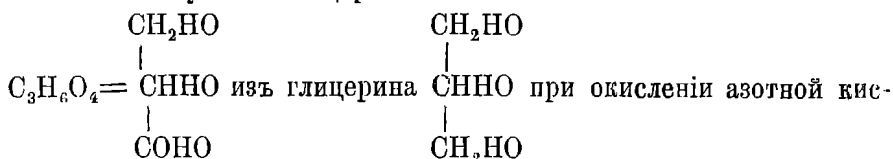
Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг — не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель — вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания — решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

основаніи полученія глицериновой кислоты



заключеніе, какое мы сдѣлали относительно глицерина, т. е., что въ нѣкоторыхъ условіяхъ окисленія спирты эти окисляются въ одноосновныхъ оксикислоты съ тѣмъ же числомъ атомовъ углерода въ частицы, какъ и алкоголи отъ которыхъ исходили.

Далѣе извѣстно, что при окисленіи азотной кислотой маннита и дульцита изомерныхъ между собою шести-атомныхъ спиртовъ получены сахарная ⁴⁾ и слизевая кислота ⁵⁾. Это изомерныя двусосновныя кислоты, которыхъ строеніе выражаютъ общей формулой $[\text{CH}(\text{HO})]_n(\text{COHO})_2$.

На основаніи этихъ фактовъ можно предположить, что ходъ окисленія многоатомныхъ алкоголей общей формулы $(\text{CHON})_n$ и $(\text{CH}_2\text{HO})_2$ таковъ: При слабомъ окисленіи въ частицѣ алкоголя одна первичная спиртовая группа (CH_2HO) окисляется въ карбоксильную (COHO) —получается одноосновная кислота: изъ глице-

¹⁾ N. Socoloff. Ann. der Chem. Pharm. Bd. 106, S. 95; 1858.

Н. Соколовъ. Химическій Журн. Н. Соколова и Энгельгардта, т. I, 1859. стр. 118 и 247. О подородѣ въ органическихъ соединеніяхъ.

H. Debus. Philosoph. Magazine and Journ. of. Sc. (4 series). Vol. XIII 537; 1857. Ibid. (44). Vol. XV 196; 1858.

²⁾ V. De Luynes. Ann. de chim. Phys. (4 serie), II, p. 385; 1864.

E. Sell. Comptes rendus de l'Acad. Paris. T. 61, p. 741; 1865. .

H. Lamparter. Ann. der Chem. Pharm. Bd. 134 S. 269; 1865.

³⁾ Gorup-Besanez. Ann. der Chem. Pharm. Bd. 118, 257; 1861.

⁴⁾ Backhaus. Journ. de Chm. Pharm. (3) 38, 313. Neues Repet. f. Pharm. Bd. IX S. 291. Цитата заимствована изъ Jahresber. f. Chem. 1860 г. 522.

⁵⁾ A. Laurent. Comptes rendus de l'Ac. V. 30 p. 41; 1850.

рина—глицериновая, изъ эритрита—эритритовая и т. д. При окисленіи болѣе энергичномъ обѣ группы CH_2OH алкоголя переходятъ въ карбоксильныя, и такимъ образомъ получаются двуосновныя кислоты: изъ маннита—сахарная, изъ дульцита—слизевая. Если это представленіе о ходѣ окисленія спиртовъ названнаго строенія вѣрно, т. е. если въ окисленіи алкоголей общей формулы $(\text{CHOH})_n (\text{CH}_2\text{OH})_2$ существуетъ извѣстная правильность, то при извѣстныхъ условіяхъ окисленія можно ожидать изъ глицерина $\text{CH}(\text{OH}) (\text{CH}_2\text{HO})_2$ образованія тартроновой кислоты $\text{CH}(\text{OH})(\text{COHO})_2$; изъ четырехатомнаго спирта-эритрита $[\text{CH}(\text{OH})]_2(\text{CH}_2\text{OH})_2$ — образованія одной изъ изомерныхъ винныхъ кислотъ $[\text{CH}(\text{OH})]_2(\text{COHO})_2$. Извѣстные до сихъ поръ факты не даютъ подтвержденія этому предположенію. И такъ, хотя и возможно сдѣлать на основаніи одного факта (образованія сахарной и слизевой к.) тотъ выводъ, что многоатомные спирты $(\text{CHNO})_n (\text{CH}_2\text{OH})_2$ при извѣстныхъ условіяхъ окисленія даютъ двуосновныя оксикислоты $(\text{CHNO})_n (\text{COHO})_2$, но въ виду отсутствія дальнѣйшаго фактическаго подтвержденія, это апіористическое заключеніе не будетъ имѣть должнаго значенія. Желая, съ одной стороны, пополнить недостатокъ въ этомъ отношеніи и, съ другой, осуществить переходъ отъ хорошо изслѣдованнаго спирта—глицерина къ тартроновой кислотѣ, сравнительно мало изученной, и перейти отъ эритрита къ винной, я предпринялъ это изслѣдованіе и нѣкоторые законченные результаты сообщаю въ настоящей статьѣ.

Опыты окисленія глицерина азотной кислотою; полученіе тартроновой кислоты.

Изслѣдованіе продуктовъ окисленія глицерина было предметомъ многочисленныхъ работъ. Укажемъ на изслѣдованія Н. Соколова ¹⁾, Дебуса ²⁾, Барта ³⁾, Гейнца ⁴⁾ и Задтлера ⁵⁾. Изъ этихъ изслѣдованій видно, что среди полученныхъ продуктовъ, констатированныхъ съ положительностью, одна только глицериновая кислота представляетъ продуктъ окисленія глицерина съ сохраненіемъ

¹⁾ Ann. der Chem. Pharm. Bd. 106 s 95; 1858.

²⁾ H. Debus. Philosoph. Magazine and. Journ. of. Sc. (4 series) V. XIII 537 (1857); Ibid (4s) V XV 196 (1858); Ibid. (4s) V. XVI, 438; 1858.

³⁾ L. Barth. Ann. der Chem. Pharm. Bd. 131 s, 341; 1852.

⁴⁾ W. Heintz. Ibid. Bd 152 s. 325; 1869.

⁵⁾ P. Sadtler. Berichte d. deutsch. Chem. Gesell. Berlin. Bd. VIII s. 1456; 1875.

цѣльности частицы, т. е. продуктъ съ тѣмъ же числомъ атомовъ углерода какъ и въ глицеринѣ. Остальные продукты реакціи окисленія суть: а) либо продукты распадѣнія частицы глицерина, какова угольная, синильная, муравьиная, гликолевая, глюкисловая и щавелевая кислоты; али же, какъ увидимъ дальше, продукты синтетическихъ реакцій, идущихъ при окисленіи глицерина, таковы: винородныя кислоты ¹⁾ и вещество съ шестью паями угля въ частицѣ. Что касается образованія тартроновой кислоты при этой реакціи, то въ литературѣ имѣется одно только показаніе Задтлера, который заявляетъ, что въ одномъ случаѣ при окисленіи глицерина азотной кислотой по способу Дебуса ему удалось получить тартроновую кислоту. Изъ аналитическихъ данныхъ онъ приводитъ только содержаніе кальція въ известковой соли и водорода въ самой кристаллической кислотѣ. Такимъ образомъ Задтлеру не удалось показать важнѣйшихъ характерныхъ свойствъ самой кислоты, и—что особенно важно—при повторныхъ опытахъ окисленія глицерина въ тѣхъ же условіяхъ ему не удалось уже получить тартроновой кислоты. Хотя нѣтъ причины сомнѣваться, что кристаллическая кислота, полученная Задтлеромъ изъ глицерина, была тартроновая, но условія ея полученія, такимъ образомъ, остаются совершенно неустановленными.

Желая подтвердить фактъ образованія тартроновой кисл. при дѣйствіи на глицеринъ азотной кис. и ближе опредѣлить условія этого образованія, я сдѣлалъ нѣсколько опытовъ.

Оксималоновая (тартроновая кислота) по нѣкоторымъ указаніямъ ²⁾ легко разлагается въ водныхъ растворахъ уже при выпариваніи. Если это такъ, то распадѣніе тартроновой кисл., конечно, будетъ происходить очень легко въ присутствіи азотной кислоты. Основываясь на этомъ, я и поставилъ первой своей задачей избѣжать значительнаго нагрѣванія при реакціи окисленія глицерина, и опыты были ведены слѣдующимъ образомъ:

Одна вѣсовая часть глицерина (фабрики Зарга, уд. в. 1,235 при 20°, слѣдовательно содержащаго 90,3% глицерина) ³⁾ смѣшивалась съ 2-мя частями воды и 2½ ч. азотной кислоты уд. в.

¹⁾ *Heintz*, loc. cit.

²⁾ *Max Gruber* Berichte d. Deutsch. Chem. Gesell. Bd. 12, S. 514; 1879.

³⁾ Вычислено по таблицѣ *Schweikerta*. *Dingler's. Polytechn. Journ.* Bd. 210, S. 318; 1873.

1,37 (18°C). Небольшія порціи смѣси (въ 300—400 гр.) помѣщались въ колбы или узкіе, тонкостѣнные, стеклянные цилиндры, погруженные въ воду комнатной температуры (около 18°C.). Черезъ сутки или раньше смѣсь окрашивается въ желтый, а затѣмъ въ синій цвѣтъ, и начинаетъ выдѣлять пузырьки газовъ. Выдѣленіе газа при этихъ условіяхъ идетъ совершенно спокойно, и продолжается дней 10—14. Когда выдѣленіе пузырьковъ при указанной температурѣ прекращалось, то въ одномъ ряду опытовъ этимъ и заканчивали реакцію окисленія; въ другомъ ряду—смѣсь, помѣщенная въ колбу съ обратно поставленнымъ холодильникомъ, нагревали еще на водяной банѣ при 25—35°. При этомъ выдѣленіе пузырьковъ газа обнаруживается опять и продолжается хотя медленно; сутокъ черезъ 3—4 оно вновь прекращается ¹⁾).

Продуктъ реакціи представляетъ совершенно безцвѣтную жидкость съ яснымъ запахомъ синильной кислоты. Для удаленія содержащагося въ немъ избытка азотной кислоты я не подвергалъ его выпариванію на водяной банѣ (имѣя въ виду, что при этой манипуляціи возможно дальнѣйшее окисленіе и распаденіе тартровой кислоты), но, разбавивъ водою, насыщалъ поташемъ и осаждалъ пробно среднимъ уксуснокислымъ свинцомъ. Первыя фракціи свинцовой соли были кристалличны и быстро осаждались на дно. Онѣ состояли главнымъ образомъ изъ свинцовой соли щавелевой и небольшого количества виноградной кисл. (отчасти также глицериновой). Далѣе получены были осадки на видъ аморфной соли.

Аморфная свинцовая соль собрана на фильтръ, промыта водою, нагрѣтой до 30—50° (что значительно ускоряетъ промываніе. Осадокъ ссѣдается и промывается скоро); она высушена при 100°, затѣмъ измельчена, суспендирована въ водѣ и разложена сѣроводородомъ. Кислая, окрашенная въ желтый цвѣтъ жидкость отдѣлена отъ сѣрнистаго свинца, сгущена выпариваніемъ на водяной банѣ при 50—70°, причемъ она окрасилась въ желто-бурый цвѣтъ, и оставлена въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой.

Въ эксикаторѣ жидкость затвердѣла въ кристаллическую

¹⁾ Если вышеописанную смѣсь глицерина и азотной кислоты сейчасъ же послѣ ея приготовленія подвергнуть нагреванію на водяной банѣ до 25—35°, то въ началѣ никакой реакціи незамѣтно, но спустя 2—5 час. начинается бурная реакція. Жидкость сильно разогрѣвается и пѣнится вслѣдствіе обильнаго и энергичнаго выдѣленія газовъ, окрашенныхъ въ бурый цвѣтъ. Поэтому нагреваніе смѣси до 25—35° доводилось только къ концу реакціи окисленія.

массу, напоминающую по виду мезовинную кислоту. Эта кристаллическая масса, при нагревании на платиновой пластинке, пучилась и чернела, распространяя при этомъ запахъ карамели; съ растворомъ гипса при прибавленіи амміака давала кристаллическій осадокъ; при насыщениі ея крѣпкого воднаго раствора ѣдкимъ кали дала тотчасъ же обильный кристаллическій осадокъ. Осадокъ этотъ оказался кислой калиевой солью *виноградной кислоты* (А). Маточный же растворъ содержалъ калиевую соль *тартроновой кислоты* (В).

А) Изъ *труднорастворимой кислой калиевой соли* была приготовлена свинцовая и послѣдняя разложена сѣроводородомъ. Полученная этимъ путемъ *кислота* выкристаллизовалась изъ воднаго раствора въ видѣ крупныхъ, безцвѣтныхъ ромбональных призмъ, невыѣтривающихся на воздухѣ. При накаливаніи она пучилась и чернѣла, распространяя запахъ пригорѣлаго сахара; осаждала растворы гипса. Эти свойства указывали уже, что данная кислота есть *виноградная*, но для полного убѣжденія сдѣланы еще опредѣленіе содержанія кристаллизационной воды и анализъ.

1) 0,1568 гр. кристаллической кислоты при 100° потеряли 0,0162 гр., что составляетъ 10,33%. Кристаллическая виноградная кислота $C_4H_6O_6 + H_2O$ при этихъ условіяхъ теряетъ 10,71%. ($1H_2O$).

2) 0,1250 гр. высушенной при 100° кислоты при сжиганіи съ окисью мѣди дали 0,1492 гр. CO_2 и 0,0493 гр. H_2O .

Найдено.

Вычислено по формулѣ

		$C_4H_6O_6$.
С.	32,32 %	32,00 %.
Н.	4,32 „	4,00 „

На основаніи этихъ данныхъ можно утверждать съ положительностью, что полученная кислота есть виноградная. На образованіе виноградной кисл. при окисленіи глицерина по способу Дебуса указалъ уже Гейнтцъ. *) Я могу прибавить только, что при вышеописанныхъ условіяхъ окисленія глицерина кислоты этой образуется немного (около $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ % относительно вѣса взятаго глицерина) и больше всего въ тѣхъ случаяхъ, когда окисленіе ведутъ при нагреваніи (до 40—60°).

В) *Легко растворимая кислая калиевая соль* давала кристаллическій осадокъ отъ прибавленія спирта къ ея раствору. Она была переведена въ *свинцовую соль* осажденіемъ раствора уксус-

*) W. Heintz. Ann. der. Chem. Pharm. Bd. 152. S. 325; 1869.

нокислымъ свинцомъ. Для выдѣленія свободной кислоты свинцовая соль разложена сѣководородомъ.

Полученный водный растворъ кислоты при сгущеніи въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой нѣсколько окрасился въ желтый цвѣтъ и сполна затвердѣлъ въ кристаллическую массу, которая мѣстами имѣетъ видъ удлинненныхъ пластинокъ, сгруппированныхъ звѣздочками. Желая получить болѣе крупныя, ясно образованныя кристаллы кислоты, я растворилъ ее въ водѣ и оставилъ въ эксикаторѣ надъ H_2SO_4 , но крупныхъ кристалловъ мнѣ получить не удалось. При сгущеніи кислота перешла въ кристаллическую массу, совершенно безцвѣтную, мѣстами непрозрачную, какъ бы вывѣтривающуюся. Кислота эта не давала осадка съ растворомъ гипса (слѣдовательно, не содержала примѣси виноградной); при обработкѣ эфиромъ растворялась въ немъ, хотя съ трудомъ. Будучи высушена въ эксикаторѣ до постояннаго вѣса, она не теряла въ вѣсѣ при 100° . Точки плавленія ея я не опредѣлялъ, имѣя въ виду то, что она не будетъ характерна, такъ какъ числа, данныя для температуры плавленія тартроновой кислоты различными изслѣдователями, сильно варьируютъ между собою. При томъ же, по нѣкоторымъ наблюденіямъ, тартроновая кислота плавится съ разложеніемъ.¹⁾

При насыщеніи воднаго раствора кислоты баритовой водой получился клочковатый, бѣлый осадокъ, который отъ прибавленія небольшого количества уксусной кислоты вполнѣ перешелъ въ растворъ. Растворъ этотъ выпаренъ до суха на водяной банѣ при слабомъ нагрѣваніи. Такимъ образомъ получилась соль въ видѣ бѣлыхъ, блестящихъ мелкихъ кристалловъ, трудно растворимыхъ въ холодной водѣ. Эта баріевая соль собрана на фильтръ, промыта водою и высушена до постояннаго вѣса при $100-105^\circ$. При накаливаніи на платиновой пластинкѣ она бурѣетъ, вздуваясь и рас-

¹⁾ По Десеню тартроновая кисл. плавится при 175° (Dessaignes. Comptes rendus del'Ac. T. 34 p. 731; 1852); Гримо и Петріевъ даютъ ей т. пл. 145° (Grimaux. Bull. Soc. Chim. Paris. 1877 p. 440; Петріевъ. Журн. рус. Хим. Общ. X. (1). 152; 1878). По Demole (Berichte d. deutsch. Chem. Gesell. Bd. 10 S. 1878; 1877) т. пл. $150-151$. По Max Gruber'у тартроновая к. пл. при 155° , разлагаясь (Berichte d. deutsch. Chem. Gesell. Bd. XII S. 514, 1879). Н. Brunner даетъ т. пл. около 170° (Ibid. Bd. XII. S. 542). Наконецъ, по Конраду и Бишофу тартроновая к. плавится только при 182° , распадаясь при этомъ на CO_2 , H_2O и гликолидъ. (Conrad. u. Bischoff. Ibid. Bd. XIII 595; 1880).

пространія запахъ, напоминающій запахъ пригорѣлаго сахара. Анализъ этой соли далъ слѣдующіе результаты:

1) 0,2051 гр. соли при сожженіи съ хромово-кислымъ свинцомъ дали 0,1041 гр. CO_2 и 0,0150 гр. H_2O .

2) 0,525 гр. соли дали 0,1395 гр. BaSO_4 , слѣдовательно Ba 0,0820 гр.

Отсюда вычислено. Формула $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5\text{Ba}$.

	1	2	требуетъ.
C.	13,81%	>	14,11%
H.	0,82	>	0,78
Ba.	53,77		53,71

На эти опыты истраченъ былъ весь запасъ кислоты, бывшей у меня въ рукахъ. Во всякомъ случаѣ описанныя свойства кислоты кислой калиевой и баріевой соли не оставляютъ сомнѣнія, что мы имѣемъ дѣло съ оксималоновой или такъ называемой тартроновой кислотой. Образование ея можно было констатировать въ нѣсколькихъ опытахъ окисленія глицерина. Можно думать поэтому, что оксималоновая кислота составляетъ нормальный продуктъ окисленія глицерина, но что легкая разрушаемость этой кислоты ¹⁾ причиною тому, что въ данныхъ условіяхъ опытовъ нельзя было получить ее въ значительномъ количествѣ. Образование этой кислоты (тартроновой) съ извѣстнымъ строеніемъ $\text{CH}(\text{OH}) \begin{smallmatrix} \text{COHO} \\ \text{COHO} \end{smallmatrix}$ изъ глицерина указываетъ во 1-хъ на то, что въ нѣкоторыхъ условіяхъ окисленія обѣ первичныя спиртовыя группы глицерина могутъ переходить въ карбоксильныя раньше, чѣмъ окислится его вторичная алкогольная группа, во 2-хъ подтверждаетъ еще разъ формулу, придаваемую глицерину $\text{CH}(\text{OH}) \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{smallmatrix}$.

Опыты окисленія эритрита азотной кислотой.

Результаты окисленія азотной кислотой четырехатомнаго спирта

эритрита $\begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{HO})\text{CH}_2\text{HO} \\ | \\ \text{CH}(\text{HO})\text{CH}_2\text{HO} \end{smallmatrix}$ вполне согласуются съ высказаннымъ въ

¹⁾ Можетъ быть, что тартроновая кисл. въ условіяхъ опытовъ отчасти окисляется въ мезогалеую $\text{C}(\text{OH})_2(\text{COHO})_2$, которая, какъ извѣстно, весьма легко разлагается, теряя углекислоту и переходя въ щавелевую; отчасти же (тартроновая) распадается съ потерей CO_2 и образованіемъ гликолевой. Какъ щавелевая, такъ и гликолевая кислоты и извѣстны какъ продукты окисленія глицерина азотной кислотой (Гейнцъ).

началъ предположеніемъ. Они доказываютъ, что, дѣйствительно, при извѣстныхъ условіяхъ окисленія одна группа $\text{CH}_2(\text{HO})$ эритрита окисляется въ COHO — получается одноосновная *эритритовая* кислота

$\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{HO}$ \

тобоя кислота $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}(\text{OH})\text{COHO} \end{array}$; въ другихъ условіяхъ обѣ первич-

ныя спиртовые группы эритрита переходятъ въ карбоксильныя въ то время какъ его вторичныя алкогольныя группы остаются еще нетронутыми. Такимъ образомъ, получается *винная* кислота $\text{CH}(\text{OH})\text{COHO}$ $\text{CH}(\text{OH})\text{COHO}$.

Эритритовая кислота была уже въ рукахъ нѣсколькихъ изслѣдователей (De Luynes, Sell, Lamparter ¹⁾), но изучена она мало.

Что касается винной кислоты, то она была получена мною изъ эритрита при окисленіи азотной кислотой ²⁾). Условія, которыя изъ сдѣланныхъ опытовъ оказались наиболѣе пригодными для данной цѣли, слѣдующія: къ раствору одной части эритрита въ $2\frac{1}{2}$ ч. воды приливаютъ $2\frac{1}{2}$ вѣсовыхъ части чистой азотной кислоты удѣльнаго вѣса 1,37. (18°C). Вначалѣ никакой реакціи незамѣтно, но спустя нѣсколько часовъ она обнаруживается тѣмъ, что жидкость начинаетъ выдѣлять пузырьки газа и окрашивается въ синій цвѣтъ. Если эту жидкость оставить при обыкновенной, комнатной температурѣ (около 18°C .), то выдѣленіе газа идетъ медленно и не прекращается и по прошествіи мѣсяца. Поэтому, чтобы ускорить реакцію, приливъ азотную кислоту къ раствору эритрита (въ указанной пропорціи), смѣсь эту помѣщаютъ въ колбу съ обратно поставленнымъ холодильникомъ и нагреваютъ на водяной банѣ до 25° — 50° . При этой температурѣ выдѣленіе газовъ бурого цвѣта идетъ не сильно и прекращается послѣ недѣльнаго нагреванія. Продуктъ реакціи—есть безцвѣтная жидкость, сильно пахнущая синильной кислотой и отчасти и окислами азота. Отъ прибавленія ѣдкаго кали она не окрашивается въ бурый цвѣтъ; (это указываетъ, что въ ней нѣтъ уже веществъ съ альдегиднымъ характеромъ). Для того, чтобы жидкость эту освободить отъ избытка азотной кислоты и летучихъ продуктовъ окисленія (угольной, синильной кислоты), ее осторожно нагреваютъ на водяной банѣ. При этомъ отъ времени до времени къ сгущаемой жид-

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Журн. Р. Х. О. т. XII, (1) 208; 1880.

кости приливаютъ воду, чтобы объемъ жидкости не измѣнялся. Безъ этой предосторожности при извѣстномъ сгущеніи опять обнаруживается окисляющее дѣйствіе азотной кислоты. Жидкость окрашивается въ желтый цвѣтъ и начинаетъ выдѣлять пузырьки окисловъ азота. Полученную такимъ образомъ безцвѣтную жидкость разбавляютъ водою и насыщаютъ углекислымъ свинцомъ. Образовавшійся при этомъ бѣлый, клочковатый осадокъ свинцовой соли оставляютъ съ жидкостью на сутки, чтобы осадокъ сдѣлался болѣе плотнымъ, собираютъ его на фильтръ и промываютъ холодной водою. (Опытъ показалъ, что промываніе осадка значительно облегчается, если, до осажденія, жидкость нагрѣть примѣрно до 50°. Осадокъ тогда быстро собирается на дно, дѣлается плотнымъ, зернистымъ и легко промывается). Затѣмъ свинцовую соль, высушивъ при 100°, измельчаютъ въ тонкій порошокъ и суспендировавъ въ водѣ, разлагаютъ сѣроводородомъ. Растворъ, отдѣляемый отъ сѣрнистаго свинца фильтрованіемъ, былъ сгущенъ на водяной банѣ и поставленъ въ эксикаторъ надъ сѣрной кислотой. Въ скоромъ времени вся жидкость превратилась въ сплошную массу кристалловъ, слегка окрашенныхъ въ желтый цвѣтъ. При изслѣдованіи оказалось, что эта кристаллическая масса состоитъ изъ смѣси винной и щавелевой кислотъ. Дѣйствительно, если эту кислоту растворить въ водѣ и насытить известковой водою, то получается обильный клочковатый осадокъ. Осадокъ этотъ при обработкѣ уксусной кислотой отчасти перешелъ въ растворъ; часть же его осталась нерастворимой и состояла изъ чистой щавелево-известковой соли.

Известковая соль, растворимая въ уксусной кислотѣ при медленномъ выпариваніи раствора на водяной банѣ выдѣлилась въ видѣ мелкихъ, блестящихъ, твердыхъ пластинокъ, слегка окрашенныхъ въ желтый цвѣтъ. При разсматриваніи подъ микроскопомъ она имѣетъ видъ мелкихъ ромбическихъ таблицъ. При накаливаніи на платиновой пластинкѣ она сильно пучится, чернѣетъ, распространяя запахъ напоминающій запахъ жженого сахара, и медленно сгораетъ оставляя бѣлый остатокъ. Азота не содержитъ (какъ показалъ отдѣльный опытъ: прокалываніе съ калиемъ и испытаніе полученнаго продукта помощію соли закись-окиси желѣза. Синяго осадка берлинской лазури при этомъ не явилось). Свѣжеосажденная соль легко растворяется въ уксусной кислотѣ, но разъ

высушенная она уже съ трудомъ переходитъ въ растворъ даже въ кипящей уксусной кислотѣ ¹⁾).

Въ соляной кислотѣ кальціевая соль легко растворима; при насыщениі этого раствора амміакомъ она опять выдѣляется въ бѣлыхъ, блестящихъ кристаллахъ. Анализъ соли, высушенный при 130—145°, далъ слѣдующіе результаты:

1) 0,2077 гр. соли при сожженіи съ хромовокислымъ свинцомъ дали 0,1793 гр. CO_2 и 0,0658 гр. H_2O .

	Найдено:	Вычислено для $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca}$
C	23,50%	23,30%
H	3,51 „	2,91

2) 0,1727 гр. известковой соли при прокаливаниі оставили 0,0453 гр. CaO , что отвѣчаетъ 18,80% Ca . Соль состава $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ содержитъ 19,41% Ca . Слѣдовательно, соль, высушенная при 130—140° удерживаетъ еще частицу кристаллизаціонной воды ²⁾).

Для того, чтобы выдѣлить свободную кислоту, известковая соль переведена въ калиевую обработкой воднымъ растворомъ поташа при нагреваніи. Щелочной растворъ, отфильтрованъ отъ CaCO_3 , насыщенъ уксусной кислотой и осажденъ среднимъ уксуснокислымъ свинцомъ. Свинцовая соль собрана на фильтръ, тщательно промыта водою, суспендирована въ водѣ и разложена сѣроводородомъ.

Выдѣленная такимъ образомъ *свободная кислота* кристаллизуется изъ воды длинными призматическими кристаллами, собранными въ видѣ лучей, выходящихъ изъ нѣсколькихъ центровъ. Иногда къ этимъ кристалламъ были примѣшаны кристаллы, имѣ-

¹⁾ Здѣсь кстати можно замѣтить, что обработку известковой соли уксусной кислотой для испытанія растворима ли въ ней соль или нѣтъ предварительно слѣдуетъ вести на холоду въ виду того, что при нагреваніи во многихъ случаяхъ легко совершается переходъ легко растворимой соли, содержащей кристаллизаціонную воду въ соль безводную или менѣе водную, мало растворимую. Это явленіе извѣстно: для примѣра можно привести недавно наблюденный фактъ надъ баріевой солью фумаровой кислоты $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO}_2)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$. При кипяченіи раствора этой соли выдѣляется безводная трудно растворимая соль (R. Anschütz. Berichte d. deutsch. Chem. Gesell. Bd XII, S. 2280; 1879).

²⁾ Не совершены совпаденіе полученныхъ чиселъ съ вычисленными, я могу объяснить тѣмъ, что изслѣдуемой образецъ известковой соли не былъ достаточно очищенъ. Въ данномъ случаѣ у меня было немного кальціевой соли, выдѣленной изъ продукта окисленія 5 гр. ̣ритрита.