

Л. Физер, М. Физер

Органическая химия
Углубленный курс. Том 1

Москва
«Книга по Требованию»

УДК 54
ББК 24
Л11

Л11 **Л. Физер**
Органическая химия: Углубленный курс. Том 1 / Л. Физер, М. Физер – М.: Книга по Требованию, 2024. – 680 с.

ISBN 978-5-458-50314-3

Первый том систематизированного учебного и справочного руководства по органической химии. Освещены достижения теоретической и прикладной органической химии, особое внимание уделено промышленным методам и реакциям органического синтеза. Может служить справочником для инженерно-технических работников самых различных отраслей химической промышленности и ценным руководством для органиков-исследователей всех направлений.

ISBN 978-5-458-50314-3

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2024
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2024

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.

ПРЕДИСЛОВИЕ Л. ФИЗЕРА К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Около двадцати лет назад я был удивлен и обрадован, узнав о появлении в 1941 г. русского перевода моей книги «Химия природных соединений фенантренового ряда», что свидетельствовало о признании ее значения для русских химиков. О выходе в свет русских переводов «Органической химии», написанной Мэри Физер и мной, и моей книги «Эксперимент в органической химии» (1960) я также узнал вскоре после их издания. Я вновь оценил честь, оказанную этим книгам появлением их в русском переводе, но вместе с тем несколько сожалел о том, что не имел возможности сотрудничать с советскими переводчиками и редакторами, с тем чтобы по возможности улучшить эти издания.

Благодаря счастливому обстоятельству издание данной книги было подготовлено при моем активном сотрудничестве, длившемся более года. Этому способствовало посещение моей лаборатории известным советским ученым академиком М. М. Шемякиным. Узнав, что предполагается издание русского перевода 3-го издания нашей книги «Органическая химия», я высказал предположение, что советским химикам и студентам будет интереснее и полезнее подготавливаемая нами новая книга «Advanced Organic Chemistry», нежели старый учебник. Благодаря вмешательству академика М. М. Шемякина планы издания перевода были изменены, и, таким образом, русский перевод этой книги является результатом дружеской неофициальной дискуссии между представителями обеих наших стран.

Мое участие в подготовке русского издания, доставившее мне большое удовольствие, заключалось в следующем. Как только появилась корректура американского издания, я отправил экземпляр ее в СССР с целью ускорить работу русских переводчиков. Кроме того, я приложил отпечатки примерно 70 фотографий, с тем чтобы эти иллюстрации могли быть воспроизведены как можно лучше. Редактору русского перевода было сообщено о всех замеченных в американском издании опечатках. Наиболее существенной была подготовка ряда дополнений, излагающих результаты исследований, опубликованных после 1-го июля 1961 г. — конечной даты литературы, использованной для американского издания. Новый материал был выслан, когда русский перевод уже близился к концу. Таким образом, в русском издании охват мировой химической литературы доведен до более позднего времени. Так, в книгу вошел

описанный в 1962 г. М. М. Шемякиным, Ю. А. Овчинниковым и сотрудниками изящный синтез циклотетрадецепептида, строение которого на протяжении более чем десятилетия приписывалось энниатину В, высокоактивному антимикробному веществу, выделенному в 1947 г. в Швейцарии. Строение синтетического вещества, четко вытекающее из самого синтеза, было однозначно подтверждено данными физических исследований и анализом продуктов деградации. Установив, что полученное вещество не обладает физическими свойствами и антимикробной активностью энниатина В, авторы пришли к выводу о неправильности строения, приписывавшегося антибиотику.

Я надеюсь, что эта книга будет полезна для советских химиков, исследователей и преподавателей. Для студентов она окажется не только полезным учебным пособием, но и будет стимулировать интерес к органической химии. За последние два десятилетия органическая химия сделала огромный шаг вперед, и я надеюсь, что у многих советских студентов возникнет желание участвовать в будущем прогрессе этой увлекательной области науки.

ЛУИС Ф. ФИЗЕР
КЭМБРИДЖ, МАССАЧУСЕТС

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ АВТОРОВ К АМЕРИКАНСКОМУ ИЗДАНИЮ

В этой книге мы попытались изложить по возможности полно основы органической химии с точки зрения современных теоретических воззрений. Нами был принят несколько необычный план построения книги. Так, в первые три главы вошли следующие разделы: теория строения; ковалентная связь; водородная связь; кислоты и основания Льюиса; энергия активации; переходные состояния и промежуточные соединения; теория молекулярных орбит (CH_4 , C_2H_6); строение и номенклатура углеводородов, спиртов, аминов, кислот, карбонильных соединений; конформационная устойчивость производных этана и циклогексана; рассмотрение резонанса в ацетат-ионе; типы ароматических соединений и резонансная стабилизация; вывод индукционных эффектов, исходя из величин ρ_K ; стереохимия. На основании этого комплекса сведений оказалось возможным изложить на современном уровне успехи развития химии алканов, алкенов и др. Там, где это было возможно, мы придерживались принципа изложения материала по темам и выбирали материал, наилучшим образом иллюстрирующий современное состояние данной области. Некоторые из приведенных сведений взяты из последних работ, другие опубликованы уже давно, но лишь сейчас могут быть должным образом оценены. Мы старались уделить должное внимание историческим аспектам, современным теоретическим взглядам и технике эксперимента.

Отобранный материал включает много ведущих современных исследований. Некоторые менее интенсивно развивающиеся направления химии, рассмотренные в 3-ем издании нашей книги «Органическая химия», в настоящую книгу не вошли из-за большого ее объема. В то же время, излагая хорошо известные реакции, мы иллюстрировали их примерами, взятыми из специальных областей. Например, использование трех типов защитных групп для гидроксильной группы в синтезе уридиндифосфат-глюкозы; использовании реакции Виттига в полном синтезе ликопина, витамина D_3 и квинквифенила; свойства трех типов спиртовых гидроксильных групп в молекуле кортизола; механизм расщепления винильных гликольных группировок стереоизомерных стероидных диолов.

Попытка снабдить книгу исчерпывающей библиографией привела бы к чрезмерному увеличению ее объема. Приводимые же в тексте имена, даты и биографические справки дают достаточные указания на ли-

тературные источники. Эти сведения об отдельных членах исследовательских групп, безусловно, повышают интерес к излагаемому исследованию. Биографические данные об американских ученых частично заимствованы нами из издания «Американские ученые». К сожалению, подобные издания об ученых других стран отсутствуют, и мы заранее извиняемся за возможные пропуски, объясняющиеся отсутствием информации, а иногда, может быть, недосмотром.

С большим удовольствием приносим сердечную благодарность нашим консультантам, которые прочитали книгу в гранках и внесли в нее исправления и улучшения, а именно: Джилберту Сторку (Колумбийский университет), Альфреду Т. Бломквисту (Корнельский университет), Теодору Л. Кейрнсу (фирма Дюпон), Полю Стечеру и Барбаре М. Шафрански (редактор и помощник редактора издания «Merk Index»). Мы благодарим научных сотрудников Амарешвар Чэттерйи, Муса З. Назер и Вивин Вьегас за тщательное чтение корректур и их выверку, а также химиков, любезно проверивших отдельные главы и разделы книги — Чарльза К. Бредшера, Альберта В. Бургшталера, Гарри Г. Вассермана, Теодору У. Грин, Хипа Дж. Даубена мл., Уильяма С. Даубена, Томаса Л. Джекобса, Е. Р. Г. Джонса, Эрнеста Л. Элиела, Чарльза Н. Кимберлина, Джерарда Л. Клосса, Джеральда Майнвальда, Мелвина С. Ньюмена, Алекса Никсона, Эдварда К. Тэйлора, Марка К. Уайтинга, Саула Уинстейна, Джека Хайна, Гастона Л. Шмира. Мы благодарим Нельсона К. Рихтмайера и Мелвилла Л. Вольфрома за полезные советы, относящиеся к главе об углеводах, но хотим отметить, что они энергично возражали против того, что мы не всегда придерживались правил Американского и Английского комитетов по номенклатуре углеводов.

ЛУИС Ф. ФИЗЕР
МЭРИ ФИЗЕР
КЭМБРИДЖ, МАССАЧУСЕТС
1 ИЮЛЯ 1961 Г.

ПРИРОДА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1.1 Введение. — Некоторые органические соединения были известны еще в глубокой древности. Доисторические люди использовали сахар как сладкое начало сахарного тростника, а также знали, что при брожении виноградного сока содержащийся в нем сахар $C_{12}H_{22}O_{11}$ превращается в спирт C_2H_6O . Очень давно было замечено, что вино на воздухе скисает с образованием уксуса — разбавленного раствора уксусной кислоты (лат. *acelum* — уксус); протекающее при этом химическое превращение состоит в окислении спирта в уксусную кислоту $C_2H_4O_2$ под действием микроорганизма *Acetobacter*. Издавна люди употребляют в пищу растительные масла и животные жиры, и уже многие столетия им известен способ приготовления мыла из жиров. Древние египтяне и римляне окрашивали хлопчатобумажные, шерстяные и шелковые ткани в синий цвет с помощью индиго $C_{16}H_{10}O_2N_2$. Окраска хлопчатобумажных тканей в яркие оттенки красного производилась с помощью вещества, содержащегося в корне марены. Впоследствии было установлено, что красящим веществом являлся ализарин $C_{14}H_8O_4$. Финикийцы выделяли из редкого вида моллюсков краситель античный пурпур $C_{16}H_8Br_2O_2N_2$.

Простейший метод дистилляции, впервые примененный для получения скипидара из сосновой смолы, был использован в IX веке нашей эры для повышения содержания спирта в вине. В XVI и XVII веках изучалась деструктивная перегонка многих растительных продуктов. При пиролизе древесины без доступа воздуха (1661) наряду с древесным углем был получен дистиллят, названный древесным уксусом (англ. *pyroligneous acid*, от греч. *пиро* — огонь, лат. *lignum* — дерево), который представляет собой водный раствор уксусной кислоты, метилового спирта CH_4O и ацетона C_3H_6O . В результате деструктивной перегонки янтаря была выделена янтарная кислота $C_4H_6O_4$ (лат. *succinum* — янтарь); при пиролизе бензойной смолы (1608) были получены бензойная кислота $C_7H_6O_2$ и бензиловый спирт C_7H_8O . Эти вещества не встречаются как таковые в природе; они представляют собой лишь фрагменты природных соединений, отщепляющиеся при их распаде. Изучение органиче-

* Перевод Ю. А. Берлина.

ских соединений в их нативной форме было начато Шееле¹ в 1769—1786 гг. Он обнаружил, что из растительных или животных экстрактов часто удается изоллировать кислые компоненты превращением их в нерастворимую кальцевую или свинцовую соль и затем действием на эту соль минеральной кислотой. Таким путем он выделил винную кислоту $C_4H_6O_6$ из винограда, лимонную кислоту $C_6H_8O_7$ из лимона, яблочную кислоту $C_4H_6O_5$ из яблок, галловую кислоту $C_7H_6O_5$ из чернильных орешков, молочную кислоту $C_3H_6O_3$ из скисшего молока, мочевую кислоту $C_5H_4O_3N_2$ из мочи и щавелевую кислоту $C_2H_2O_4$ из лесного щавеля. Кроме того, Шееле получил щавелевую кислоту окислением сахара азотной кислотой; он открыл также глицерин $C_3H_8O_3$ как общий фрагмент молекулы всех животных жиров и растительных масел. Другие химики того времени выделили мочевины CH_4ON_2 из человеческой мочи (Руэль, 1773), гиппуровую кислоту $C_9H_9O_3N$ из лошадиной мочи (Либих, 1829), холестерин $C_{27}H_{46}O$ из тканей животных (Шеврёль², 1815), морфин $C_{17}H_{19}O_3N$ из опиума (Сертьюрнер³, 1805) и некоторые другие алкалоиды (вещества, подобные щелочам, т. е. основания) — хинин, стрихнин, бруцин и цинхонин (Пельтье и Каванту, 1820).

Классические исследования процесса горения, проведенные Лавуазье⁴ (1772—1777), дали первое доказательство химической природы веществ, получаемых из живых организмов. Шееле и Пристли⁵ независимо друг от друга открыли кислород. Лавуазье установил, что воздух состоит из кислорода и инертного газа, названного им азотом, и первым выяснил, что горение представляет собой процесс взаимодействия вещества с кислородом воздуха. Он показал, что сера, фосфор и углерод сгорают с образованием кислотных окислов (т. е. окислов, которые в присутствии воды превращаются соответственно в серную, фосфорную и угольную кислоты), а металлы дают основные окислы. Лавуазье разработал метод сжигания образца органического соединения в маленькой лампе, плавающей на поверхности ртути под колоколом, содержащим кислород или воздух. Все исследованные им соединения образовывали при горении углекислый газ и воду и, следовательно, содержали углерод и водород. По количеству выделяющейся двуокиси углерода, определяемой путем ее поглощения раствором едкого кали, можно было судить о содержании углерода в сожженном образце, а по количеству образующейся воды — о содержании водорода. Так появился метод, дававший возможность идентифицировать элементы, содержащиеся в веществах органического происхождения, и приближенно определять относительные количества этих элементов.

С помощью приближенного метода Лавуазье было установлено, что некоторые органические соединения состоят лишь из углерода и водорода; они получили название углеводов. Так, оказалось, что главными компонентами скипидара являются углеводороды $C_{10}H_{16}$, а нефть представляет собой сложную смесь большого числа углеводов. При сжигании ряда других соединений также получались только углекислый газ и вода, но суммарное содержание углерода и водорода состав-

¹ Карл Вильгельм Шееле (1742—1786); родился в Штральзунде (Германия); работал аптекарем в Стокгольме, Упсале, Кепинге. Ученый-самоучка, для которого химические исследования являлись побочным занятием; достиг редкого искусства в работе с лабильными органическими соединениями.

² Мишель Эжен Шеврёль (1786—1889); родился в Анжере; работал в Париже.

³ Фридрих В. Сертьюрнер (1783—1841); родился в Падерборне; работал аптекарем в Гамельне.

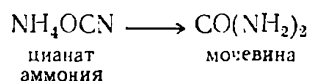
⁴ Антуан Лавуазье (1743—1794); родился в Париже (Франция). Лит.: D. Mc Kie, Antoine Lavoisier, Lippincott.

⁵ Джозеф Пристли (1733—1804); родился в Йоркшире (Англия).

ляло менее 100%, откуда был сделан вывод, что эти соединения состоят из углерода, водорода и кислорода (сахар, спирт, уксусная кислота). Немногие из известных в то время органических соединений при сгорании в атмосфере кислорода образовывали углекислый газ, воду и азот (не поглощающийся щелочью). и, следовательно, они должны были содержать азот (мочевина, мочева́я кислота, индиго). Изучение все увеличивавшегося числа веществ растительного и животного происхождения привело к поразительному выводу, что в состав всех этих веществ, резко различающихся по характеру и свойствам, входят в разных соотношениях лишь несколько элементов: С, Н, О и N. Все упомянутые ранее соединения (кроме античного пурпура) состоят из этих четырех элементов. В различных сочетаниях эти элементы образуют твердые, жидкие и газообразные вещества, которые могут иметь кислый или сладкий вкус, синий или красный цвет, могут являться необходимыми составными частями человеческой пищи или, напротив, растительными веществами, ядовитыми для животных организмов.

Совсем иная картина обнаружилась при изучении неорганических веществ минерального происхождения. Большое число такого рода исследований было проведено в начале XIX века, особенно при участии талантливых шведских и финских химиков и минерологов, изучавших руды, найденные в Швеции. Для этих материалов характерно чрезвычайное разнообразие элементарного состава, так что исследователю, впервые анализовавшему какой-либо минерал, часто удавалось открыть новый элемент. В 1807 г. было известно 36 элементов, а к 1830 г. их число возросло до 53.

Шведский химик Берцелиус¹ первый предложил (1807) называть вещества, получаемые из живых организмов, органическими соединениями. То, что эти вещества состоят из ограниченного числа определенных элементов, резко отличает их от неорганических веществ. Кроме того, органические соединения горючи и многие из них чувствительны к умеренному нагреванию и действию кислот или щелочей. Так как органические соединения, известные в начале XIX века, являлись продуктами жизнедеятельности, то Берцелиус, Жерар² и другие ведущие химики того времени считали, что органические вещества могут возникать только при воздействии «жизненной силы», присущей живым клеткам. В то время как неорганические соединения получались искусственным путем в лаборатории, осуществить химический синтез органических соединений представлялось невозможным. Однако в 1828 г. немецкий химик Вёлер³ обнаружил, что при упаривании водного раствора неорганической соли — цианата аммония образуется мочеви́на, идентичная выделенной из мочи:



Вёлер многократно повторял эти опыты, пока окончательно не убедился, что они опровергают представления о жизненной силе. В письме к Берцелиусу он пишет: «Должен сообщить Вам, что я могу приготовить мочеви́ну, не нуждаясь для этого ни в почке, ни в живом организме вообще, будь то организм человека или собаки».

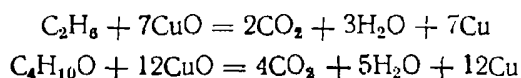
¹ Йонс Якоб фон Берцелиус (1779—1848); работал в Стокгольме.

² Шарль Фредерик Жерар (1816—1856); родился во Франции; работал в Страсбурге.

³ Фридрих Вёлер (1800—1882); родился в Страсбурге; работал в Гёттингене. Лит.: Вег., 23, 329 (1890).

В синтетическом получении органических соединений нет ничего таинственного, для этого требуются лишь знания, экспериментальное мастерство и воображение. Большинство известных в настоящее время природных соединений уже синтезировано, а чисто синтетических органических веществ значительно больше, чем веществ, найденных в природе. Термин «органический» сохранился в качестве удобного обозначения группы соединений, обладающих рядом общих характерных свойств. В состав большинства этих соединений наряду с углеродом входит водород, очень многие из них содержат также кислород и азот, некоторые — галоиды, серу, фосфор и другие элементы. Так как все органические соединения содержат углерод, можно считать, что органическая химия — это химия соединений углерода.

1.2 Анализ методом сжигания. — Разработанный Лавуазье метод сжигания вещества в атмосфере кислорода позволял выяснить, какие элементы входят в его состав, но был недостаточно точен для определения их соотношения. Усовершенствованию этого метода препятствовало то, что при использовании большого избытка кислорода смесь становится взрывоопасной, тогда как уменьшение количества кислорода может повлечь за собой неполное сгорание образца. В 1831 г. Либих¹ разработал метод элементарного анализа сжиганием; этот метод оказался очень удачным и послужил прототипом современных методов элементарного анализа. Либих использовал уже ранее известную способность паров органических веществ полностью сгорать при контакте с раскаленной докрасна окисью меди, например:



По методу Либиха, сжигание навески вещества происходит в атмосфере кислорода в стеклянной трубке, наполненной окисью меди, которая служит дополнительным источником кислорода, обеспечивающим полное сжигание.

Через трубку медленно пропускают кислород; при этом навеска сгорает, а образующаяся металлическая медь окисляется, т. е. исходная окись меди регенерируется. Поступающий в трубку для сжигания кислород, предварительно очищенный от следов влаги и двуокиси углерода, увлекает продукты сжигания в трубку с хлористым кальцием, который поглощает образующуюся воду, а затем газы проходят через специальный поглотительный сосуд, содержащий раствор едкого кали, где поглощается двуокись углерода. Каждый из поглотительных приборов до начала анализа взвешивают и затем присоединяют к трубке для сжигания. Исследуемое вещество взвешивают в маленькой фарфоровой или платиновой лодочке, которую с помощью проволочного крючка помещают перед сжиганием в заднюю часть трубки. Переднюю часть трубки для сжигания, заполненную кусочками окисленной медной проволоки, перед тем как поместить навеску, накаливают докрасна. Когда лодочка вставлена, постепенно зажигают горелки под задней частью трубки и нагревают всю трубку до темно-красного каления. Чтобы перевести в поглотительные приборы продукты сжигания, кислород пропускают через горячую трубку еще некоторое время после сжигания.

¹ Юстус фон Либих (1803—1873); родился в Дармштадте (Германия); работал в Гиссенском и Мюнхенском университетах. Лит.: Ber., R. 23, 785 (1890); A. W. von Hofmann, Faraday Lecture for 1875 «The Life and Work of Liebig», Macmillan, London, 1876.

Когда сожжение закончено, поглотительные приборы взвешивают; привес хлоркальциевой трубки дает количество образовавшейся воды, а привес аппарата с едким кали — количество двуокиси углерода. При вычислении процентного состава исследуемого вещества исходят из содержания водорода в воде и углерода в двуокиси углерода (атомные веса: $H=1,008$ и $C=12,01$).

$$\text{Масса водорода} = \text{Масса воды} \times \frac{2,016 (H_2)}{18,016 (H_2O)}$$

$$\%H = \frac{\text{Масса водорода}}{\text{Навеска}} \times 100$$

$$\text{Масса углерода} = \text{Масса двуокиси углерода} \times \frac{12,01 (C)}{44,01 (CO_2)}$$

$$\%C = \frac{\text{Масса углерода}}{\text{Навеска}} \times 100$$

Если суммарное содержание углерода и водорода меньше 100% и в веществе не обнаружено никаких других элементов, то процентное содержание кислорода определяют по разности этих величин.

Разделив содержание каждого элемента на его атомный вес, а затем полученные числа на наименьшее из них, определяют атомные соотношения.

По результатам идеального анализа этиловый спирт должен содержать 52,14% C и 13,13% H, и тогда по разности процентное содержание кислорода составит 34,73%. Атомные соотношения рассчитывают следующим образом:

	%	Атомный вес		Атомные соотношения
C	52,14	12,01	= 4,3	$\left. \begin{array}{l} \text{C} \\ \text{H} \\ \text{O} \end{array} \right\} \times \frac{1}{2,17} = \left\{ \begin{array}{l} 2 \\ 6 \\ 1 \end{array} \right.$
H	13,13	1,008	= 13,03	
O	34,73	16	= 2,17	

В этиловом спирте, таким образом, на каждый атом кислорода приходится два атома углерода и шесть атомов водорода. Молекула не может содержать меньше одного атома элемента, на долю которого приходится наименьшее число атомов в молекуле (в данном случае — кислорода), однако таких атомов может быть два и более. Если основываться только на данных элементарного анализа, то этиловому спирту могут отвечать формулы C_2H_6O , $C_4H_{12}O_2$ или, вообще, $(C_2H_6O)_n$, где n может быть любым целым числом, так как все эти формулы соответствуют одному и тому же процентному составу. Выбор между различными возможностями может быть сделан на основании хотя бы приближенного определения молекулярного веса соединения. Так, для формулы C_2H_6O округленное значение молекулярного веса составляет 46, и, таким образом, надо сделать выбор между величинами 46, 92, 138 и т. д. Точность определения молекулярного веса до 20%, следовательно, получаемые значения в интервале от 37 до 55 позволяют утверждать, что $n=1$ и, таким образом, эмпирическая формула этилового спирта C_2H_6O .

Молекулярный вес газообразных или легколетучих веществ может быть определен по плотности пара; для этого взвешивают определенный объем вещества в газообразном состоянии и вычисляют число граммов вещества, которое при нормальных условиях заняло бы объем 22,4 л. Методы, применяемые для определения молекулярного веса твердых веществ, основаны на том, что растворенное вещество повыша-

ет температуру кипения и понижает температуру застывания растворителя в прямой зависимости от соотношения между числом молекул растворенного вещества и общим числом молекул. Эбулиоскопический и криоскопический методы широко применяются и дают точные результаты.

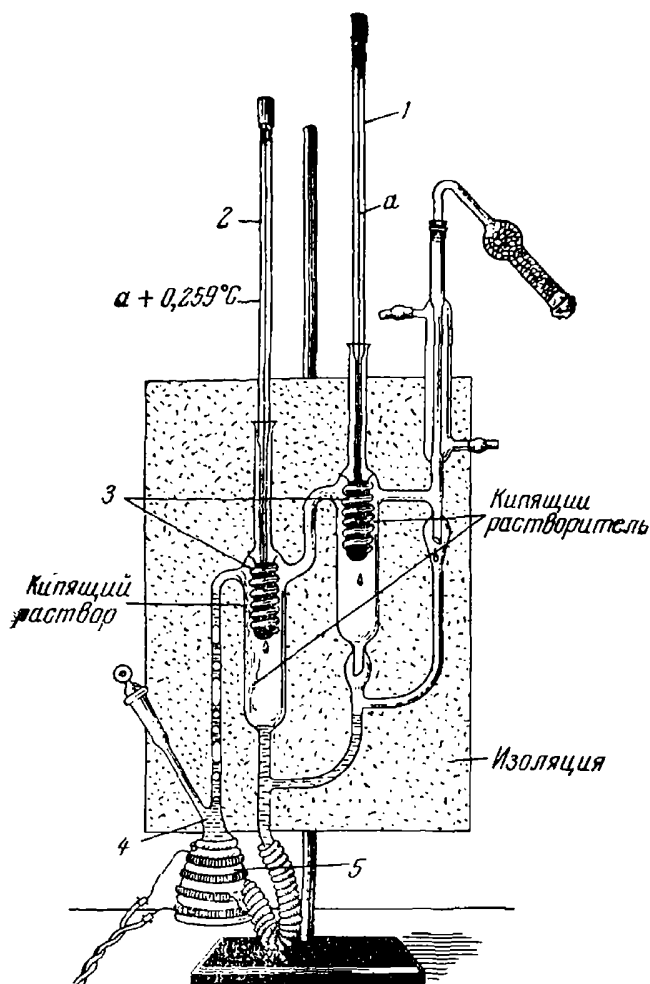


Рис. 1. Прибор Светославского для эбулиоскопического определения молекулярного веса нелетучего твердого вещества:

1—термометр Бекмана для определения $t_{\text{кип.}}^{\text{растворителя}}$; 2—то же для определения $t_{\text{кип.}}^{\text{раствора}}$; 3—ртутные резервуары; 4—резервуар с испытуемым раствором (2,06 г вещества в 100 г бензола); 5—электронагреватель.

Химики-органики часто пользуются быстрым приближенным криоскопическим методом Раста, в котором растворителем является твердое вещество — камфора. Для определения понижения температуры плавления по этому методу требуется лишь несколько миллиграммов смеси камфоры с исследуемым веществом и обычный термометр. Это возможно потому, что уже небольшое количество растворенного вещества чрезвычайно сильно понижает температуру плавления (или застывания) камфоры.

Прибор для быстрого эбулиоскопического определения молекулярного веса, позволяющий получать достаточно точные результаты, изображен на рис. 1 (прибор Светославского). В этом приборе непосредственно определяют разность между температурами кипения раствора вещества в бензоле и чистого бензола. Молекулярный вес M рассчитывают по формуле:

$$M = \frac{\text{Навеска вещества} \times 1000 \times k}{\text{Навеска растворителя} \times \Delta t}$$

где k — повышение температуры кипения, вызываемое 1 моль вещества в 1000 г растворителя (для бензола $k = 2,53^\circ$);

Δt — наблюдаемое повышение температуры кипения.

Вычисленные атомные соотношения из-за экспериментальных погрешностей, неизбежных при проведении анализа, могут заметно отклоняться от целых величин, поэтому нужно очень осторожно подходить к решению вопроса, какая из возможных комбинаций целых чисел наиболее вероятна. Для этого лучше всего вычислить теоретическое процентное содержание углерода и водорода для каждой из возможных формул и посмотреть, насколько эти значения соответствуют экспериментальным данным. В качестве примера можно привести один из анализов, проведенных Либихом в 1838 г. и интерпретированных им на основании атомных весов, принятых в то время. Поскольку при вычисле-