

**Г. Густавсон**

**Двадцать лекций агрономической химии**

**Серия "Классики естествознания".**

**Москва  
«Книга по Требованию»**

УДК 631  
ББК 4  
Г11

Г11      **Г. Густавсон**  
Двадцать лекций агрономической химии: Серия "Классики естествознания". / Г. Густавсон – М.: Книга по Требованию, 2021. – 168 с.

**ISBN 978-5-458-50422-5**

Настоящая книга содержит двадцать лекций Г. Г. Густавсона по агрономической химии — «курс, читанный в Петровской земледельческой академии» — с приложением «О химической роли минеральных солей в органической природе» («актовая речь, читанная в Петровской академии 21 ноября 1881 года»). Книга переиздается по второму изданию ее, вышедшему в 1889 г.

**ISBN 978-5-458-50422-5**

© Издание на русском языке, оформление  
«YOYO Media», 2021  
© Издание на русском языке, оцифровка,  
«Книга по Требованию», 2021

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 первозданном 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 РЕДАКТОРА

В качестве редактора я еще раз внимательно перечитал «Двадцать лекций агрономической химии» Гавриила Гаврииловича Густавсона, и меня, как и пятьдесят лет тому назад, когда я, будучи студентом Петровской академии, имел счастье прослушать эти лекции, пленила поразительная, классическая красота их изложения.

Как живой возродился образ монументального красавца в полном расцвете мыслительной моци, его чарующий бархатный баритон, богатый оттенками и модуляциями. С изумительной краткостью и предельной ясностью излагал он самые сложные процессы и сопоставлением результатов ряда процессов приводил слушателя к классически простому, предельно четкому выводу.

В лекциях Гавриила Гаврииловича видна школа великана мысли, гениального творца периодической системы элементов Д. И. Менделеева и классика органической химии А. М. Бутлерова. Одновременно чувствуется и нечто сближающее его с Луи Пастером, который позже учил нас не страшиться противоречащих фактов, а изучать процессы, которые к ним привели, так как в этих процессах и содержится зародыш истины, неизбежно приводящий к противоречию.

Биографическая статья академика Н. Я. Демьянова с исчерпывающей полнотой характеризует образ Гавриила Гаврииловича Густавсона, и я нахожу совершенно излишним пытаться что-либо прибавить к ней. Это тем более затруднительно, что Гавриил Гавриилович вел крайне замкнутый образ жизни. Он обыкновенно приезжал после обеда из Москвы, часов в семь, надевал мягкую обувь и весь вечер до глубокой ночи проводил в своем рабочем кабинете.

Густавсон неоднократно говорил нам, что обстановка лаборатории представляет второстепенный элемент работы. Важна не обстановка, а постановка вопроса. Он часто приводил как пример, что, вследствие необорудования его рабочего кабинета выпарительными аппаратами, он поздно ночью выставлял чашки с растворами, которые нужно было выпарить, в приточные отдушины духового отопления, которые подавали фильтрованный теплый воздух, и неизменно утром он находил чашки с вполне выпаренными препаратами.

Не могу кстати не вспомнить теплого отношения к нам—студентам—ассистента Г. Г. Густавсона Николая Яковлевича Демьянова, ныне академика, бывшего ассистента по органической химии, и покойного Владимира Исидоровича Виноградова, ассистента Густавсона по агрономической химии, у которых всякие вопросы и недоразумения встречали самое дружеское и исчерпывающее разъяснение.

Гавриил Гавриилович Густавсон никогда не начинал курса пышной «первой лекцией», рассчитанной на аплодисменты. Она ему была не нужна. Его появление на первой лекции, начинал ли он монументальный курс органической химии или отточенный короткий курс агрономической химии, всегда вызывало овацию аудитории. Он сразу приступал к изложению содержания курса.

Все профессора читали лекции в «вицмундирах»—форменных фраках с «золотыми» пуговицами и темнозелеными бархатными воротниками. Исключение составляли только К. А. Тимирязев и Г. Г. Густавсон. Климент Аркадьевич всегда читал лекции в пиджаке, Гавриил Гаврилович—всегда в черном фраке.

Г. Г. Густавсон непосредственно в области агрономической химии не работал, его интересы лежали в области органической химии. Но судя по сноскам в его курсе, приходится изумляться той массе первоисточников, которые ему пришлось изучить при выработке своего классического «короткого» курса.

«Двадцать лекций агрономической химии» написаны Густавсоном пятьдесят лет тому назад. Это время почти совпадает с зарождением науки о почве, с появлением классического труда Василия Васильевича Докучаева «Русский чернозем». В то время еще не была установлена разница по термодинамическим условиям (условия температуры и давления) между процессами выветривания, протекающего при термодинамических условиях земной поверхности ( $15^{\circ}$  тепла и 760 мм ртутного столба), и процессами метаморфоза и диагенезиса, как процессами глубинными, протекающими при сотнях (часто многих) градусов тепла и под давлением, достигающим тысяч атмосфер.

Не была также установлена необратимость процессов выветривания и причины ее неосуществимости. Поэтому считалось допустимым присутствие в почве «деолитов», и это было сделано на основании недопустимого в науке «суждения по аналогии», хотя давно был установлен принцип «comparaison n'est pas raison» (сравнение не аргумент).

Не было проведено качественное различие между процессами выветривания и почвообразования, и не было еще формулировано положение, что качественный признак, отличающий почву от почвообразующего рухляка, есть качественный признак растения, а не рухляка, как до сих пор еще считает большинство агрохимиков.

Не была еще установлена правильная точка зрения на природные перегнойные вещества, и они бесплодно изучались как тела одной группы (вместо изучения процессов их возникновения).

В значительно лучших условиях находятся главы об удобрении, кормах, и совсем еще хороши главы сельскохозяйственного анализа.

Но я далек от мысли рекомендовать «Двадцать лекций» Густавсона в качестве учебника. Не для этого предпринято переиздание классиков естествознания. Классики отмечают эпохи в развитии науки. По классикам мы должны следить за историей науки, и от них мы должны получать образцы обработки научного материала. Не подносить его в форме необработанной груды, а показать, как из груды кирпичей слагается здание науки и как это здание перестраивается по мере накопления нового материала,—вот в чем прежде всего смысл переиздания классических работ.

Книга Густавсона представит значительный интерес для студентов факультетов агрохимии и почвоведения, зоотехнических и растениеводческих, а также для широких агрономических кругов.

2/VIII 1937 г.

Академик *B. P. Вильямс*

# ГАВРИИЛ ГАВРИИЛОВИЧ ГУСТАВСОН

Гавриил Гавриилович Густавсон родился в 1842 г., 22 декабря. Первоначальное образование получил в 3-й Петербургской гимназии, откуда по окончании курса поступил студентом в Петербургский университет на физико-математический факультет по разряду естественных наук. Окончил курс в 1865 г. со степенью кандидата. В 1866 г. был выбран в лаборанты технической лаборатории Петербургского университета. Затем он был некоторое время лаборантом у Д. И. Менделеева и у А. М. Бутлерова. В 1867 г. занимался в Смоленской губернии производством опытов с удобрениями по программе Вольного экономического общества. В 1870 г. был командирован от Петербургского университета за границу с ученой целью на летнее время. Вслед за этим получил подобную же командировку, а кроме того, был послан на съезд натуралистов в Киев. В 1873 г. был командирован на съезд натуралистов в Казань. В том же году получил степень магистра химии после защиты в Петербургском университете диссертации «Опыт исследования реакций взаимного обмена в отсутствие воды». В 1874 г. был вновь командирован за границу с ученой целью\*. В 1875 г. поступил в Петровскую академию на кафедру органической и агрономической химии, где и пробыл 15 лет, сперва экстраординарным, а затем ординарным профессором. Здесь, в скромной обстановке своего рабочего кабинета, который находился рядом с химической библиотекой, пользуясь спиртом для нагревания и бензиновой паяльной лампой, не имея воды высокого давления, произвел он значительную, можно сказать даже большую часть своих трудных научных исследований.

Когда в 1890 г. исполнилось 25 лет его преподавательской деятельности, Гавриил Гавриилович оставил академию и переселился в Петербург, где начал преподавать химию на Высших женских курсах и работать в лаборатории этого учреждения. Он умел вселять такой интерес к химии во многих из своих слушательниц, что они посвящали себя изучению этой науки и производили под его руководством научные исследования. Мало-помалу постоянный многолетний труд, прерываемый только летним отдыхом, стал сказываться на его здоровье. Он стал чувствовать сильные ревматические боли, которыми страдал и ранее, усилились и недомогания от расстройства деятельности сердца и сосудистой системы, быстро наступало утомление от работы. Под влиянием этого и советов врачей, предписывавших ему покой, он оставил женские курсы и уже больше не принимал никаких предложений занять какую бы то ни было должность, даже и предложение выступить кандидатом в члены Академии наук. Покончив с преподавательской деятельностью, он всецело отдался научным исследованиям.

Будучи совершенно одиноким, он вел очень замкнутую жизнь. Работал он в собственной квартире, в которой устроил себе домашнюю лабораторию по примеру знаменитого Н. Н. Зинина. По этому вопросу Густавсон писал мне в одном из писем следующее: «В академии Зинин не работал потому, что был в ссоре с Фричше (тоже академик). На квартире же работал без всякого заявления полиции об этом и притом без вытяжного шкафа, пользуясь тягой печи, и анализы делал на спирту».

\* Никаких указаний на то, как использованы были Г. Г. Густавсоном заграничные командировки, мне добить не удалось.

«Я чудесно наладил сожжение на бензиновых лампах, ставя их в воду. Этим можно добиться совершенно ровного горения и полной безопасности, а в случае надобности бензиновыми лампами можно развить жар гораздо больший, чем на газовой печи»\*. В этой чрезвычайно скромной обстановке домашней лаборатории Гавриил Гавриилович один, без всякого помощника, произвел часть труднейших своих исследований о катализитической роли галоидных солей алюминия в превращениях органических соединений.

Работать он продолжал до самой смерти, которая явилась вполне неожиданно для лиц, его близко знавших. Возвращаясь 26 апреля 1908 г. со своей обычной прогулки пешком, он почувствовал себя дурно, потерял сознание и, перевезенный домой, скончался у себя на квартире.

Жизнь ученых того времени обыкновенно бывала небогата внешними фактами и событиями. К Гавриилу Гаврииловичу это относится даже больше, чем ко многим другим: его однокая жизнь, строго замкнутая в рамки преподавания и научного исследования, шла размеренным темпом и могла показаться с внешней стороны однообразной. Это впечатление усиливалось тем, что по характеру своему он избегал участия в различных сферах общественной жизни и как бы умышленно держался в тени. Некоторое разнообразие в обычное течение его жизни вносили лишь поездки за границу, особенно в Германию и Францию, на летнее время, которые он предпринимал почти ежегодно, то для ознакомления с новинками лабораторной техники и поддерживания связей с иностранными учеными, то для поправления здоровья. Здоровье его и ранее, несмотря на цветущий внешний вид, не было особенно крепким: он часто прихварывал, а в последнее время оно еще более расстроилось и стало требовать лечения на курортах.

Но в противоположность внешнему однообразию внутренняя жизнь его была очень разносторонней. Кроме своей специальности, к которой интерес его никогда не охладевал, он очень любил литературу, театр, музыку и особенно интересовался философскими вопросами. Общие воззрения его были очень оригинальны и отличались некоторым пессимизмом, напоминая в некоторых пунктах Шопенгауера. Собеседником он был очень интересным, благодаря уму, находчивости, остроумию и меткости выражений. Научная деятельность его началась в 1866 г. и продолжалась до самой смерти (1908 г.), незадолго до которой появилась в печати его последняя работа. За сорокадвухлетний период научной деятельности им выполнено и опубликовано множество научных исследований, напечатан прекрасный курс агрономической химии и наполовину написан чрезвычайно интересный курс органической химии, которому не суждено было быть оконченным и появиться в печати.

Исследования его отличаются оригинальностью. Он не шел по проторенным путям, а всегда был самобытен; это проявлялось в выборе предмета исследования, всегда интересного, и в отыскании путей к разрешению вопроса, поставленного всегда определенно и ясно. Экспериментально обставлены были его исследования прекрасно. Характерной особенностью его было уменье разрешать трудные вопросы при лабораторной обстановке чрезвычайно простой и со средствами очень скромными. Он охотно при случае указывал на возможность работать со скромными средствами и приводил подтверждающие эту мысль примеры из жизни других химиков, особенно Н. Н. Зинина, который долго работал у себя на квартире, пользуясь печкой в качестве вытяжного шкафа. В открытии тайн природы Гавриил Гавриилович проявлял большую настойчивость, не оставляя раз начатого исследования, пока не достигал полной ясности, хотя иногда, на время переходил к разработке других тем. Главную задачу химии

\* Должен сказать, что я не разделяю вообще мнение Гавриила Гаврииловича Густавсона о безопасности бензиновых ламп.

видел он в исследовании химических реакций. «Надо изучать химические процессы, а не отдельные вещества»\*, — говорил он обыкновенно. Заниматься азотистыми соединениями он не любил (как и большинство химиков того времени), а по преимуществу среди органических соединений уделял внимание углеводородам и галоидным соединениям. Владея в совершенстве даром изложения, он облекал результаты своих исследований в чрезвычайно изящную, привлекательную форму.

Химическим своим образованием он обязан двум знаменитым русским химикам: Дмитрию Ивановичу Менделееву и Александру Михайловичу Бутлерову. Под их влиянием развился, окреп и получил известное направление талант молодого ученого. Работы его в области чистой химии можно сгруппировать около трех главных вопросов: 1) двойные разложения в отсутствие воды; 2) разъяснение каталитической роли галоидных солей алюминия в различных превращениях органических соединений; 3) применение открытой им реакции (действие цинковой пыли и спирта) к получению органических соединений, особенно полиметиленовых углеводородов, и изучение этих соединений. Мы и рассмотрим главные полученные им результаты в таком порядке, а затем отметим роль его в агрономической химии.

### ДВОЙНЫЕ РАЗЛОЖЕНИЯ В ОТСУТСТВИЕ ВОДЫ

Первое исследование было произведено Г. Г. Густавсоном на тему и под руководством Д. И. Менделеева и состояло в изучении действия брома и иода на фосфористую кислоту. При этом обнаружилось различие в действии того и другого элемента: в то время как при действии брома, при некоторых весовых отношениях взятых веществ, образуются метафосфорная кислота и трехбромистый фосфор, при действии иода ни метафосфорной кислоты, ни трехиодистого фосфора не образуется. Уже в этой первой работе проявляются характерные свойства Гавриила Гавриловича как исследователя. Хотя в ней нет ни одного анализа, но тщательное наблюдение над сопровождающими реакцию процессами и полный качественный и количественный учет продуктов реакции дают возможность выразить превращения уравнениями. И в дальнейших его исследованиях обнаруживалась склонность изучать не только то соединение, получение которого составляло ближайшую цель исследования, но и другие («побочные») продукты. Такое отношение к делу позволяло ему иногда обходиться без анализов. Ведь еще Жерар говорил, что «ногда одно превращение стоит нескольких анализов». Как эта первая работа, так и остальные работы первого периода относятся по объектам исследования к области неорганической химии и, как указано самим автором в одной из статей, они были вызваны тем обстоятельством, что двойные разложения, представляющие наиболее важный вид химических превращений, были очень мало изучены в отсутствие воды по отношению к таким простым и важным веществам, как ангидриды ( $B_2O_3$ ,  $SO_3$ ,  $P_2O_5$  и др.) и галоидные соединения ( $PCl_5$ ,  $PCl_3$ ,  $CCl_4$ ,  $BCl_3$  и др.).

Выяснить характер этих именно реакций он и поставил себе задачей. В первой из работ, сюда относящихся, — «О галоидных соединениях бора» — содержится описание нового, удобного способа приготовления хлористого бора взаимодействием пятихлористого фосфора с борным ангидридом. Из последних интересно получение бороуксусного ангидрида и предпринятое, по совету А. М. Бутлерова, изучение взаимодействия хлористого бора с аминами. Последнюю реакцию имелось в виду распространить на алкалоиды с целью выяснения их строения. Это, повидимому, первый случай, когда внимание Гавриила Гав-

\* В этом обнаруживалась стихийная диалектика. Он изучал вещества в их движении, изменении.

рииловича обращено было на органические соединения. В этой же работе интересно проявление влияния открытой Д. И. Менделеевым периодической системы, выразившееся в стремлении сопоставить способы образования и свойства галоидных соединений близких между собой элементов. Как вывод из этого сопоставления, указывается, что бор стоит дальше от углерода, чем кремний. Если при действии пятихлористого фосфора на борный ангидрид образуется хлористый бор, то, обратно, при действии фосфорного ангидрида на хлористый бор образуются борный ангидрид и хлорокись фосфора, причем могут вступать в соединение между собой хлористый бор с хлорокисью фосфора, а при высокой температуре также и борный ангидрид с фосфорным. «Следовательно,—резюмирует автор свои наблюдения,—будут ли реагировать хлористые соединения фосфора на борный ангидрид или хлористый бор на фосфорный ангидрид, в том и другом случае кислород и хлор меняются своими местами, происходит реакция двойного разложения». Распространяя реакцию фосфорного ангидрида на другие галоидные соединения металлоидов, удалось показать ее общий характер: при действии фосфорного ангидрида на четыреххлористый углерод образуются, в зависимости от относительных качеств, или  $\text{CO}_2$ , или фосген  $\text{COCl}_2$ . Подобным образом при взаимодействии серного ангидрида с хлористым бором получен был хлористый сульфурил и смешанный ангидрид  $\text{B}_2\text{O}_3\text{SO}_3$ , тогда как при действии серного ангидрида на другие галоидные соединения—четыреххлористый углерод, хлорное олово, треххлористый фосфор—образуется хлористый пиро-сульфурил.

То же направление, только еще рельефнее, проявилось и в работе «Опыт исследования реакций взаимного обмена в присутствии воды». Здесь уже предметом исследования было раскрытие законов, по которым происходят обменные разложения в отсутствие воды, или, как говорит автор, «Доказательство необходимости и возможности систематического изучения реакций взаимного обмена в отсутствие воды». Для доказательства возможности плодотворного изучения этих реакций необходимо было выбрать подходящие тела и выработать целесообразный метод исследования. Он так определяет условия, которым должны удовлетворять избранные для реакции вещества: «Эти соединения должны давать однородные жидкые смеси, из которых во время реакции не должны выделяться нерастворимые продукты; реагирующие тела не должны вступать одно с другим в прямые соединения и не должны разлагаться при нагревании в пределах температур, необходимых для реакции; свойства продуктов реакции должны допускать точное количественное определение их. Простота состава исследуемых соединений—условие, также весьма желательное при начале изучения. Подобрать ряд соединений, удовлетворяющих этим условиям, довольно трудно». Избраны были четыреххлористый и четырехбромистый углерод и хлористые или бромистые соединения бора, кремния, титана, мышьяка, олова и фосфора. Для изучения реакций обмена хлористый углерод и какое-либо из бромистых соединений (или бромистый углерод и какое-либо из хлористых соединений) смешивались в определенных количествах, подвергались некоторое время действию известной температуры, и после реакции определялся произошедший обмен. Изучались предел и скорость реакции. Общий вывод таков: «чем больше атомный вес элемента, соединенного с хлором, тем больше хлора замещается бромом при действии четырехбромистого углерода. Напротив того, чем больше вес элемента, соединенного с бромом, тем меньше брома в данном соединении замещается хлором при действии четыреххлористого углерода. Следовательно, изученные реакции взаимного обмена в отсутствие воды находятся в зависимости от атомных весов элементов, входящих в состав реагирующих соединений». Это исследование, оригинально задуманное и прекрасно выполненное, «принадлежит,—по словам Д. И. Менделеева,—к числу первых, в которых совершенно ясно в пределе замещения (и скорости реагирования) выступает мера сродства

элементов к галоидам. Оно имеет большое значение для понимания двойных разложений в отсутствие воды».

Если принять во внимание, что исследование это по задаче и по методу относится к той области, которая лишь позднее разрослась, приобрела самостоятельность и привлекает к себе общее внимание, и что большинство химиков того времени шло по пути разработки вопросов, вызванных теориями органической химии, то нужно признать, что выбор темы и обработка ее служат доказательством большой самостоятельности и оригинальности научного склада Гавриила Гаврииловича Густавсона.

#### РАБОТЫ, СВЯЗАННЫЕ С ВОПРОСОМ О ПРЕВРАЩЕНИЯХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПОД ВЛИЯНИЕМ ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ

Работы эти непосредственно примыкают к работам первого периода. Ближайшим поводом обратиться к изучению галоидных солей алюминия с органическими соединениями было желание испытать значение и широту применения некоторых выводов магистерской диссертации и приготовить, опираясь на них, соединение, все попытки к получению которого до тех пор были бесплодными. Имелось в виду получить иодистый углерод из хлористого углерода, действуя на последний иодистым металлом с малым атомным весом. Когда был взят для этой цели иодистый алюминий, то удалось действительно получить иодистый углерод, а вместе с тем показать, что иодистый и бромистый алюминий могут служить и во многих других случаях для обмена хлора на иод и бром в органических соединениях. При попытке превратить хлористый этилиден в бромистый действием алюминия и брома замечено было выделение бромистого водорода; испытано было действие брома в присутствии бромистого алюминия на бензол; при этом обнаружилась способность ничтожных количеств бромистого алюминия чрезвычайно облегчать замещение водорода бромом, причем при низкой температуре протекали быстро реакции, которые без бромистого алюминия требовали очень продолжительного времени и высокой температуры. Испытывая действие брома в присутствии бромистого алюминия на другие ароматические углеводороды, автор находит, что, если вести реакцию в одинаковых условиях, то в бензоле, его метилированных гомологах и этилбензоле замещается столько атомов водорода бромом, сколько их находится в ароматическом радикале данного углеводорода, и предлагает эту реакцию для открытия ароматических углеводородов в смеси с предельными. Для гомологов бензола с более сложными радикалами (например, цимол, изопропилбензол, изобутилбензол) рядом с бромированием наблюдается отщепление пропильного или бутильного радикала. Катализический характер реакции, таинственная роль бромистого алюминия глубоко заинтересовали Гавриила Гаврииловича и настолько приковали его внимание, что он всю остальную жизнь не мог оторваться от исследования механизма этих реакций.

Далее он открывает способность хлористого и бромистого алюминия входить в соединение с ароматическими углеводородами. В образовании этих соединений, связанном с изменением запаса энергии, видит он причину катализического действия галоидных солей алюминия: «сущность объяснения,—говорит он—сводится к тому закону, что при химическом соединении тел меняется присущий им запас химической энергии, что обнаруживается в изменении их свойства». В другом месте он говорит по поводу этого следующее: «самое общее и выдающееся свойство хлористого и бромистого алюминия есть способность прямо соединяться со многими и различнейшими телами, как органическими, так и неорганическими; моя теория и основывается только на этом свойстве». Вероятно, что, продолжая разработку реакции галоидных солей алюминия с ароматическими углеводородами, Гавриил Гаврилович пришел бы

к синтезу ароматических углеводородов. Но как раз в то время, как он, сильно заболев глазами, должен был прекратить работу, Фридель и Крафтс опубликовали свой известный, чрезвычайно плодотворный метод синтеза различных органических соединений и высказали свой взгляд на роль хлористого алюминия. Согласно этому воззрению, хлористый алюминий дает сперва с ароматическими углеводородами особые металлоганические соединения (например, с бензолом  $C_6H_5Al_2Cl_5$ ), которые затем вступают в реакции с различными телами. Эти соединения легко разлагаются с хлористым водородом: в этом Фридель и Крафтс видят причину того, что их трудно обнаружить в продуктах реакции. Этот взгляд горячо оспаривал Гавриил Гаврилович, противопоставляя ему свой, приведенный выше. Несмотря на различие воззрений на роль галоидных солей алюминия и на механизм реакций, происходящих при их участии, отношения между Г. Г. Густавсоном и Фриделем были самые дружественные, и Фридель отзывался о Густавсоне с большим уважением в разговоре со мной, когда я передал ему привет от Густавсона.

Принявшийся в девяностых годах снова за разработку реакции галоидных солей алюминия с углеводородами, Г. Г. Густавсон прибавил много новых существенных данных, разъясняющих природу соединений, играющих роль ферментов в реакции Фриделя и Крафтса. Он показал, что соединения, содержащие галоидные соли алюминия и углеводородные группы, могут образоваться в различных условиях, между прочим и при реакции Фриделя и Крафтса. Соединения эти нерастворимы в петролейном эфире и иногда способны перегоняться под сильно уменьшенным давлением. Состав их различен в зависимости от природы ароматического углеводорода [для триэтилбензола, например,  $Al_2Cl_6 \cdot C_6H_3(C_2H_5)_3$ ]; эти соединения могут присоединять еще новые количества углеводородов, которые удерживаются менееочно и могут легко обмениваться и на другие углеводороды, при простом взбалтывании с ними. Кроме того, хлоралюминийные ферменты [например,  $Al_2Cl_6 \cdot C_6H_3(C_2H_5)_3$ ] могут соединяться одновременно и с углеводородами и с хлористым водородом, образуя иногда кристаллическое соединение, получающееся из бензола, хлористого алюминия и хлористого изопропила и имеющее состав  $Al_2Cl_6[CH_3CH(CH_3)_2] \cdot HCl$ . Тело это Гавриил Гаврилович рассматривает как соединение изопропилбензольного фермента  $Al_2Cl_6 \cdot C_6H_3[CH(CH_3)_2]_3$  с триизопропилбензолом и хлористым водородом. При действии воды желтое тело разлагается с выделением триизопропилбензола, а при нагревании разлагается, образуя (наряду с другими продуктами) углеводорохлористый алюминий и газы. Углеводорохлористым алюминием называет он прочное соединение состава  $Al_2Cl_6C_8H_{16}$ , которое тоже может играть роль фермента и условия образования которого он ранее изучил для разных случаев. Так, например, углеводорохлористый алюминий образуется при действии на галоидные соли алюминия непредельных углеводородов в присутствии хлористого водорода, при действии на хлористый (и бромистый) алюминий предельных хлоридов, а также при разлагающем действии хлористого алюминия на предельные углеводороды. В этом последнем случае образуются, кроме того, газообразные углеводороды. Факту существования твердых кристаллических соединений хлоралюминийных ферментов с ароматическими углеводородами и хлористым водородом Г. Г. Густавсон придавал чрезвычайно большое значение для понимания роли галоидных солей алюминия в превращениях органических соединений и указал на тесную аналогию между процессом синтеза гомологов бензола по Фриделю и Крафтсу и процессом получения аминов по Гофману. «Разница между двумя процессами в том, что хлоралюминийные соединения более сложны, чем амиак, содержа вместо азота амиака группу разнородных атомов, и что для них реакция синтеза может повторяться; но последняя в основе всего лежащая причина возникновения реакции в том и другом случае одна и та же».

Показав, что из этилбензола, хлористого алюминия и бензола может образоваться  $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , он воспользовался этими наблюдениями для объяснения процессов разложения ароматических углеводородов при нагревании с хлористым алюминием, изученным Якобсоном, Аншютцем, Аммендорфом, Фридлем и Крафтсом, причем наблюдались явления перестановки радикалов; при этом из взятого ароматического углеводорода (например, этилбензола) образуется, с одной стороны, бензол, с другой—диэтилбензол и т. д. В последней работе, появившейся незадолго до его кончины, он описывает получение и свойства метилфенилциклогептана. Выделить в чистом виде этот углеводород стоило ему многих усилий. Образование из бензола фенилциклогептана представляет интересный случай перегруппировки шестичленного кольца в пятичленное. По этому поводу он писал мне в свое время: «Мне в последнее время помогли Borsche и Mens, которые получили метилфенилциклогептан синтетическим путем. Так как он оказался весьма близким с моим углеводородом, то я послал об этом статейку в «Comptes Rendus». Странным образом и я наталкиваюсь на переустройство замкнутых группировок в моей области: наверное, из бензола, кроме циклогептановых соединений, образуются этилциклогубутановые».

Роль хлористого и бромистого алюминия в органической химии, а за последнее время и в технике чрезвычайно велика. При посредстве их осуществляются разнообразнейшие процессы и получаются разнообразнейшие вещества\*. Роль Г. Г. Густавсона, который был, как и Фридль, пионером в этой области, чрезвычайно велика и еще недостаточно оценена. Было бы совершенно справедливо, по меньшей мере, присоединить его фамилию к фамилиям Фриделя и Крафтса, называя реакцию с хлористым алюминием реакцией Фриделя-Крафтса-Густавсона.

#### ИССЛЕДОВАНИЯ, СВЯЗАННЫЕ С ИЗУЧЕНИЕМ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ\*\*

Третью группу работ Гавриила Гаврииловича составляют исследования, направленные к получению и изучению простейших полиметиленовых углеводородов и их производных; в этой области оригинальность и талант его сказалась в том, что им был открыт и широко применен новый метод получения trimetilen и его гомологов: действием цинковой пыли и спирта на двугалоидные производные предельных углеводородов. К тому времени, когда Гавриил Гаврилович принялся за изучение trimetilena, исследование циклических соединений и, между прочим, циклических углеводородов рядов  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  и  $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$  выдвинулось на видное место. Отчасти это обусловливалось тем, что свойства циклических систем связаны с основными и сокровенными свойствами вещества, каковы природа атомности и характер связи, а также с запасом в них энергии, отчасти тем, что целые ряды природных соединений, имеющих бесспорно чрезвычайно важное значение, как терпены, углеводороды кавказской нефти и алкалоиды, заключают циклические группировки. Получив простейшие циклические соединения в чистом виде и изучив их свойства, можно было надеяться скорее разобраться в превращениях более сложных циклических соединений, которые и до сих пор представляют еще много невыясненного. Между тем именно простейшие представители циклических соединений, особенно углеводородов, были почти не изучены, и общие методы получения их не были выработаны. Trimetilen, полученный Фрейндом, стоял одиноко, и вследствие трудности получения самое существование его подверглось сомнению\*\*\*.

\* См. Г. Кренцлеин.—Хлористый алюминий в органической химии. 1935 г.

\*\* Более подробно по этому вопросу говорится в двух моих обзорных статьях: «Простейшие циклические соединения и их изомеризация». Успехи химии, т. III, в. 4, стр. 493, 1934 г. «Производные циклопропана и их реакции. Особенно изомеризация их». «Журн. Общ. хим.», т. IV, в. 6, стр. 762, 1934 г.

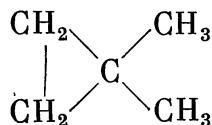
\*\*\* Уже после получения его Фрейндом знаменитый германский химик Виктор Мейер в печати высказал сомнение в способности его к существованию.

Побуждаемый желанием двинуть вперед изучение триметилена и близких к нему соединений, Гавриил Гавриилович стремится усовершенствовать способ его получения и в 1887 г. находит в действии на бромистый триметилен цинковой пыли и спирта реакцию, которая дает возможность получить триметилен легко, быстро и удобно в любых количествах. Триметилен изучается как самим Гавриилом Гаврииловичем, так и другими химиками. Стремясь приготовить и изучить такие простейшие циклические соединения, как триметиленовый алкоголь

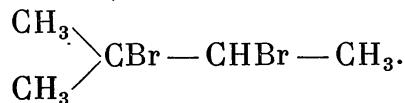


и надеясь достичнуть этого общим способом через одногалоидное производное, он обращается к изучению действия хлора на триметилен. В особо устроенном с этой целью большом стеклянном шаре с пришлифованными частями подвергается охлорению громадное по условиям того времени количество триметиlena (много десятков литров); из очень сложной смеси продуктов путем кропотливой работы выделяются двоухлоренный и, в сравнительно ничтожных количествах, однохлоренный триметилен, который главным образом и имелось в виду приготовить. Оба соединения изучаются по отношению к брому, с которым на свету соединяются медленно, особенно двоухлоренный триметилен. При действии уксуснокалиевой соли и уксусной кислоты на однохлоренный триметилен получается уксусный эфир аллилового алкоголя. Подобным образом при попытке приготовить однохлоренный триметилен действием цинковой пыли и спирта на  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Br}$  получен хлористый аллил. Это были первые случаи изомеризации с образованием аллильных соединений, вместо производных циклопропана, к которым другими исследователями было прибавлено много других. Из других реакций триметиlena интересные результаты дало исследование действия брома в присутствии бромистоводородной кислоты и бромистых металлов. В то время как в отсутствие бромистоводородной кислоты бром на свету присоединяется с образованием бромистого триметиlena, а в отсутствие света реагирует медленно, в присутствии бромистоводородной кислоты и без света реакция значительно ускоряется и рядом с главным продуктом реакции—бромистым триметиленом—наблюдается образование бромистого пропилена. В присутствии бромистого алюминия при действии брома получаются равные количества бромистых триметиlena и пропилена.

Естественно было стремление распространить реакцию цинковой пыли и спирта для получения других углеводородов. Она действительно оказалась применимой в тех случаях, когда оба атома брома в бромюре стоят в положении 1,2 или 1,3. Действие цинковой пыли и спирта дало возможность Гавриилу Гавриловичу приготовить и изучить изомер аллилена—аллен  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ , а затем один из гомологов триметилен—диметилтриметилен:



Из свойств этого углеводорода замечательна энергичность реакции с бромом, приближающая этот углеводород к соединениям с двойной связью. Реакция эта, с другой стороны, интересна тем, что здесь получается



Ненормальное образование этого бромюра Гавриил Гавриилович объясняет тем, что сперва к диметил trimetilenу присоединяется частица бромистого водорода,