

ПРОФ. В. Н. ВЕРХОВСКИЙ,
Я. Л. ГОЛЬДФАРБ, Л. М. СМОРГОНСКИЙ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНИК
ДЛЯ СРЕДНЕЙ
ШКОЛЫ

УЧПЕДГИЗ · 1946

В. Н. ВЕРХОВСКИЙ, Я. Л. ГОЛЬДФАРБ,
Л. М. СМОРГОНСКИЙ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНИК для 10-го КЛАССА СРЕДНЕЙ ШКОЛЫ

*Утверждён
Министерством Просвещения РСФСР*

ИЗДАНИЕ ДВЕНАДЦАТОЕ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ
УЧЕБНО-ПЕДАГОГИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МИНИСТЕРСТВА ПРОСВЕЩЕНИЯ РСФСР
МОСКВА • 1946 • ЛЕНИНГРАД

ПРЕДИСЛОВИЕ.

Учебник органической химии составлен в главной части Я. Л. Гольдфарбом и Л. М. Сморгонским и в части определения молекулярных весов — В. Н. Верховским, которому принадлежит и общая редакция книги.

Ввиду большого значения, какое имеет в органической химии цельность изложения и построения теоретического материала, авторы в этой книге отступили от порядка распределения материала, принятого в Неорганической химии. Практические работы здесь даны в конце книги, а не включены в текст. Это отчасти диктуется и особым характером реакций между органическими веществами — их длительностью.

При составлении учебника авторы ставили себе задачу дать учащимся ясное представление о многообразии органических соединений, о неразрывной связи между неорганическими веществами и веществами живой природы и в то же время — о специфических особенностях соединений углерода.

Необходимой предпосылкой для понимания вопросов полимерии, изомерии и теории строения органических веществ являются газовые законы. Поэтому в начале курса дано повторение газовых законов, уже знакомых учащимся из курса физики, и, в частности, подробно рассмотрен закон Авогадро как основание для определения молекулярных весов.

Авторы придают большое значение тому, чтобы строение органических соединений не воспринималось учащимися как догматическая схема. Поэтому в Учебнике даются обоснования строению, по возможности, каждого класса соединений, а также обращается внимание учащихся на взаимное влияние атомов в молекулах органических веществ, обуславливающее химические свойства последних.

Ставя себе задачу дать учащимся представление о стройной системе органической химии, авторы в то же время связывают теоретический материал с вопросами значения органических соединений в производстве и в социалистическом строительстве, обращая особое внимание на значение современных достижений в области органического синтеза.

Как и в учебнике неорганической химии, часть материала, дополняющего и разъясняющего основной текст и не требующего запоминания, дана мелким шрифтом.

В настоящее, 12-е, издание внесены некоторые изменения: сокращены главы V, VI, IX и XIII главным образом за счет технологических подробностей, в главу XIII введён раздел „Синтетические высокомолекулярные вещества“, внесены необходимые исправления.

Проф. В. Верховский.

Ленинград, март, 1946 г.

I. ВВЕДЕНИЕ.

Из курса неорганической химии уже известно, что к органическим соединениям в настоящее время относят вообще соединения углерода, независимо от того, являются ли они продуктами жизнедеятельности живых организмов или получены искусственно и в живой природе не встречаются.¹

Было время, когда к органическим веществам относили только такие вещества, которые встречаются в живых организмах.

До конца XVIII в. все вещества делились на три большие группы: вещества минеральные, вещества растительные и вещества животные. В те времена не была достаточно ясна связь между миром растений, миром животных и миром минералов.

Дальнейшее развитие науки привело к тому, что растительные и животные вещества были объединены в одну группу — органических веществ.

Следующим этапом развития химии было установление связи между веществами органическими и неорганическими (минеральными). Это было большой победой науки, так как ранее считали, что между этими двумя группами веществ лежит непроходимая пропасть. Казалось невозможным при помощи обычных физических и химических воздействий — таких, которые дают возможность превратить одни неорганические вещества в другие, — осуществить также и превращение неорганических веществ в органические. Считали, что для такого превращения необходима особая „жизненная сила“, присущая только живым организмам.

Химик в те времена умел лишь разлагать, анализировать органические вещества. Химическая промышленность знала лишь один способ использования веществ растительного и животного происхождения: получение из веществ более сложных веществ менее сложных (например, производство спирта из крахмала). Но не было известно случаев, чтобы в лаборатории или на заводе из менее сложных веществ получали более сложные органические вещества — осуществили синтез органического вещества. Один из известных учёных начала XIX в. писал: „Химия во всём идёт наперекор природе: она сжигает, уничтожает, делает анализ; одна только жизненная сила проявляет себя синтезом и восстанавливает здание, разрушенное химическими силами“.

¹ Из соединений углерода не относятся к области органической химии только соли содержащих углерод неорганических кислот, как H_2CO_3 , а также соединения с углеродом металлов (карбиды металлов) и некоторых неметаллов: SiC и т. п.

Учение о жизненной силе возникло ещё у древнегреческих философов. Платон и затем Аристотель учили, что жизнедеятельность организмов направляется особой высшей силой. Интересно отметить, что христианская религия с первых же веков покровительствовала этому учению греческих философов и сочетала его с догматами церкви.

У учёных средних веков и позднейших, вплоть до XIX в., мы постоянно встречаемся с жизненной силой. В те времена химики ещё ничего не могли противопоставить этому ложному учению.

Однако успехи химии постепенно разрушили представление о жизненной силе. В 20-х годах XIX в. немецкий учёный Вёлер (Wöhler, 1800 — 1882) получил случайно и неожиданно из неорганического вещества, без помощи живых организмов, органическое вещество. Выпаривая раствор циановоаммониевой соли NH_4OCN (соль циановой кислоты HOCN), которая может быть получена из неорганических веществ, он обнаружил, что взятая соль при нагревании превращается в совершенно другое вещество — мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, входящую в состав мочи животных.

Двадцать лет спустя было синтезировано другое органическое вещество — уксусная кислота, а в 1854 г. французский учёный Бертело (Berthelot, 1827 — 1907) синтезировал жиры. Уже в 1860 г. Бертело мог с полным правом писать в своём учебнике, что „органическая химия основана на синтезе“, что „химия сама создаёт свои объекты“.

Во второй половине XIX и начале XX в. были синтезированы не только многие природные соединения углерода, но ещё в гораздо большем числе искусственные соединения этого элемента, не встречающиеся в природе. Возникла новая отрасль промышленности — синтетическая химическая промышленность, производящая красители, лекарственные вещества, взрывчатые вещества и т. п. Таким образом представление о „жизненной силе“ потеряло своё значение и перестало играть какую-либо роль в органической химии.

Органическая химия уже давно стала частью общей химии. Предмет органической химии — *изучение соединений углерода*.

Почему же изучение соединений одного элемента, углерода, выделено в особый отдел химии? Важнейшая причина этого заключается в *многочисленности* органических соединений: в настоящее время известно свыше миллиона соединений углерода, и число их увеличивается с каждым днём. Неорганических же соединений известно всего около 30 000. Уже это одно определяет необходимость в расчленении химии. Но это расчленение вызвано ещё и другой причиной: несмотря на отсутствие резких границ в свойствах соединений углерода и соединений других элементов, соединения углерода всё же отличаются некоторыми особенностями.

Органические соединения имеют большое *практическое* значение. Такие важные отрасли народного хозяйства, как переработка нефти, сухая перегонка дерева, получение искусственных нефти и бензина, искусственного каучука, искусственного шёлка, пластических масс, такие отрасли промышленности, как пищевая, мыловаренная, красочная, фармацевтическая, производство средств борьбы с вредителями растений и взрывчатых веществ — всё это связано с получением или переработкой органических веществ.

II. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФОРМУЛЫ И ФОРМУЛЫ СТРОЕНИЯ.

Приступая к изучению органической химии, необходимо прежде всего познакомиться с некоторыми способами установления состава молекул веществ.

1. Вещества с одной и той же простейшей формулой. Из курса неорганической химии мы уже знаем, что химический анализ даёт нам только простейшую формулу вещества, которая не всегда выражает состав молекулы данного вещества. Так, например, анализ перекиси водорода даёт нам формулу HO , на самом же деле, в состав молекулы перекиси водорода входят два атома H и два атома O ; молекулярная формула перекиси водорода не HO , а H_2O_2 . Точно так же формула уксусной кислоты не H_2CO , а $\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_2$, формула газа ацетилена не CH , а C_2H_2 , и т. д.

В неорганической химии мы только отметили, что для некоторых веществ простейшая формула, найденная на основании данных анализа, не всегда выражает состав молекулы вещества, но не могли указать способов нахождения молекулярных формул. Теперь же нам необходимо познакомиться с этими способами.

Дело в том, что в неорганической химии простейшая формула, которую даёт анализ, в большинстве случаев рассматривается и как молекулярная формула. В органической же химии случаев, когда молекулярная формула отличается от простейшей, гораздо больше. Кроме того, в органической химии мы чаще встречаемся и с таким положением, когда *два различных вещества имеют ту же самую простейшую формулу* и различаются только по молекулярным формулам. Так, помимо ацетилена, простейшую формулу CH имеет ещё одно вещество — *бензол*. Бензол по своим свойствам совершенно не похож на ацетилен. Ацетилен при обыкновенных условиях — газ, а бензол — жидкость с характерным запахом, не похожим на запах ацетилена; бензол не вступает в те же реакции, в которые легко вступает ацетилен, и т. д.

Такое отличие в свойствах веществ, имеющих один и тот же процентный состав, зависит от того, что у этих веществ различный состав молекул. Состав молекулы ацетилена — C_2H_2 . Каков же состав молекулы бензола?

Чтобы можно было понять, как устанавливается состав молекул различных веществ, необходимо сначала вспомнить некоторые свойства веществ в газообразном состоянии.

2. Законы Бойля — Мариотта и Гей-Люссака. Из курса физики известно, что объём всех без исключения газов как простых, так и сложных, одинаково изменяется при изменении давления. Объём газа при данной температуре обратно пропорционален давлению, под которым газ находится — $V_1 : V_2 = P_2 : P_1$. Это закон Б о й л я — М а р и о т т а (англичанин Boyle, 1627 — 1691; француз Mariotte, 1620—1684).

Точно так же объёмы всех без исключения газов одинаково изменяются, если при данном давлении изменять температуру газа, а именно — на каждый градус объём газа изменяется на $\frac{1}{273}$ того объёма, который он занимал при 0° :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{1}{273} t \right).$$

Это закон Гей-Люссака (француз Gay-Lussac, 1778 — 1850).

Пользуясь математическими выражениями этих законов, можно производить целый ряд расчётов объёма, давления и температуры, которые должно иметь некоторое количество газа при заданных условиях.

Очень часто приходится рассчитывать, какой объём заняло бы некоторое количество газа, измеренное при данных условиях, если его привести к нормальным условиям — температуре 0° и давлению 760 мм. Для этого обыкновенно пользуются общей формулой, выведенной на основании обоих газовых законов.

Обозначим объём некоторого количества газа:

- 1) при 0° и 760 мм давления через V_0
- 2) " t° " 760 " " " V_t
- 3) " t° " P " " " V_t

Во втором случае, по сравнению с первым, изменилась температура, давление же осталось прежнее. Поэтому, на основании закона Гей-Люссака, мы можем написать:

$$V_t = V_0(1 + at).$$

В третьем случае, по сравнению со вторым, изменилось только давление. Здесь, применяя закон Бойля — Мариотта, мы получим:

$$V_t \cdot 760 = VP.$$

Подставляя во второе равенство V_t из первого, получаем:

$$V_0(1 + at) 760 = VP.$$

Отсюда находим V_0 :

$$V_0 = \frac{VP}{(1 + at) 760} = \frac{VP}{(1 + 0,00366t) 760}.$$

Этой формулой обыкновенно и пользуются для приведения некоторого объёма газа к нормальным условиям.

3. Относительная плотность газов. Напомним, что плотность газа выражается тем же числом, что и вес 1 мм газа.

Плотность при нормальных условиях:

воздуха 0,0012935	кислорода 0,0014259
водорода 0,00008987	азота 0,0012508

Из этих данных видно, что плотности газов выражаются очень малыми числами. Поэтому для газов обычно пользуются другой величиной, а именно — плотностью по отношению к самому лёгкому из газов — водороду.

Число, показывающее, во сколько раз плотность какого-нибудь газа больше плотности водорода при тех же условиях или *во сколько раз данный газ тяжелее водорода*, и будет его **плотностью по водороду**.

Так как объёмы всех газов с изменением давления и температуры изменяются одинаково, то плотность какого-нибудь газа по водороду может быть найдена, если взять оба газа при любых *равных* условиях. Иными словами: плотность газа по водороду не зависит от температуры и давления.

Для нахождения плотности газа по водороду, взвешивают некоторый объём этого газа, рассчитывают, исходя из показаний барометра и термометра вес 1 литра этого газа при нормальных условиях (формулу см. в § 2) и полученный вес делят на вес 1 литра водорода при нормальных условиях, т. е. на 0,08987.

На определении плотности газа основано *нахождение молекулярного веса вещества*.

Но прежде чем перейти к этому вопросу, необходимо остановиться ещё на двух законах, относящихся к газам.

4. Закон простых объёмных отношений и закон Авогадро. Мы знаем, что кислород с водородом соединяются в очень простых объёмных отношениях: на 2 объёма водорода 1 объём кислорода. Подобная простота объёмных отношений вступающих в реакцию газов — не случайность. *Когда газы реагируют между собою, то их объёмы всегда находятся в очень простых отношениях: 1:1, 1:2, 1:3 и т. д.*

Кроме того, *если получающееся вещество — газ или пар, то объём продукта реакции находится в очень простом отношении к объёмам реагирующих газов.*

Это можно наблюдать на следующем опыте (рис. 1).

В наполненную ртутью трубку с делениями и с впаянными наверху двумя платиновыми проволочками вводят понемногу два объёма водорода и один объём кислорода. В то же время через наружную широкую трубку пропускают сильной струёй водяной пар, чтобы собираемые газы нагревались до 100° . После этого между впаянными в трубку проволочками пропускают электрическую искру. Происходит взрыв; образовавшаяся при взрыве вода, благодаря нагреванию, не сгущается в жидкость, а остаётся в виде паров. Эти пары занимают 2 объёма.

Подобные же простые соотношения получаются и для других газов и паров, как видно из следующей таблицы:

2 объёма водорода	+ 1 объём кислорода	дают	2 объёма водяного пара
1 объём "	+ 1 " хлора	"	2 " хлористого водорода
2 объёма окиси углерода	+ 1 " кислорода	"	2 объёма углекислого газа
1 объём азота	+ 3 объёма водорода	"	2 " аммиака

Этот закон простых объёмных отношений между вступающими в реакцию и образующимися при реакции газами был открыт Гей-Люссак о м.

То, что все газы одинаково подчиняются рассмотренным законам, заставляет предположить, что в природе всех газов есть что-то общее.

В 1811 г. итальянским учёным Авогадро (Avogadro, 1776 — 1856) было высказано предположение, что в равных объёмах различных газов при одинаковых условиях находится одинаковое число молекул. Это предположение Авогадро было мало оценено современниками.

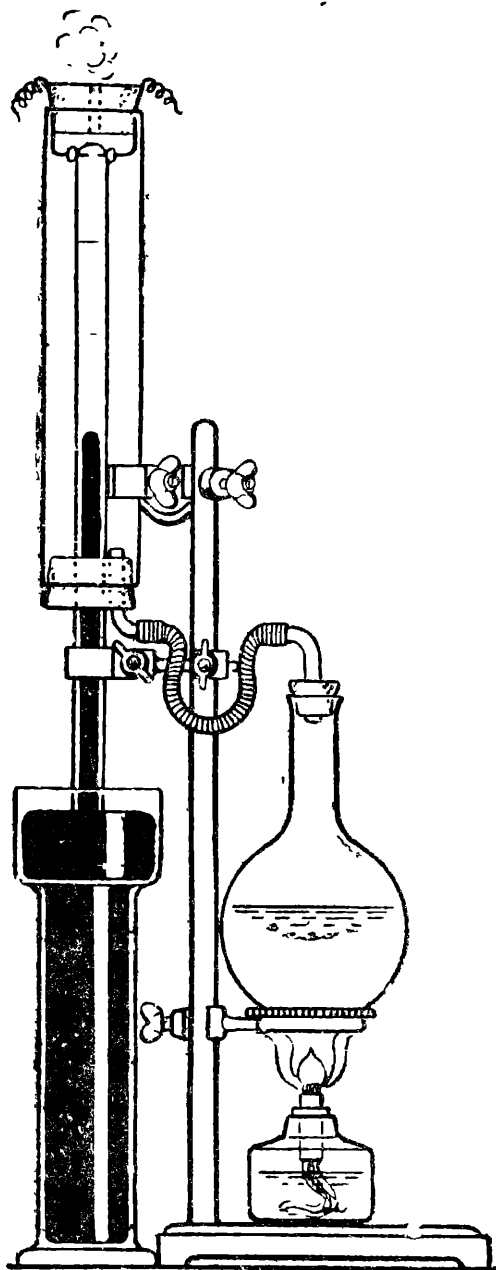


Рис. 1. Прибор для определения объёмных отношений газов и паров при реакции между водородом и кислородом.

Впоследствии, когда было доказано реальное существование молекул, предположение (гипотеза) Авогадро приобрело значение *закона* природы.

Особенно большое значение для применения закона Авогадро к объяснению химических взаимоотношений имели работы французского учёного Жерара (Gerhardt, 1816 — 1856) в 40-х годах прошлого столетия, почему в химии закон Авогадро иногда называют *законом Авогадро — Жерара*.



Амедео Авогадро (Amedeo Avogadro) 1776—1856.

На основании закона Авогадро и был разрешён вопрос о нахождении относительного веса молекул и молекулярных формул сложных и простых веществ.

5. Уравнение Жерара и определение молекулярных весов.

Для того чтобы понять, каким образом, исходя из закона Авогадро, можно определить относительный вес молекул, представим себе, что в одной колбе, вместимостью 1 л, мы имеем некоторый неизвестный газ *A* и в другой такой же колбе и при тех же условиях — водород (рис. 2).

На основании закона Авогадро число молекул в обеих колбах будет одно и то же.

Обозначим это число через *n*.

Допустим, что одна молекула газа *A* весит *m* граммов и одна молекула водорода — *m*₁ граммов.

Зная вес одной молекулы и число молекул газа в данном объёме, мы можем найти вес газа.

Вес 1 л газа *A* будет равен *m · n* граммов и вес 1 л водорода — *m*₁ · *n* граммов.

Для того чтобы найти плотность газа *A* по водороду, нужно, как мы знаем, разделить вес 1 л газа *A* на вес 1 л водорода при тех же условиях.

Обозначив искомую плотность газа *A* через *D*, мы получим:

$$D = \frac{m \cdot n}{m_1 \cdot n}; \text{ сократив на } n, \text{ получим: } D = \frac{m}{m_1}, \text{ откуда}$$

$$m = m_1 D.$$

Из последнего уравнения следует, что если мы узнаем величину *m*₁, т. е. вес одной молекулы водорода, то легко сможем определить *m*, т. е. вес молекулы газа *A* и, вообще, любого другого газа. Для этого нужно будет только *найти экспериментально*, т. е. при помощи опыта, плотность этого газа по водороду *D* и умножить найденную величину на вес одной молекулы водорода.

Но нам нет надобности знать вес молекулы в граммах. Для нас достаточно знать относительный вес молекулы, или молекулярный вес,

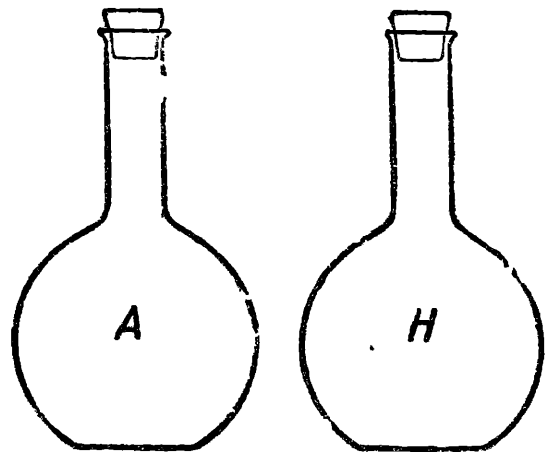


Рис. 2. Две колбы с газами.

т. е. число, показывающее, во сколько раз молекула данного вещества весит больше, чем 1 атом водорода. Вес атома водорода мы принимаем за единицу при определении атомных весов, а следовательно, и молекулярных весов, которые являются суммами атомных весов. Таким образом, определив D из опыта и умножив полученную величину на молекулярный вес водорода M_1 , мы найдём молекулярный вес данного газа M :

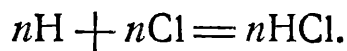
$$M = M_1 D.$$

Каков же молекулярный вес водорода? Чтобы ответить на этот вопрос, нужно знать, из скольких атомов состоит молекула водорода.

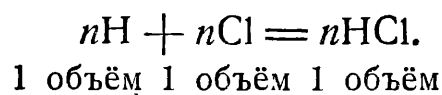
В учебнике неорганической химии уже было отмечено, что молекулы некоторых газов, и в том числе водорода, состоят из двух атомов. Мы молекулу водорода всегда обозначали H_2 .

Посмотрим теперь, каким образом этот факт был установлен.

Вопрос о составе молекулы водорода можно решить, рассматривая с точки зрения закона Авогадро реакции водорода с другими газами. Рассмотрим реакцию между водородом и хлором и сделаем сначала предположение, что молекула водорода и молекула хлора состоят каждая из одного атома. Тогда некоторое число n молекул водорода H , соединяясь с равным числом n молекул хлора Cl , образуют такое же число n молекул хлористого водорода HCl :



На основании закона Авогадро равные числа n молекул водорода, хлора и хлористого водорода должны занимать равные объёмы. Например, если один объём водорода соединяется с одним объёмом хлора, то, согласно нашему равенству, должен получиться один объём хлористого водорода:



Но это *противоречит действительности*. Опыт показывает, что один объём водорода с одним объёмом хлора даёт 2 объёма хлористого водорода (стр. 7).

Мы можем убедиться в этом, отнимая хлор от некоторого объёма хлористого водорода при помощи натрия.

Длинную трубку наполняют хлористым водородом (рис. 3, а), затем в трубку вводят некоторое количество раствора натрия в ртути (рис. 3, б) и, закрыв пальцем, встряхивают (рис. 3, в). Происходит реакция:

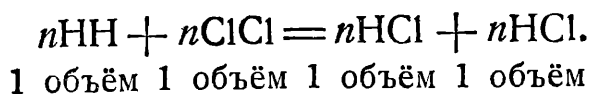


Если теперь трубку перевернуть и, погрузив отверстием в воду, открыть, то вода в трубке поднимется и займёт половину объёма трубки (рис. 3, г).

Значит, один объём водорода, соединяясь с хлором, даёт два объёма хлористого водорода, а не один.

Итак, этот опыт показывает, что наше допущение противоречит фактам.

Противоречия никакого не будет, если мы допустим, что молекулы водорода и хлора состоят каждая из двух атомов. Тогда:



Здесь одна молекула H_2 даёт с одной молекулой Cl_2 две молекулы HCl . Происходит как бы распадение сложных молекул водорода и хлора на отдельные атомы, которые затем соединяются между собой в новой комбинации. При этом общий объём не должен уменьшаться, так как две молекулы дают две новых молекулы.

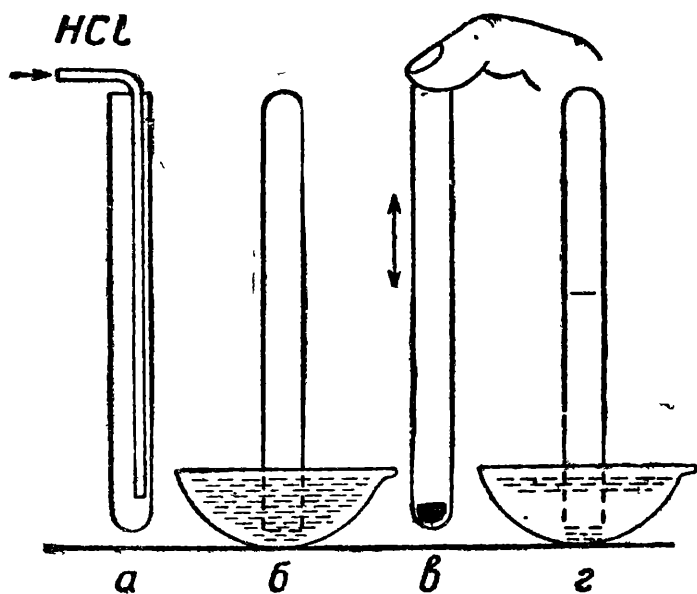


Рис. 3. Опыт, иллюстрирующий объёмный состав хлористого водорода.

Таким образом установлено, что молекула водорода состоит из двух атомов. Вес её, исходя из атомного веса водорода 1,008, равен 2,016.

Подставляя эту величину вместо M_1 в уравнение $M = M_1 D$ (стр. 9), получаем уравнение $M = 2,016D$ или, округляя число 2,016 до 2,

$$M = 2D.$$

Выведенное уравнение означает, что молекулярный вес вещества в газообразном состоянии равняется его плотности по водороду, умноженной на молекулярный вес водорода.

Эти важные выводы из закона Авогадро были сделаны французским учёным Жераром примерно через 30 лет после опубликования работы Авогадро. Приведённое уравнение может быть названо **уравнением Жерара**.

На основании этого уравнения можно на практике найти молекулярный вес любого вещества в газообразном состоянии. Для этого нужно только определить опытным путём плотность этого вещества по водороду и полученную величину помножить на 2.

6. Молекулярные формулы. Выводя уравнение Жерара, мы попутно установили, что молекулы хлора так же, как и молекулы водорода, состоят из двух атомов: Cl_2 .

То же можно установить и для молекул кислорода — O_2 , азота — N_2 , фтора — F_2 , паров брома — Br_2 , паров йода — I_2 .

Однако не все газы и пары состоят из двуатомных молекул. Молекулы серы при температуре кипения имеют состав S_8 , молекулы фосфора при температуре $500 - 700^\circ$ имеют состав P_4 , молекулы паров ртути и других металлов, для которых удалось измерить плотность пара, состоят из одного атома.

Простейшая формула CH , которую даёт анализ для ацетилена и

бензола, отвечала бы молекулярному весу $12 + 1 = 13$. Определяя же плотности ацетилена и паров бензола по водороду, мы находим для ацетилена плотность — 13 и молекулярный вес $13 \times 2 = 26$, а для паров бензола плотность по водороду — 39 и молекулярный вес $39 \times 2 = 78$. Следовательно, для ацетилена простейшую формулу CH нужно удвоить — C_2H_2 ($13 \times 2 = 26$), а для бензола ушестерить — C_6H_6 ($13 \times 6 = 78$).

Таким образом мы, хотя и длинным, но совершенно отчётливым путём, подошли к ответу на поставленный на стр. 5 вопрос: каков состав молекулы бензола? Молекула бензола состоит из шести атомов углерода и из шести атомов водорода, и формула бензола — C_6H_6 .

Таким же способом, исходя из уравнения Жерара, можно установить состав молекулы *любого вещества, переходящего без разложения в газообразное состояние*.

Для тех же случаев, когда вещество при испарении разлагается, есть другие способы определения молекулярных весов, основанные на изменениях температур кипения и замерзания растворов. Но этих способов мы здесь разбирать не будем. Их изучают в высшей школе.

7. Объём граммолекулы газа. Если ряд совершенно одинаковых по объёму колб наполнить при равных условиях различными газами — водородом, кислородом, азотом, углекислым газом и т. д., то по закону Авогадро число молекул во всех колбах будет одно и то же. Веса же заключённых в колбе газов будут различны.

Ясно, что *веса равных объёмов* различных газов при равных условиях будут находиться между собою в таких отношениях, как веса соответствующих молекул.

Таким образом, если мы возьмем при нормальных условиях такой объём водорода, чтобы вес его был равен граммолекулярному весу водорода H_2 , т. е. 2,016 г, то равный объём кислорода O_2 будет весить $16 \times 2 = 32$ г, азота N_2 — $14 \times 2 = 28$ г, углекислого газа CO_2 — $12 + 32 = 44$ г, и т. д. Вообще, *граммолекулярные веса, или граммолекулы, различных веществ в газообразном состоянии занимают при одинаковых условиях один и тот же объём*, так как граммолекулярные веса различных веществ содержат одно и то же число молекул.

Этот объём легко найти, зная вес одного литра любого газа. Например, 1 л водорода весит при нормальных условиях 0,08987 г. Граммолекулярный вес водорода — 2,016 г при нормальных условиях.

Отсюда, чтобы найти объём 2,016 г водорода, делим 2,016 на 0,08987 и находим:

$$2,016 : 0,08987 \approx 22,4 \text{ (л)}.$$

Следовательно, 2,016 г водорода занимают при нормальных условиях объём около 22,4 л.

Это и есть объём граммолекулы не только водорода, но всякого газа при нормальных условиях.

Объём 22,4 л следует запомнить, так как, исходя из этой величины, можно производить различные расчёты.

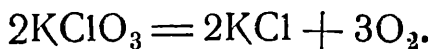
Решим, например, такие задачи.

1. Формула углекислого газа — CO_2 . Сколько весит 1 л CO_2 при нормальных условиях?

Молекулярный вес $\text{CO}_2 = 12 + 32 = 44$. Следовательно, 22,4 л CO_2 весят 44 г. Отсюда 1 л весит $44 : 22,4 =$ около 2 г.

2. Сколько литров кислорода получится из 490 г бертолетовой соли?

Пишем равенство реакции разложения бертолетовой соли:



Две граммолекулы соли дают три граммолекулы кислорода. Молекулярный вес бертолетовой соли равен $39 + 35,5 + 48 = 122,5$; две граммолекулы составляют $122,5 \times 2 = 245$ г.

Объём трёх граммолекул кислорода равен $22,4 \times 3 = 67,2$ л. Значит,

$$\begin{array}{l} 245 \text{ г } \text{KClO}_3 \text{ дают } 67,2 \text{ л } \text{кислорода} \\ 490 \text{ " } \text{KClO}_3 \text{ " } \quad \quad \quad x \text{ " } \quad \quad \quad \text{"} \\ x = \frac{67,2 \times 490}{245} = 67,2 \times 2 = 134,4 \text{ (л)}. \end{array}$$

Теперь полезно будет подвести итог тому, что даёт нам химическая формула.

1. Качественный состав вещества, т. е. из каких элементов оно состоит.

2. Весовые соотношения между элементами вещества.

3. Молекулярный вес вещества, равный сумме атомных весов, и граммолекулярный вес.

4. Плотность по водороду вещества в газообразном состоянии, равную молекулярному весу, делённому на 2; из уравнения $M = 2D$ следует, что

$$D = \frac{M}{2}.$$

5. Вес вещества, занимающего в газообразном состоянии при нормальных условиях объём 22,4 л.

6. Вес 1 л вещества в газообразном состоянии (при нормальных условиях), равный граммолекулярному весу, делённому на 22,4.

7. По формуле мы легко можем подсчитать, легче или тяжелее воздуха данный газ, найдя плотность по водороду данного газа делением молекулярного веса на 2 и сравнив результат с плотностью по водороду воздуха. Нужно только вспомнить, что водород в 14,45 раза легче воздуха, т. е. плотность воздуха по водороду равна 14,45.

8. **Изомерия.** Из изложенного понятно, что при исследовании нового вещества недостаточно сделать его анализ — необходимо определить ещё его молекулярный вес.

Оказывается, однако, что и этим нельзя ограничиться. Дело в том, что в органической химии нам часто приходится сталкиваться с такими случаями, когда у двух совершенно различных веществ не только одна и та же простейшая формула, но и одна и та же молекулярная формула. В качестве примера укажем на обыкновенный винный спирт и газообразное вещество — метиловый эфир. У них различный запах, различные температуры кипения ($+78^\circ$ и -25°), различная раство-

римось в воде (спирт растворяется в любой пропорции, метиловый эфир очень мало растворим) и вообще совершенно различные свойства. В то же время у них один и тот же процентный состав¹ и одна и та же плотность по водороду, равная 23, а следовательно, *одна и та же молекулярная формула*. Оба вещества имеют формулу C_2H_6O .

Подобных случаев, когда два или несколько различных веществ имеют одну и ту же формулу, известно много. Такие вещества называют **изомерами**, а само явление получило название — **изомерия**.

Изомеры — вещества разные, с разными свойствами. Молекулы их, однако, имеют одинаковый состав. Чем же в таком случае отличаются подобные молекулы?

Объяснение явления изомерии было найдено путём изучения *химических* свойств изомеров, что привело к понятию о различиях в *строении их молекул*.

Для того чтобы понять, как могут различаться молекулы по своему строению, необходимо припомнить то, что нам известно о валентности и об образовании молекул сложных веществ.

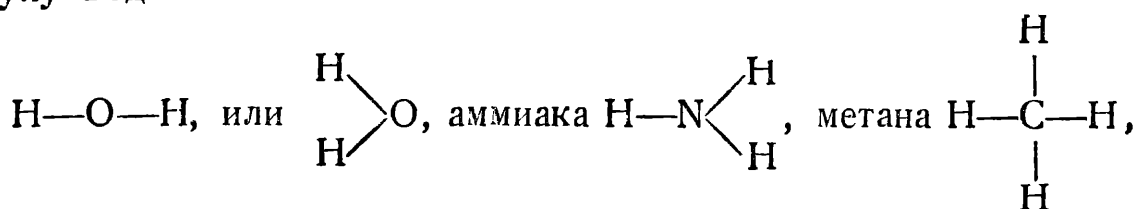
9. Формулы строения. Мы знаем, что атомы могут соединяться в молекулы в основном двумя путями. Либо они дополняют друг друга наружные электронные оболочки до устойчивой комбинации из восьми электронов, либо, стремясь образовать вокруг себя такую устойчивую оболочку, одни атомы теряют электроны, превращаясь в положительные ионы, а другие приобретают электроны, превращаясь в отрицательные ионы; последние затем притягивают друг друга, образуя молекулы.²

Но для изображения того, как связаны между собою атомы в молекулах, нет необходимости прибегать к моделям атомов. Для этого достаточно воспользоваться более простым приёмом, обычно применяемым в химии, а именно — условным обозначением валентности элементов. Знаки одновалентных элементов пишут с одной чёрточкой: $H—$, $Na—$, $Cl—$ и т. д., двухвалентных — с двумя чёрточками: $—O—$ или $O=$, трёхвалентных — с тремя: $—N=$ или $N\equiv$, четырёхвалентных — с че-

тырьмя: $—\overset{|}{C}—$, или $=C=$, или $C\equiv$ и т. д.

При помощи чёрточек изображают взаимосвязь атомов в молекуле. Так, например, $Na—$ и $—Cl$ образуют молекулу $Na—Cl$, или проще, $NaCl$.

Молекулу едкого натра можно изобразить таким образом: $Na—O—H$, молекулу воды:



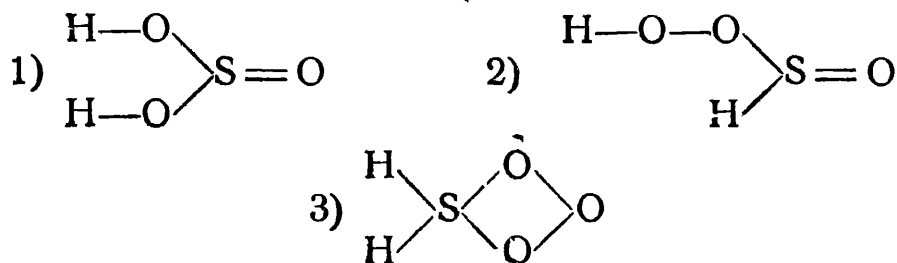
оксицинка $Zn=O$, азотистого алюминия $Al\equiv N$, и т. д.

¹ Углерода — 52,12%, водорода — 13,13% и кислорода — 34,75%.

² Полезно прочитать соответствующий раздел в новом издании учебника неорганической химии.

Труднее решить, как изобразить молекулы, состоящие из большего числа атомов. Так, например, для формулы сернистой кислоты H_2SO_3 мыслимы следующие изображения.

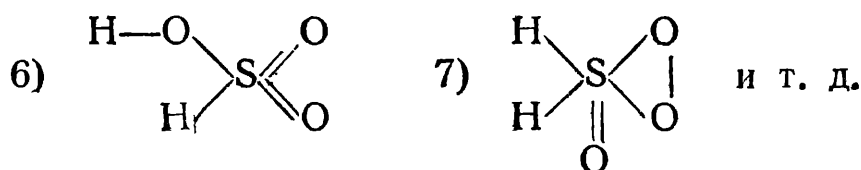
I. Исходя из четырёхвалентной серы (в SO_2 сера четырёхвалентна):



II. Исходя из двухвалентной серы (в H_2S сера двухвалентна):



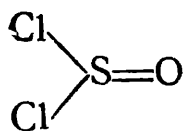
III. Исходя из шестивалентной серы (в SO_3 сера шестивалентна):



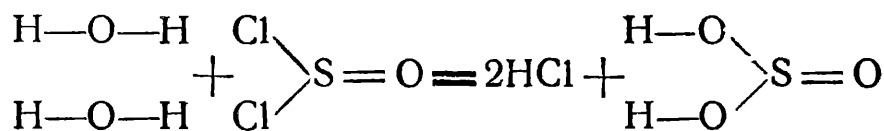
Какое из этих возможных сочетаний атомов отвечает сернистой кислоте?

Мы знаем, что сернистая кислота получается из сернистого ангидрида SO_2 , где сера четырёхвалентна, и что при соединении ангидридов с водой валентность элементов не меняется. Поэтому мы можем думать, что в H_2SO_3 сера должна быть четырёхвалентной. Таким образом мы уже пришли к выбору лишь между тремя формулами: (1), (2) и (3).

Можно привести данные за то, что сернистой кислоте отвечает формула (1). В сернистом газе (действием PCl_5) можно один атом кислорода заместить двумя атомами хлора. Получается хлористый тионил $SOCl_2$, в котором сера, очевидно, остаётся четырёхвалентной:



Если на это соединение подействовать водой, то образуется хлористый водород и сернистая кислота. Только следующее равенство отвечает этому факту:



Теперь ясно, почему сернистой кислоте следует придать именно формулу (1).

Формулы, в которых представлена взаимная связь между атомами, их относительное расположение, называются **структурными формулами или формулами строения**.

Формулы же, указывающие только состав молекул, называются эмпирическими.

Перейдём теперь к изучению строения молекул этилового, или винного, спирта и метилового эфира, которые нас в данном случае интересуют.

Начнём с *винного спирта* и для установления строения его молекулы разберёмся в реакциях, в которые он вступает.

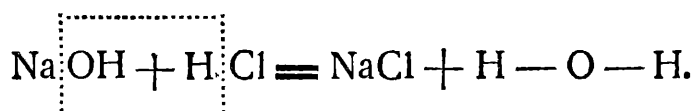
10. Строение молекулы винного спирта. При реакции между винным спиртом C_2H_6O и бромистым водородом HBr получаются бромистый этил C_2H_5Br и вода:



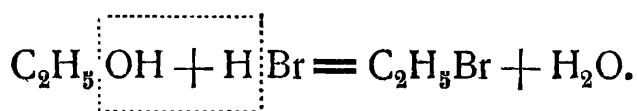
Каким образом получается при этой реакции вода $H-O-H$?

В неорганической химии мы много раз встречались с образованием воды при реакциях. Так, например, вода образуется при реакции нейтрализации путём соединения водорода кислоты с гидроксидом основания.

Для того чтобы было яснее, какие части реагирующих молекул образуют данное вещество (у нас воду), удобно обводить эти части рамочкой:



Мы можем предположить, что и в случае интересующей нас реакции вода образуется вследствие соединения гидроксильных групп с атомами водорода. Ясно, что источником последних могут быть лишь молекулы бромистого водорода, и, значит, источником первых — молекулы винного спирта. В таком случае реакцию между C_2H_6O и HBr можно изобразить так:



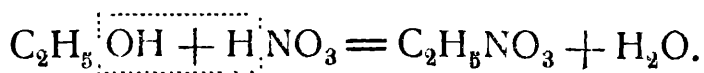
Толкуя реакцию таким образом, мы принимаем, что в молекуле спирта содержится как нечто целое группа атомов OH — гидроксил, способный, не распадаясь, переходить в другую молекулу.

В таком случае мы должны молекулу бромистого этила рассматривать как продукт замещения гидроксила в молекуле спирта атомом брома.

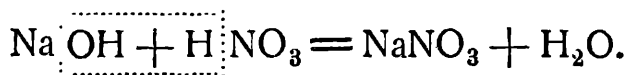
Если это так, то следует ожидать, что путём замещения в молекуле бромистого этила атома брома гидроксидом можно будет получить обратно спирт. Результаты опыта подтверждают это предположение: при взаимодействии бромистого этила с водой (содержащей щёлочь или соду) атом брома замещается гидроксидом:



О наличии гидроксильной группы в молекуле спирта мы можем заключить также по тому, что при реакции спирта с другими кислотами, не только с бромистоводородной кислотой, могут быть получены — вода и соединение группы атомов (C_2H_5) с остатком кислоты:



Эта реакция похожа на реакцию между основанием и кислотой:

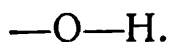


Таким образом мы приходим к выводу, что в молекуле спирта содержится гидроксильная группа, и, следовательно, мы можем изобразить спирт формулой C_2H_5OH . Вспомним, что точно так же мы отмечаем наличие гидроксила в молекуле гидрата окиси аммония, изображая формулу его NH_4OH вместо NH_5O .

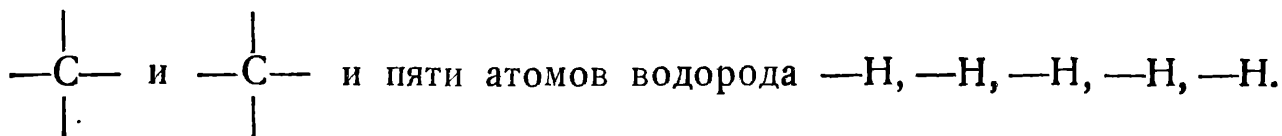
Во всех рассмотренных нами реакциях спирта группы атомов (C_2H_5) и (OH) целиком, не распадаясь на отдельные атомы, перемещались из одной молекулы в другую. Такие группы получили название **радикалов**. Радикал (OH) , как уже известно, называется *гидроксил*ом. Радикал (C_2H_5) называется *этилом*. С радикалами мы сталкивались и в неорганической химии и называли их остатками или группами. Вспомним хотя бы тот же гидроксил, кислотные остатки, группу аммония (NH_4).

Итак, мы можем рассматривать *молекулу спирта, как состоящую из двух радикалов* — этила и гидроксила. Не следует, однако, думать, что радикал этил играет в соединениях роль металла, подобно, например, радикалу аммония. Соединение металла с гидроксилем является основанием. Спирт же не обладает свойствами основания: раствор спирта в воде не проводит электрического тока, как растворы всех оснований, не окрашивает лакмус в синий цвет. Соединения вроде $C_2H_5NO_3$ или C_2H_5Br сходны с солями только по своим формулам, по свойствам же они резко отличны от последних.

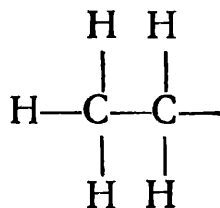
Теперь довольно легко представить себе распределение связей между атомами в молекуле спирта. Распределение связей в гидроксиле можно изобразить следующим образом:



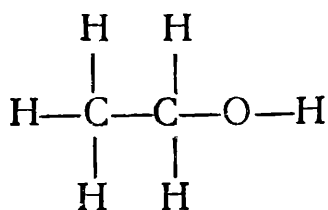
Одной свободной связью гидроксил соединён с остальной частью молекулы винного спирта — этилом. Последний состоит из двух атомов углерода



Распределение связей между ними можно представить себе только так:

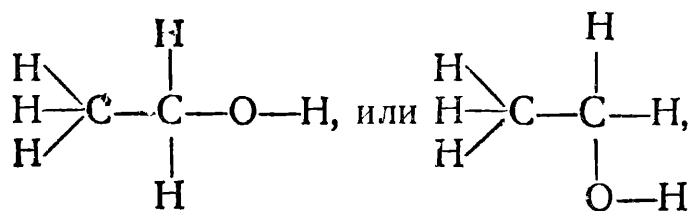


Никакого другого распределения связей между двумя четырёхвалентными атомами углерода и пятью одновалентными атомами водорода быть не может. Как видно из формулы, одна связь у этила остаётся свободной. Свободные связи этила и гидроксила *насыщают* друг друга:

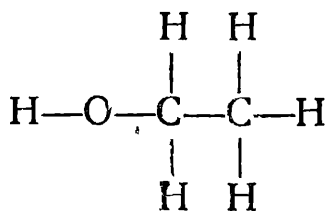


Таким образом, мы вывели *структурную формулу винного, или этилового, спирта*.

Нужно иметь в виду, что структурная формула изображает только *порядок соединения атомов*, а не их расположение в пространстве. Глядя на структурную формулу, мы ещё не можем сказать, лежат ли атомы в одной плоскости или нет, какие атомы ближе друг к другу, какие дальше. Символы элементов в формуле строения этилового спирта можно было бы расположить и иначе, чем приведено выше, например:



или



и т. д.

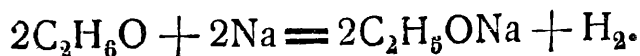
Всё это — одна и та же структурная формула. Таким образом под словом „строение“ химик подразумевает лишь *относительный порядок распределения связей между атомами*, а не полную картину расположения атомов в молекуле, какую мы могли бы наблюдать, если бы было возможно видеть атомы.

В настоящее время известны методы, дающие возможность определить пространственное расположение атомов в молекуле. Но мы здесь на этом вопросе останавливаться не можем, так как для ясного понимания указанных методов необходимы бóльшие познания по физике, чем даёт курс средней школы.

Для выведенной нами структурной формулы винного спирта можно найти ещё и другие подтверждения, например, в реакции между этиловым спиртом и натрием.

При действии натрия на этиловый спирт выделяется водород и образуется белое твёрдое вещество — *этилат натрия*.

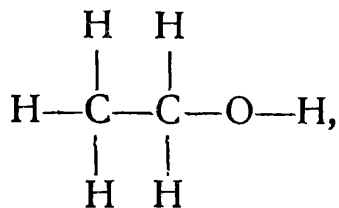
Анализ показывает, что в состав молекулы этого вещества входит *только один атом натрия*:



Больше чем один атом водорода в молекуле винного спирта заместить натрием не удаётся.

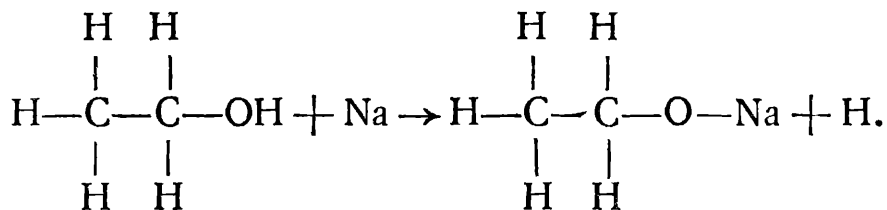
Чем же объяснить такое особое „поведение“ одного атома водорода?

Эмпирическая формула C_2H_6O ответа на этот вопрос не даёт. Глядя же на структурную формулу этилового спирта



мы видим, что не все атомы водорода в молекуле этилового спирта равноценны в смысле своего положения: один из них связан с атомом кислорода, в то время как остальные — непосредственно с атомами углерода. Особым положением атома водорода, связанного с кислородом, и может быть объяснена его „подвижность“.

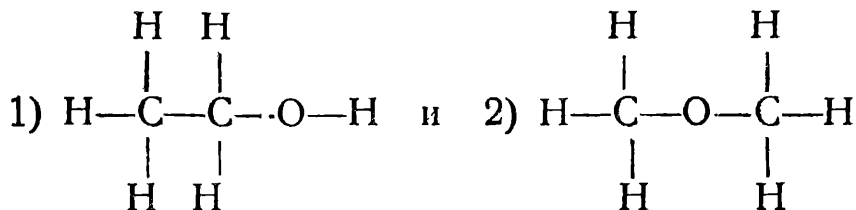
В таком случае реакцию между этиловым спиртом и натрием можно представить себе следующим образом:



Заметим, между прочим, что вместо „развёрнутых“ структурных формул обычно пользуются более краткой записью: обозначают только связь между радикалами, или основными группами атомов. Например, структурную формулу этилового спирта можно записать так: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$, или $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, или просто $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; структурную формулу этилата натрия: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{ONa}$, или $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$, или $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$.

11. Строение молекулы метилового эфира. Теория строения.

Только две структурные формулы отвечают формуле $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$:



Никаких других комбинаций, кроме указанных, из двух атомов углерода, атома кислорода и шести атомов водорода составить нельзя.

Мы уже доказали, что этиловый спирт имеет первую из изображённых здесь формул. Тогда остаётся его изомеру, метиловому эфиру, приписать вторую формулу.

Этой формулой хорошо объясняются все химические свойства метилового эфира.

Так, например, натрий не реагирует с метиловым эфиром. Здесь все атомы водорода непосредственно соединены с атомами углерода,

так же как те пять атомов водорода в молекуле спирта, которые не замещаются натрием.

Рассмотрев явление изомерии, мы убедились, что могут существовать два (или, как это видно будет позже, и больше) различных вещества, имеющих одинаковый состав и тот же самый молекулярный вес, но различное строение.

Явление изомерии ещё раз подтверждает сказанное в курсе неорганической химии, что молекулу нельзя рассматривать как простую сумму атомов. В самом деле, если свойства молекулы определялись бы только числом и природой составляющих её атомов, то не могло бы иметь места явление изомерии: из данных атомов всегда получалась бы одна и та же смесь — простая сумма атомов, свойства которой можно было бы заранее вычислить, исходя из свойств взятых элемен-



Александр Михайлович
Бутлеров
1828—1886.



Фридрих Август Кéкуле
(Friedrich August Kekule)
1829—1896.

тов и их относительных количеств. Мы же видели, что одни и те же атомы могут слагаться в различные молекулы. Значит, свойства молекулы определяются не только составом и не являются суммой свойств отдельных атомов. Они зависят ещё от того, в каком порядке связаны атомы — от строения молекулы.

Из сказанного ясно, что вопрос о строении молекулы вещества решается путём изучения химических превращений этого вещества. Часто это требует затраты большого количества труда, иногда измеряемого работой многих химиков в течение десятилетий, но затрата эта оправдывает себя в полной мере. Действительно, зная структуру молекулы, вернее, её условное выражение — формулу строения, химик имеет возможность судить о химических свойствах вещества, о „поведении“ его при реакциях. Он может также наметить пути получения этого подчас очень ценного и необходимого вещества, чтобы затем на опыте решить, какой из них скорее и наиболее выгодным образом приведёт к цели.

Поэтому и неудивительно, что с того времени, когда впервые возникло учение о взаимном расположении атомов в молекуле, так назы-

ваемая **теория строения**, развитие органической химии пошло значительно более быстрым темпом, чем в предшествующий период. Эта теория, основные положения которой были нами приведены в этой главе, была введена в науку около семидесяти лет назад немецким учёным Кé ку л е (Kekule, 1829—1896) и английским учёным Кú пер о м (Cooper, 1831—1892); выдающееся участие в её развитии принимал знаменитый русский учёный А. М. Бú т л е р о в (1828—1886).

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ И ЗАДАЧИ.

1. Некоторый газ при 25° занимает объём 500 мл. Какой объём он займёт при 0°?
2. Некоторый газ при 25° и 735 мм давления занимает объём 500 мл. Какой объём займёт это количество газа при 0° и 760 мм давления?
3. Плотность воздуха по отношению к водороду равна 14,45. Плотность углекислого газа по отношению к водороду равна 22. Чему равна плотность углекислого газа по отношению к воздуху?
4. Чему равна плотность по отношению к водороду следующих газов: азота N₂, сернистого ангидрида SO₂, метана CH₄?
5. 325 мл газа весят при нормальных условиях 0,406 г. Чему равен молекулярный вес этого газа?
6. Сколько весит один литр ацетилена при нормальных условиях?
7. Сколько литров водорода при нормальных условиях получится при реакции между серной кислотой (в избытке) и 100 г цинка?
8. В результате анализа соединения углерода с водородом — этана — было установлено, что он имеет следующий состав: углерода 80%, водорода 20%. Плотность этана по водороду равна 15. Какова формула этана?
9. Путём анализа соединения углерода с водородом — этилена — было установлено, что он имеет следующий состав: углерода 85,17%, водорода 14,29%. Какова формула этилена, если плотность его по водороду равна 14? Чему равен объём при нормальных условиях 14 г этилена?
10. Напишите формулы строения следующих веществ: сероводорода, аммиака гидрата окиси кальция, гидрата окиси алюминия, хлорного железа.
11. Напишите структурные формулы хлористого метила CH₃Cl и бромистого этила C₂H₅Br.
12. Как мы объясняем, что в молекуле спирта только один атом водорода способен замещаться натрием?
13. Сколько литров водорода при нормальных условиях можно получить, действуя натрием на 5 г безводного винного спирта?

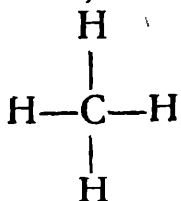
III. ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (ПАРАФИНЫ).

Изучение органических соединений мы начнём с простейшего класса органических веществ — углеводов. Углеводороды, как показывает их название, состоят только из двух элементов — углерода и водорода. Тем не менее, углеводов известно очень много.

Возможность существования большого числа соединений, образованных только двумя элементами, объясняется тем, что атомы углерода и водорода могут соединяться в молекулы различного строения, образуя целый ряд групп углеводов, различающихся по своим свойствам.

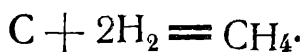
Прежде всего мы остановимся на так называемых насыщенных, или предельных, углеводородах.

1. Метан. Простейшим представителем предельных углеводов является знакомый уже нам *метан*, или *болотный газ*, CH₄, формула строения которого



Напомним, что метан выделяется со дна стоячих вод (откуда и название „болотный газ“) и содержится в воздухе каменноугольных копей, почему называется также *рудничным газом*. Метан составляет до 35% светильного газа, получаемого при сухой перегонке каменного угля.

Метан может быть получен прямым соединением, синтезом, из элементов при температуре 1150—1400°.



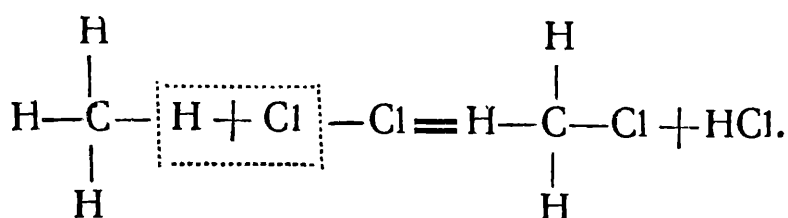
В присутствии катализатора (мелко раздробленного никкеля) эта реакция протекает с достаточной скоростью и при более низких температурах.

Метан — бесцветный газ, не имеющий запаха, плохо растворимый в воде. Он приблизительно вдвое легче воздуха (молекулярный вес его 16, плотность по водороду $16 : 2 = 8$). Метан горит почти несветящим пламенем. С кислородом или воздухом метан образует взрывчатую смесь. Такая смесь иногда образуется в рудниках. При неосторожности обращения с огнём она взрывает с громадной силой, что обычно влечёт за собою большое количество жертв. Поэтому в каменноугольных коях строжайше воспрещается зажигать огонь и обращается особое внимание на хорошее и непрерывное проветривание копей. Кроме того, в коях применяются особые предохранительные лампы, изобретённые английским учёным Дэви (см. учебник неорганической химии, ч. II).

Метан реагирует с кислородом только при достаточно высокой температуре. При обычной же температуре он не окисляется кислородом воздуха. Даже такие окислители, как марганцовокалиевая соль, „хромовая смесь“ (смесь $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и H_2SO_4) и другие, едва действуют на метан. На него не действуют концентрированная серная кислота и щёлочи.

Вообще, имеется очень небольшое количество веществ, с которыми метан реагирует при обыкновенной температуре. К числу их относится хлор.

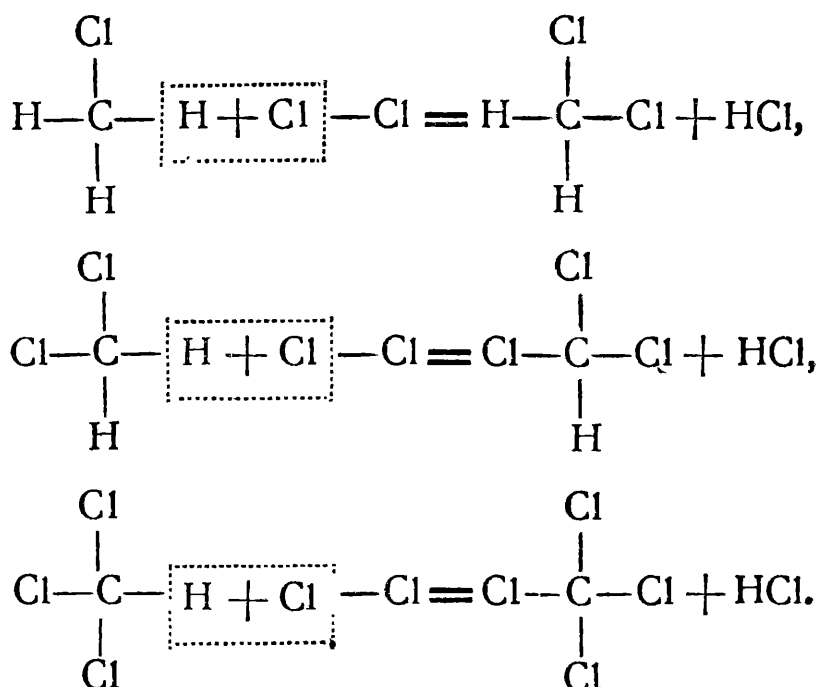
Если смешать метан с хлором (например, в цилиндре для собирания газов) и выставить на рассеянный солнечный свет,¹ то вскоре можно будет заметить, как жёлто-зелёный цвет смеси постепенно исчезает: хлор реагирует с метаном. Некоторые продукты этой реакции — жидкости; их можно заметить на стенках цилиндра в виде маслянистых капелек; другие — газообразны. Первыми продуктами реакции метана с хлором являются хлористый метил CH_3Cl и хлористый водород HCl :



¹ На прямом солнечном свете смесь метана с хлором может взорваться.

Сущность этой реакции заключается в том, что один из атомов водорода в молекуле метана замещается атомом хлора.

На этом реакция не останавливается; хлором замещаются и другие атомы водорода, и в результате получится смесь различных соединений:



Не только хлор, но и другие галогены образуют подобного рода соединения, например, CH_3Br , CH_2Br_2 и т. д.

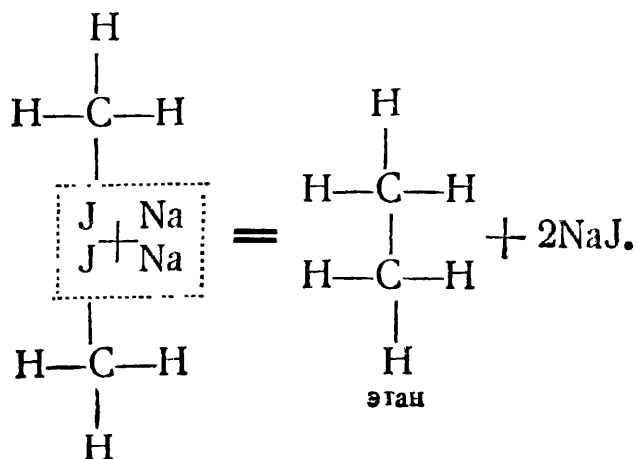
Все они носят общее название — **галогенопроизводные** метана.

2. Гомологи метана. Если на йодистый метил CH_3J подействовать металлом натрием, то образуется йодистый натрий NaJ и газообразное вещество — этан C_2H_6 :



Можно себе представить, что эта реакция идёт таким образом: от двух молекул йодистого метила CH_3J отделяется, или, как часто ещё принято говорить в химии, *отщепляется* по одному атому йода. Атомы йода, соединяясь с атомами натрия, образуют молекулы NaJ . Оставшиеся же два радикала — CH_3 , соединяясь между собою своими свободными связями, образуют молекулу этана $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$, или CH_3-CH_3 .

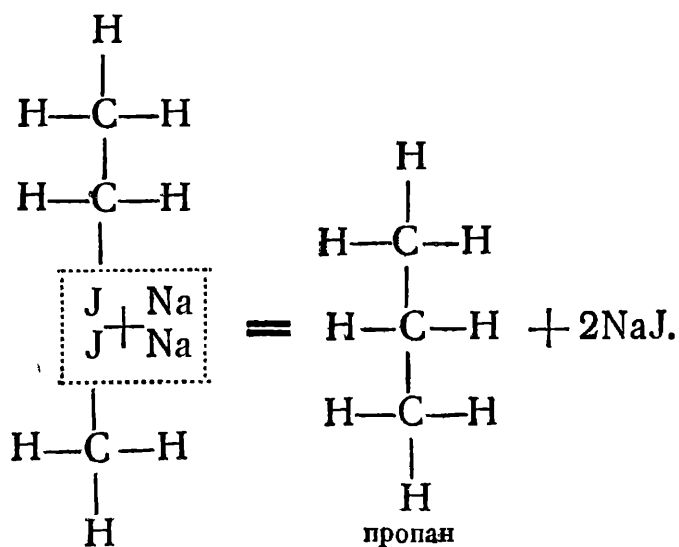
Таким образом реакцию можно изобразить следующим равенством:



Этан во многих отношениях сходен с метаном: как и последний, он не имеет запаха, плохо растворим в воде, горит малосветящим пламенем, при обычных условиях не реагирует с большинством других веществ.

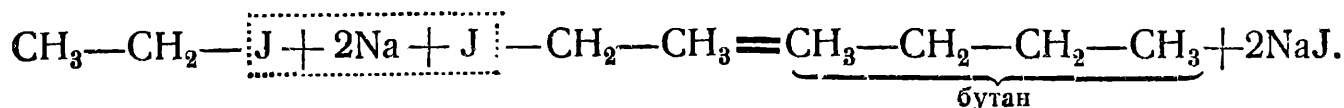
Подобно галогенопроизводным метана могут быть получены галогенопроизводные этана: C_2H_5Cl — хлористый этил, C_2H_5Br — знакомый уже нам бромистый этил и т. д.

Если подействовать натрием на смесь йодистого этила C_2H_5J и йодистого метила CH_3J , то образуются NaJ и газ пропан C_3H_8 , структурную формулу которого легко вывести таким образом:



Более кратко формулу строения пропана можно изобразить следующим образом: $CH_3-CH_2-CH_3$, или $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, или $CH_3CH_2CH_3$.

Ясно, что с натрием могут реагировать не только разные, но и одинаковые молекулы галогенопроизводных, например:



Перед нами особое свойство углерода — способность его атомов, соединяясь между собою, образовывать длинные ряды, или, как их называют, **цепи**. Число атомов углерода в такой цепи может быть очень велико. Известен углеводород гептаконтан, который содержит в цепи 70 атомов углерода; его эмпирическая формула $C_{70}H_{142}$.¹

Все упомянутые здесь углеводороды обладают сходными химическими свойствами, аналогичными свойствам метана. Все они — довольно прочные соединения, так как не изменяются при обычных условиях от действия большинства реагентов. Как видно из следующей таблицы, физические свойства их с увеличением числа атомов в молекуле изменяются закономерно: легко заметить, что с увеличением числа атомов в молекулах углеводородов увеличивается их удельный вес, повышаются температуры кипения и плавления.

¹ Нужно отметить, что, кроме атомов углерода, и некоторые другие атомы, как, например, атомы кремния, азота, могут также соединяться в цепи, но ни для одного элемента, кроме углерода, неизвестно соединений, в молекулах которых находилось бы больше шести одинаковых атомов, связанных между собою в цепь.

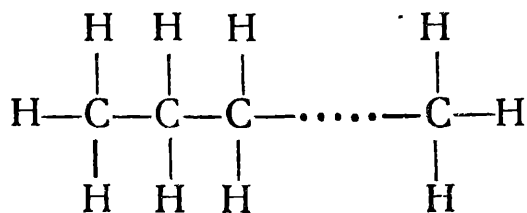
Название	Формула	Состояние при обычной температуре	Температура кипения	Температура плавления	Уд. вес в жидком состоянии
Метан	CH_4	Газ	-165°	-186°	0,415
Этан	CH_3CH_3	"	-93	-172	0,446
Пропан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	"	$-44,5$	-190	0,535
Бутан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	"	$+1$	-135	0,600
Пентан ¹	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Жидкость	$+36,3$	-130	0,648
Гексан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	"	$+68,8$	$-95,4$	0,677
.....
Гексадекан	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{14}\text{CH}_3$	Твёрдое в.	$+287$	$+18$	0,778
.....
Гептаконтан	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{68}\text{CH}_3$	" "	$-$	$+105$	$-$

При обыкновенной температуре первые четыре углеводорода — газы, следующие одиннадцать — жидкости. Углеводороды, содержащие в цепи 16 атомов углерода и больше, — твёрдые вещества.

Состав молекулы каждого вещества этого ряда отличается от состава молекулы следующего за ним вещества на один атом углерода и два атома водорода. Ряд соединений, обладающих сходными химическими свойствами и отличающихся друг от друга по составу молекулы на одну или несколько групп CH_2 , называют **гомологическим рядом**; отдельные члены этого ряда называются **гомологами**.

В гомологических рядах с особой ясностью выступает всеобщий закон природы — *переход количества в качество*. Увеличение количества атомов в молекуле неизбежно влечёт за собою появление нового качества — нового вещества с иными свойствами.

Рассмотренные нами углеводороды принадлежат к **гомологическому ряду предельных, или насыщенных, углеводородов**. Молекулы углеводородов этого ряда построены по следующему типу:



Здесь мы видим цепь атомов углерода, у которых все свободные валентности, как говорят „насыщены“ атомами водорода. Такие вещества неспособны к дальнейшему присоединению: валентности их углеродных атомов *насыщены водородом до предела*. Отсюда и названия „предельные“ или „насыщенные“ углеводороды. Эти углеводороды называются также *парафиновыми* (от слов парум и аффилис — имеющие мало сродства, т. е. мало способны к реакциям).

¹ Углеводороды с большим числом атомов углерода, чем у бутана, носят названия, происходящие от греческих названий чисел: пентан с пятью атомами углерода — от „пента“ — пять; гексан — от „гекса“ — шесть; гептан — от „гепта“ — семь; октан — от „окта“ — восемь и т. д.

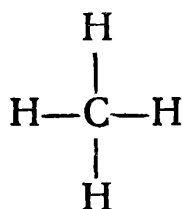
Легко вывести *общую формулу* предельных углеводородов.

Обозначим число атомов углеводорода в цепи через n .

С каждым из атомов углерода этой цепи соединено по 2 атома водорода. Кроме того, с двумя крайними атомами углерода — ещё по одному атому водорода. Следовательно, общее число атомов водорода в молекуле равно $2n + 2$, и общая формула ряда предельных углеводородов будет C_nH_{2n+2} .

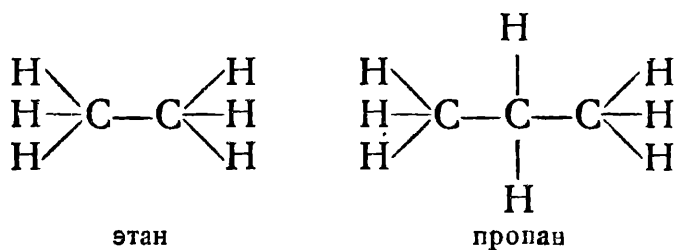
3. Изомерия в ряду предельных углеводородов. Ценность всякой теории заключается не только в том, что она объясняет уже известные явления, но особенно в том, что она позволяет *предвидеть* ещё *неизвестное*. С помощью теории строения можно не только объяснить существование изомеров, но и предвидеть их возможное число и взаимную связь атомов в их молекулах.

Мы ознакомились с метаном CH_4 . Теория строения говорит, что другого вещества того же состава быть не может, ибо один атом углерода и четыре атома водорода могут связаться только так:

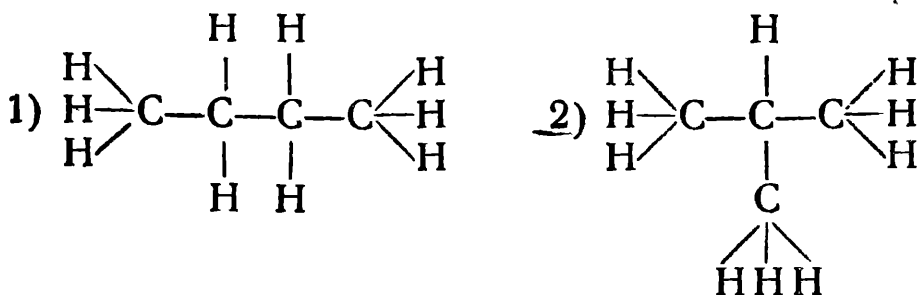


Нетрудно понять, что и составом C_2H_6 , как этан, может обладать только одно вещество. Это справедливо и для состава C_3H_8 .

Для состава C_2H_6 и C_3H_8 можно построить только следующие структурные формулы:



Другой взаимосвязи между двумя атомами углерода и шестью атомами водорода и, соответственно, тремя атомами углерода и восемью атомами водорода быть не может. Наблюдения оправдывают эти предсказания теории строения; веществ, изомерных метану CH_4 , этану C_2H_6 и пропану C_3H_8 , не обнаружено. Но 4 атома углерода и 10 атомов водорода могут, как это впервые было предсказано А. М. Бутлеровым в 1864 г., связаться двояким образом:

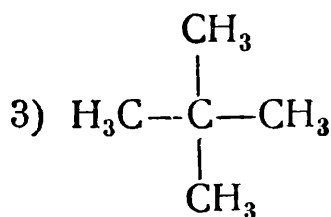
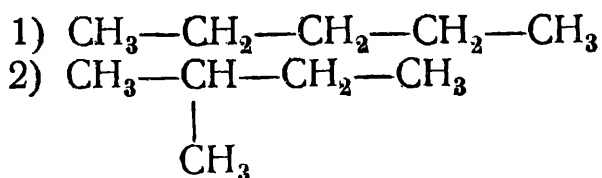


В первом случае все четыре атома углерода связаны между собою в виде прямой цепи, так что атомы С в середине цепи соединены только с двумя соседними атомами С; во втором же случае средний атом углерода связан одновременно с тремя атомами С, вследствие чего цепь углеродных атомов получается *разветвлённая*.

Можно, следовательно, предположить, что существует вещество, изомерное бутану. Действительно, такое вещество было получено Бутлеровым — ему дано название *изобутан*.

Свойства изобутана отличны от свойств бутана; например, бутан кипит при $+1^\circ$, изобутан при -17° ; уд. вес бутана в жидком состоянии 0,600, изобутана — 0,6029.

Путём подобных же рассуждений Бутлеров пришёл к выводу, что могут быть три вещества состава C_5H_{12} :



Все три изомера были получены.

Чем больше атомов углерода содержится в молекуле углеводорода, тем больше может быть других, изомерных ему углеводородов. В самом деле, с возрастанием числа атомов углерода растёт и количество возможных сочетаний между ними.

Так, например, эмпирической формуле $C_{13}H_{28}$ соответствуют 802 структурные формулы. Это значит, что 802 различных вещества могут иметь один и тот же состав $C_{13}H_{28}$. Формулу $C_{14}H_{30}$ могут иметь 1858 веществ и т. д.

Далеко не все изомеры высших членов ряда получены, но не потому, что их нельзя было бы получить, а вследствие того, что в этом не было настоящей необходимости. В тех же случаях, когда для этого прилагалось достаточно труда, было получено то количество изомеров, которое вполне отвечало предсказаниям теории строения. С другой стороны, до сих пор *не было найдено* таких изомеров, строение которых *нельзя было бы предвидеть*.

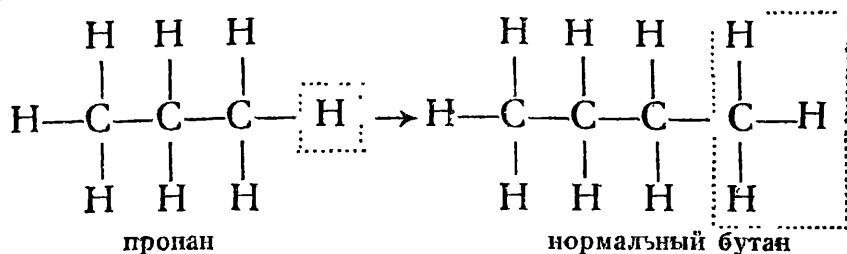
Уж эти одни факты показывают, что теория строения правильно отображает действительность.

Если атомы углерода связаны один с другим последовательно, как, например, в молекуле бутана, то говорят, что они образуют **нормальную цепь**.

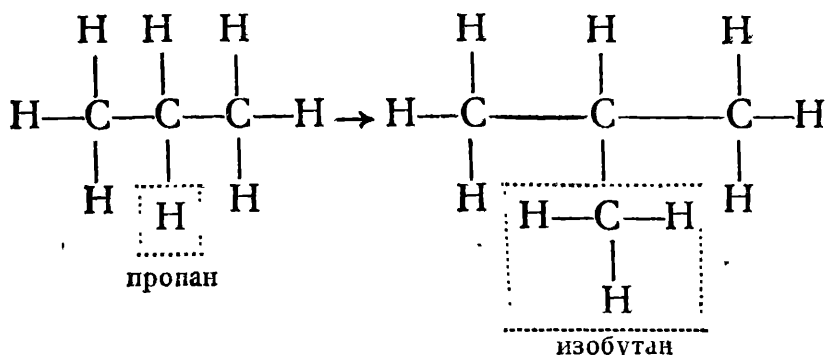
Такие соединения называются **нормальными** (нормальный бутан).

Структурную формулу углеводорода с нормальной цепью мы можем вывести из структурной формулы предшествующего углеводорода путём замены радикалом —CH_3 одного из атомов водорода, связанных с крайними в цепи атомами углерода.

Например:

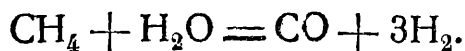


У изобутана цепь углеродных атомов *разветвлена*; его структурную формулу можно также вывести из структурной формулы пропана путём замены группой $-\text{CH}_3$ атома водорода, связанного с атомом углерода, находящимся в *середине цепи*:



4. Предельные углеводороды в природе. Низшие представители ряда предельных углеводородов встречаются во многих местах в виде так называемых природных или *земляных газов*. Основную часть этих газов (до 98%) составляет *метан*. В некоторых случаях в небольшом количестве они содержат и этан.

При сжигании земляных газов выделяется большое количество тепла (8000—9000 ккал на 1 м³). Эти газы можно с успехом применять для освещения и отопления, а также взамен ацетилен при автогенной сварке и резке металлов. Ещё большее значение может иметь химическая переработка метана из земляных газов. Например, при действии паров воды на метан, при температуре 800—1000°, в присутствии катализаторов образуется смесь, близкая по составу к водяному газу:



Водород может быть выделен из этой смеси и применён для синтеза аммиака и для других производств. Схема возможных применений природного газа дана на рис. 4.

В СССР во многих местах выделяются громадные количества природного газа: в Баку, в Грозном, в Дагестане, в Краснодаре, в Крыму, около Мелитополя (УССР), в Западной Украине, в низовьях Волги, в Средней Азии и других местах. Запасы природного газа в нашей стране очень велики. Этот газ применяется в промышленности и в быту. Найденные недавно близ г. Саратова богатейшие источники природного газа будут снабжать газом Москву по трубопроводу.

Углеводороды встречаются в природе в больших количествах в виде нефти.

Пенсильванская нефть (США) представляет смесь, состоящую преимущественно из предельных углеводородов. Главную массу нефти, добываемой в СССР, составляют углеводороды другого ряда (см. ниже).

5. Галогенопроизводные предельных углеводородов. Если заместить в углеводороде один или несколько атомов водорода галогеном, то получится галогенопроизводное этого углеводорода. Нам знакомы, например, галогенопроизводные метана CH_4 , как CH_3Cl , CH_2Cl_2 и т. д. Из этана C_2H_6 получают: $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ и т. д. В зависимости от того, сколько атомов водорода замещено галогеном, различают одно-, дву- и т. д. галогенозамещённые углеводороды.

Из приведённых формул видно, что одногогалогенозамещённые предельных углеводородов можно рассматривать как соединения атомов галогенов с одновалентными углеводородными радикалами. Эти ради-

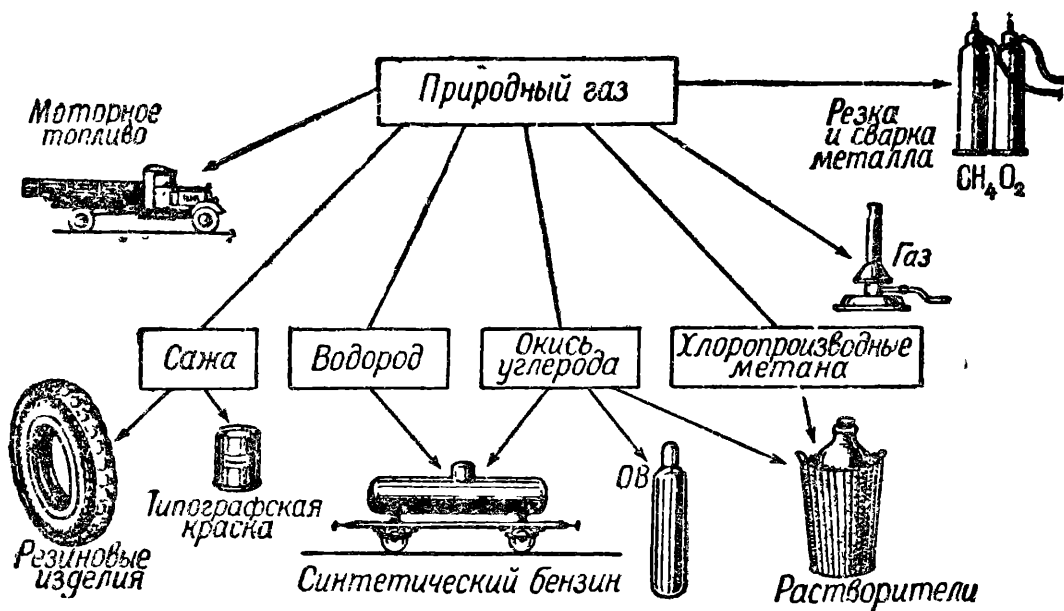


Рис. 4. Схема возможных применений природного газа.

калы соответствуют предельным углеводородам: чтобы вывести формулу такого радикала, нужно отнять один Н от формулы соответствующего углеводорода.

Например: углеводороду метану CH_4 соответствует одновалентный радикал *метил* — CH_3 , этану C_2H_6 соответствует *этил* — C_2H_5 , пропану C_3H_8 соответствует *пропил* — C_3H_7 и т. д. Вообще названия таких радикалов производят от названий соответствующих углеводородов путём замены окончания *ан* на *ил*.

Названия галогенопроизводных составляют из названия галогена и названия соответствующего радикала. Например, CH_3J — йодистый метил, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ — бромистый этил, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ — хлористый пропил и т. д.

Рассмотрим несколько представителей этого класса соединений.

Хлористый этил $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ получается действием хлористого водорода на этиловый спирт; при обычных условиях представляет собой газ, легко сгущаемый в жидкость (температура кипения $+12^\circ$). Если вылить немного такой жидкости на кожу, то происходит быстрое испарение, вызывающее сильное охлаждение, и кожа вследствие этого теря-

ст чувствительность. Этим иногда пользуются во врачебной практике при лёгких операциях.

Хлороформ CHCl_3 — бесцветная тяжёлая (уд. вес около 1,5) жидкость с характерным сладковатым запахом. Не горит и в воде не растворяется. Применяется в качестве растворителя, например, жиров.

Йодоформ CHI_3 — жёлтые кристаллы с своеобразным запахом. Йодоформ применяется при перевязке ран: при соприкосновении его с органическими веществами (выделения ран) выделяется йод, убивающий бактерии.

Четырёххлористый углерод CCl_4 — бесцветная жидкость, не горит.

Он обладает способностью растворять жиры и масла и находит поэтому техническое применение для извлечения масел из семян растений, а также как замена огнеопасного бензина при чистке тканей. Наконец, его применяют при тушении пожаров. Для указанной цели существуют особые огнетушители, выбрасывающие струю этой очень летучей, негорючей жидкости. Быстро испаряясь, четырёххлористый углерод оттесняет воздух от горящего вещества, и горение прекращается. Подобные огнетушители полезны для тушения пожара в таких местах, где обыкновенные огнетушители, выбрасывающие вместе с углекислым газом раствор соли, могли бы попортить ценные предметы.

Фреон, или дифтордихлорметан, CF_2Cl_2 — газ, легко сгущающийся в жидкость, негорюч и нетоксичен. Применяется, подобно аммиаку, в качестве хладагента в холодильных машинах.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ И ЗАДАЧИ.

1. Перечислите характерные свойства предельных углеводородов.
2. Что называется гомологическим рядом?
3. Напишите структурные формулы следующих нормальных углеводородов: пентана, гексана, октана.
4. Напишите формулы: а) хлористого пропила, б) бромистого бутила.
5. Напишите структурные формулы всех изомерных углеводородов, имеющих эмпирическую формулу C_5H_{12} .
6. Что такое „природный“, или „земляной“, газ и какое практическое значение он имеет?
7. Напишите равенства реакций горения метана и этана. Рассчитайте, какой объём кислорода необходим для сжигания 1 м³ метана.
8. Напишите все структурные формулы, отвечающие составу $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$.

IV. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ РЯДА ЭТИЛЕНА. КАУЧУК. АЦЕТИЛЕН.

В этой главе мы ознакомимся с непредельными углеводородами. Само название говорит о том, что эти углеводороды должны по свойствам отличаться от предельных углеводородов. Убедимся в этом, изучив свойства одного из представителей непредельных углеводородов — этилена.

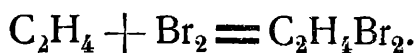
1. Этилен. Этилен — бесцветный газ, плохо растворимый в воде; он обладает слабым запахом. Этилен горит светящимся пламенем (в отличие от метана), с воздухом и кислородом даёт взрывчатые смеси. Эмпирическая формула этилена C_2H_4 . Попытаемся выяснить строение молеку-

лы этилена на основании изучения его химических свойств. Рассмотрим реакцию этилена с бромом. Для этого сделаем следующий опыт (рис. 5).

Литровую толстостенную склянку наполняют этиленом и плотно закрывают каучуковой пробкой, в которую вставлена воронка с краном и трубка, к которой присоединён толстостенный каучук с зажимом. В воронку наливают около 2,5 мл брома и немного воды (см. рис. 5). Приоткрывают кран и впускают в склянку бром, после чего сейчас же кран закрывают, вставляют пробку в отверстие воронки и сильно встряхивают склянку. Склянка разогревается, так как при реакции выделяется тепло.

После того как склянка вполне остынет, конец отводной трубки погружают в сосуд с водой (рис. 5) и открывают зажим. Вода с силой устремляется в склянку и заполняет её почти доверху.

Опыт показывает, что бром и этилен *соединяются*; продукт реакции — бромистый этилен $C_2H_4Br_2$ — можно заметить на дне склянки в виде тяжёлого, окрашенного бромом, масла:¹



Подобным же образом реагирует этилен с хлором и йодом:

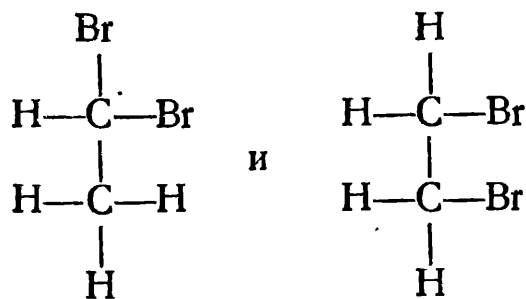
$C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2$ (дихлорэтан, или хлористый этилен),

$C_2H_4 + J_2 = C_2H_4J_2$ (диiodэтан, или йодистый этилен).

Рис. 5. Прибор для демонстрации присоединения брома к этилену.

Таким образом этилен реагирует с галогенами иначе, чем метан. При действии галогенов на метан мы имеем дело с реакциями *замещения* (атомы водорода в молекуле метана замещаются атомами галогенов); при действии же галогенов на этилен — с реакцией *соединения*, или, как её называют, **реакцией присоединения** (галогены присоединяются к этилену).

Формуле $C_2H_4Br_2$ отвечают два изомерных вещества, имеющие следующее строение:



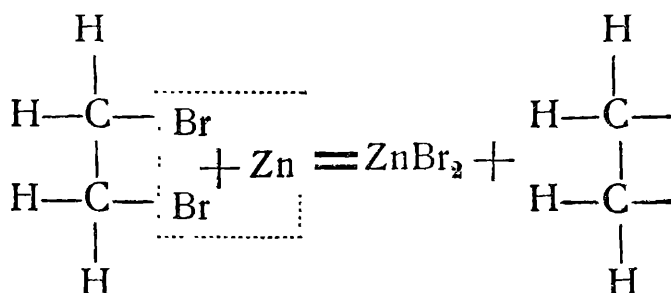
¹ Чтобы получить бесцветный бромистый этилен, его надо промыть раствором щёлочи.

Можно доказать (доказательств мы здесь приводить не будем), что продукты присоединения галогенов к этилену имеют строение, отвечающее второй формуле.

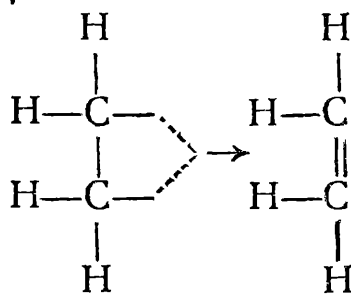
Очевидно, что если мы отнимем от бромистого этилена атомы галогена, то вновь должны получить этилен. Действительно, при действии цинка в виде мелкого порошка — цинковой пыли — на бромистый этилен от последнего отщепляется бром, образующий с цинком бромистый цинк и выделяется этилен:



Реакцию можно представить себе следующим образом:



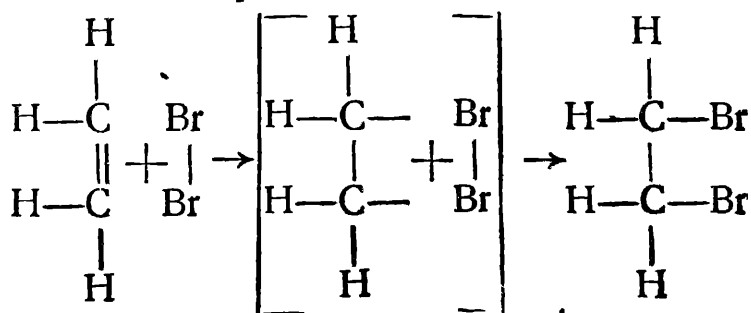
Атом цинка отщепляет два атома брома, вследствие чего у каждого атома углерода должно было бы остаться по свободной связи. Мы можем себе представить, однако, что эти свободные связи взаимно насыщают друг друга:



Формула показывает, что оба атома углерода затрачивают на соединение по две единицы валентности. Такая связь называется **двойной**.

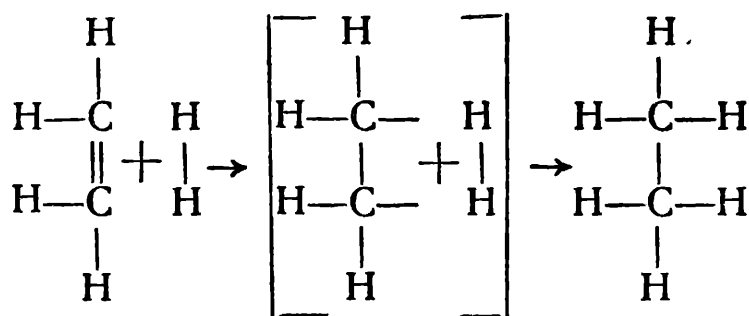
Нам уже неоднократно приходилось убеждаться в том, что свойства вещества зависят от строения его молекул. Поэтому мы вправе ожидать, что наличие в молекуле вещества двойной связи должно каким-то образом найти своё отражение в свойствах этого вещества. Можно было бы подумать, что этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ будет менее подвержен химическим изменениям, чем этан CH_3-CH_3 , так как у него атомы углерода соединены не простой, а двойной связью. Однако, опыт показывает обратное: этилен — соединение, обладающее значительно большей реакционной способностью, чем этан.

Одно из свойств этилена нами уже было отмечено — это способность присоединять галогены. Реакция с бромом, как мы видели, идёт на холоду и приводит к образованию бромистого этилена:



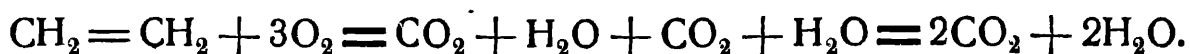
Эту реакцию можно представить себе следующим образом. При действии брома одна из двух связей, соединяющих атомы углерода, разрывается (этот момент изображён схемой, взятой в скобки). Благодаря этому у каждого из этих атомов появляется по свободной связи, которые затем и насыщаются атомами брома.

Этилен способен присоединять также и *водород*. Эта реакция идёт при высоких температурах, но в присутствии катализаторов, например, мелко раздробленного никкеля, она идёт уже с достаточной скоростью при температурах 150—300°. В результате этой реакции образуется соединение, уже неспособное присоединять водород, — знакомый нам *этан*:



Нетрудно понять, что такой способностью присоединять водород, хлор (и некоторые другие вещества) должны обладать лишь такие соединения углерода, молекулы которых, подобно молекуле этилена, содержат двойную связь. Этан присоединить водород не может. Это было бы возможно лишь в том случае, если бы углерод мог быть более чем четырёхвалентным. Этилен (как и другие соединения с двойной или тройной связью) называют **ненасыщенным соединением**. Он способен ещё присоединять, „насыщаться“, чтобы превратиться при этом в уже неспособное к присоединению, *насыщенное до предела, предельное соединение* — этан (стр. 24). Мы можем поэтому сказать, что *реакция присоединения является характерной особенностью этилена и вообще всех ненасыщенных, или непредельных, соединений*. Две чёрточки, обозначающие двойную связь, условно и выражают собой тот факт, что каждый из связанных двойной связью атомов способен присоединить по атому одновалентного элемента или по одновалентной группе.

Вторая особенность этилена состоит в его способности легко окисляться. Необходимо отметить, что реакция всегда идёт таким образом, что окислению подвергаются *оба* атома углерода, соединённые двойной связью. При определённых условиях окисление может привести к полному разрыву связи между этими атомами и к образованию углекислого газа и воды:



Таким образом, этилен по сравнению с этаном является соединением значительно более реакционноспособным.

2. Углеводороды ряда этилена. Этилен является первым членом гомологического ряда углеводородов с одной двойной связью в молекуле. Названия, структурные формулы и физические свойства некоторых членов этого ряда приведены в следующей таблице.

НЕКОТОРЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ РЯДА ЭТИЛЕНА.

Название	Формула	Температура кипения	Уд. вес (в жидком состоянии)
Этилен	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	- 103°	0,6095
Пропилен	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$	- 48	—
Бутилен	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$	- 5	—
Амилен	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$	+ 39	—

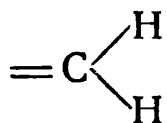
Каждый углеводород этого ряда соответствует одному из углеводородов ряда метана:

этилен $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ соответствует этану $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$
 пропилен $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$ „ пропану $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
 бутилен $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ „ бутану $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
 амилен $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ „ пентану $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.

Как видно из приведённых формул, каждый член ряда этилена содержит на два атома водорода меньше, чем соответствующий член ряда метана. Следовательно, общая формула углеводородов этиленового ряда должна быть C_nH_{2n} .

Названия углеводородов рассматриваемого ряда образуются из названий соответствующих предельных углеводородов путём замены окончания *ан* на *илен*. Например: C_2H_6 — этан, C_2H_4 — этилен; C_3H_8 — пропан, C_3H_6 — пропилен и т. д. Исключение составляют только C_5H_{10} — амилен (вместо пентилена).

В вышеприведённой таблице мы не замечаем непредельного углеводорода, который соответствовал бы метану. Это не случайность: такого соединения получить не удаётся. Оно должно было бы иметь строение:



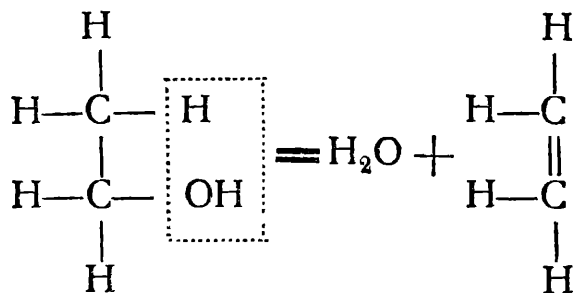
Очевидно, что такие ненасыщенные частицы если и получаются, то не остаются свободными, а тотчас же соединяются, образуя молекулы этилена:



По своим физическим свойствам углеводороды ряда этилена сходны с соответствующими членами ряда насыщенных углеводородов (см. таблицу на стр. 24). Химические же свойства гомологов этилена подобны свойствам последнего и, значит, резко отличны от свойств углеводородов ряда метана. Первые — соединения ненасыщенные, способные присоединять два одновалентных атома по месту двойной связи; вторые — соединения насыщенные, неспособные к реакциям присоединения. Этиленовые углеводороды сравнительно легко изменяются под влиянием различных химических реагентов, например окислителей; углеводороды ряда метана, наоборот, изменяются с трудом.

Многие этиленовые углеводороды используются в технике для приготовления различных органических соединений.

3. Получение этилена и его применение. В лаборатории этилен получают из *винного спирта* путём отнятия от него элементов воды. Для этого спирт нагревают с серной кислотой или пропускают пары спирта над нагретым катализатором — окисью алюминия, каолином (белая глина) и другими (рис. 6 — в колбочке нагревается спирт, в трубке находится катализатор):



Этот процесс может быть обращён, т. е. присоединяя воду к этилену, можно получить спирт.

В технике значительные количества этилена получают в качестве побочного продукта при крекинге нефти (об этом сказано ниже).

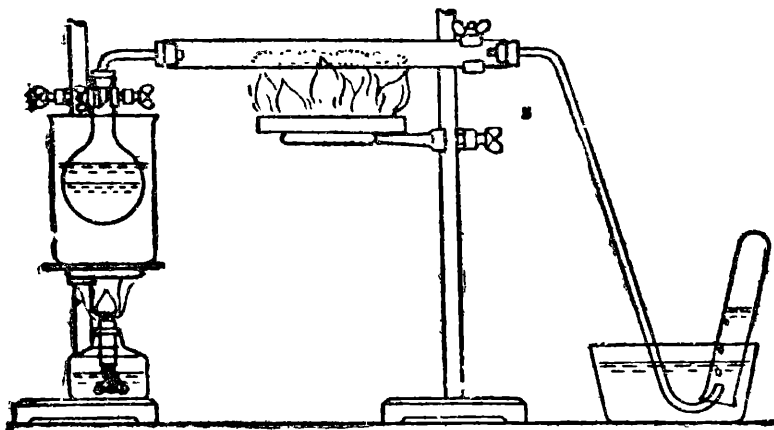


Рис. 6. Прибор для получения этилена.

Как сравнительно доступное и дешёвое сырьё этилен используется для различных целей. Он может быть применён в автогенной сварке вместо ацетиленов. Было замечено, что в воздухе, содержащем небольшое количество этилена, быстрее созревают лимоны, томаты и другие плоды. В настоящее время пользуются этим действием этилена для того, чтобы уско-

рять дозревание снятых с растения незрелых („зелёных“) плодов.

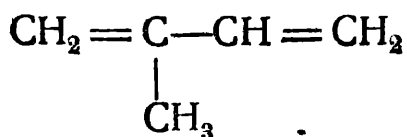
Благодаря своей способности легко вступать в химические реакции, этилен используется в качестве исходного продукта для производства многих веществ.

4. Каучук. Каучук содержится в млечном соке многих растений. Так, например, в белом соке, вытекающем из сломанного стебля всем известного одуванчика, заключается каучук. В промышленности каучук добывается из млечного сока тропических деревьев, например гевеи, родиной которой является Бразилия.

Сравнительно недавно каучуконосные растения были найдены и у нас в СССР. Сюда относятся, например, кустарник хондрилла, найденный почти одновременно в Казахстане и Азербайджане, многолетнее растение тау-сагыз, обнаруженное в горах Кара-тау, многолетнее растение кок-сагыз, найденное в отрогах гор Тянь-Шаня, крым-сагыз и др. Кок-сагыз в СССР возделывается на десятках тысяч гектаров; кроме того, имеются плантации тау-сагыза, гвайюлы и крым-

сагыза. В последние годы у нас было построено несколько заводов для получения натурального каучука из советских каучуконосов.

.Согласно данным анализа, природный каучук представляет собой углеводород, в котором соотношение углерода и водорода может быть выражено формулой C_5H_8 . Такой же состав имеет углеводород **изопрен**, образующийся при сухой перегонке каучука. Строение изопрена установлено. Молекула этого углеводорода содержит две двойные связи:



Несмотря на то, что каучук изучался в течение продолжительного времени многими учёными, строение его до самого последнего времени оставалось неясным. В частности, оставался открытым вопрос о молекулярном весе каучука. Поэтому его молекулярную формулу обозначили так: $(C_5H_8)_x$.

Лишь в новейшее время было установлено, что молекулы каучука образованы из молекул изопрена, связанных между собой в длинные цепи. В сыром каучуке, полученном из гевеи, цепи построены в среднем из 2500 молекул изопрена. Отсюда мы получаем для среднего молекулярного веса этого сорта каучука огромную величину 170 000.

Как непредельный углеводород каучук, подобно изопрену и другим непредельным углеводородам, способен к реакциям присоединения. Например, он присоединяет бром и галогеноводороды.

Если каучук нагреть с серой (4—5%) или обработать его раствором хлористой серы в сероуглероде, то получается *вулканизированный каучук* — так называемая резина, широко применяемая в технике и в быту. При прибавлении к каучуку большого количества серы (до 32%) получают роговой каучук, или *эбонит*.

Огромное количество каучука идёт на изготовление шин, галош, изоляционных материалов и т. п. Особенно увеличился спрос на каучук с ростом производства автомобилей; попытки заменить каучук для автомобильных шин другими материалами оказались пока безуспешными.

Ранее мы ввозили каучук, так как наши каучуконосы по занимаемой ими площади не могли быть использованы как сырьё для производства каучука в масштабах, необходимых для нашей промышленности.

В связи с этим вопрос о нахождении способа получения искусственного каучука, уже давно занимавший умы химиков, стал для нас неотложной задачей, потребовавшей разрешения в возможно более короткий срок.

Получать в достаточном количестве свой каучук, вполне освободиться от иностранной зависимости — такую задачу поставила коммунистическая партия перед советскими химиками. В феврале 1931 г. на I всесоюзной конференции работников социалистической промышленности товарищ Сталин сказал: „У нас имеется в стране всё, кроме разве каучука. Но через год—два и каучук мы будем иметь в своём распоряжении“. И действительно, вскоре, благодаря трудам академика

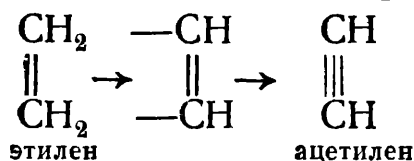
С. В. Лебедева, задача эта у нас была разрешена. В СССР уже в течение ряда лет работают заводы искусственного „синтетического“ каучука (С. К.). Исходным материалом для производства С. К. на наших заводах служат непредельные углеводороды: бутадиен $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$, получаемый, в свою очередь, из спирта, а также ацетилен; С. К., получаемый из ацетилена как исходного сырья, называется „совпрен“.

Разработаны и другие способы производства искусственного каучука, например, из продуктов переработки нефти.

5. Ацетилен. Мы уже указывали, что из углерода и водорода при температуре $1150 - 1400^\circ$ получается метан CH_4 . При температуре более высокой, примерно с 1700° , начинается образование другого газообразного вещества — ацетилена. Молекулярная формула ацетилена — C_2H_2 .

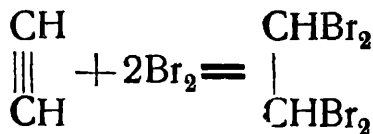
Каким же образом может быть представлена формула строения ацетилена? При сравнении состава молекулы ацетилена C_2H_2 и молекулы этилена C_2H_4 мы видим, что в первой — на два атома водорода меньше, чем во второй.

Если от каждого атома углерода в формуле этилена отнять по одному из соединённых с ними атомов водорода, то мы получим формулу ацетилена

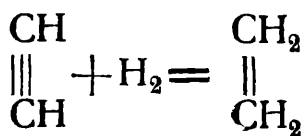


В молекуле ацетилена мы должны допустить существование тройной связи, как и показано в приведённой формуле строения.

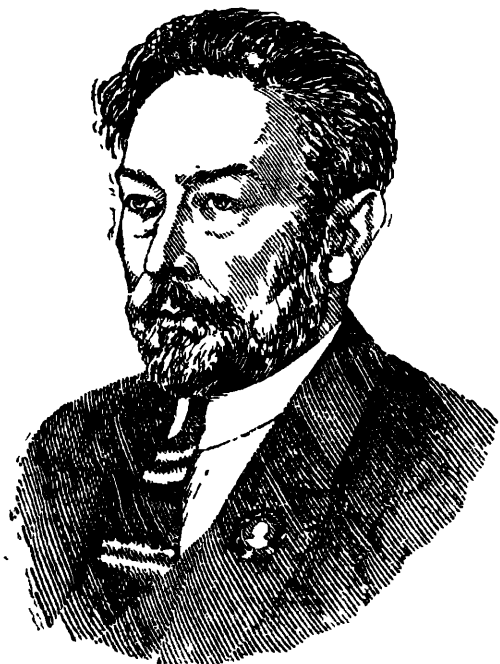
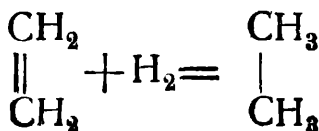
Ацетилен является в ещё большей мере ненасыщенным соединением, чем этилен. Ацетилен легко присоединяет галогены, — одну или две молекулы. Например:



Ацетилен присоединяет также и водород. Сначала присоединяется одна молекула водорода, и получается этилен:



который при дальнейшем действии водорода превращается в этан:



Сергей Васильевич Лебедев
1874—1934.

На практике ацетилен в больших количествах получается при действии воды на так называемый кальций карбид, или *карбид кальция* CaC_2 (см. Неорганическую химию). Карбид кальция получается нагреванием смеси извести с коксом в электрической печи:

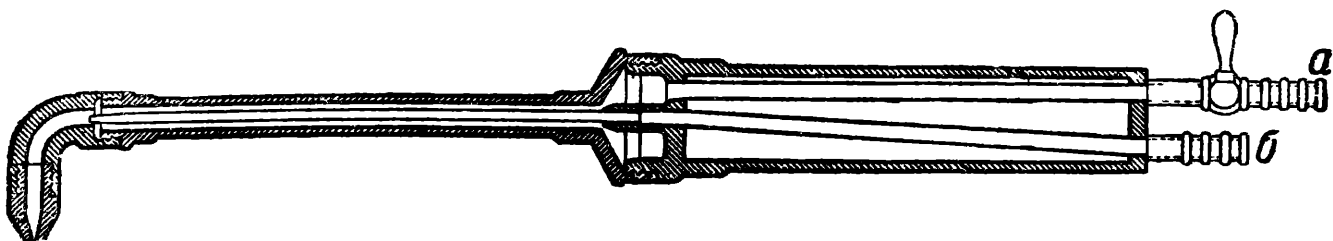


Рис. 7. Ацетилено-кислородная горелка; по трубке *а* поступает ацетилен, по трубке *б* — кислород.

Карбид кальция — твёрдое вещество, получающееся в виде спавленной массы тёмного цвета. Структурная формула этого соединения:

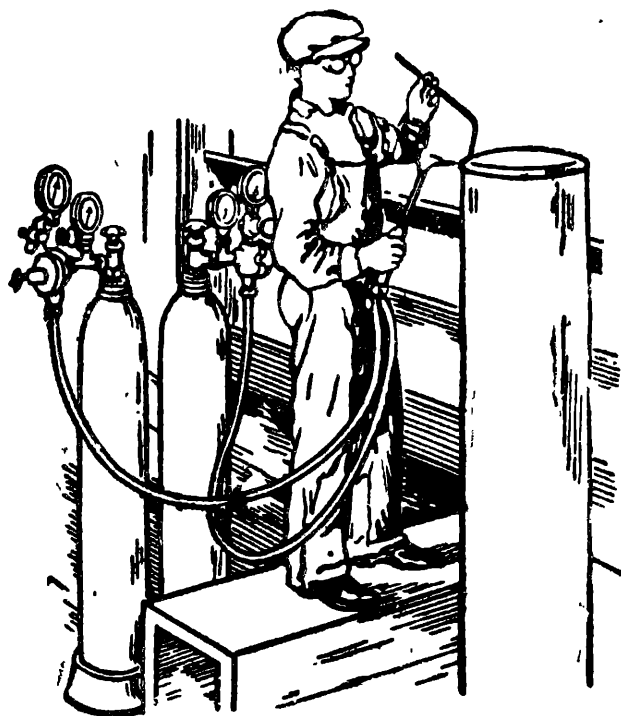


Рис. 8. Сварка железа при помощи ацетилено-кислородной горелки. Проволока, которую мастер держит в руке, плавится и заполняет шов свариваемого предмета.

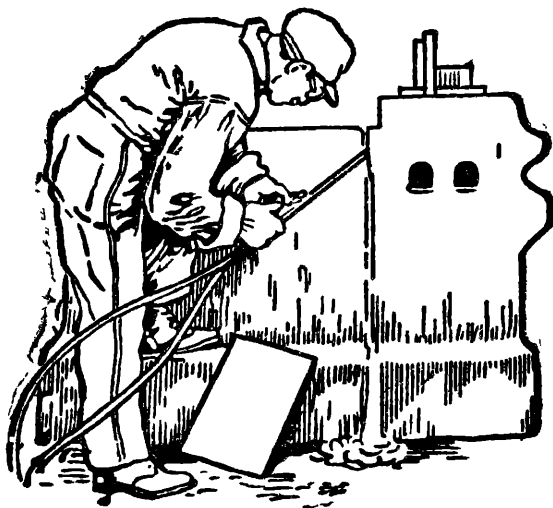
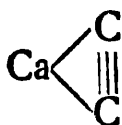
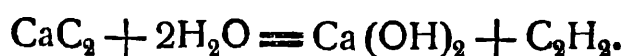


Рис. 9. Резка металла при помощи ацетилено-кислородного пламени.



Карбид кальция CaC_2 бурно реагирует с водой, образуя ацетилен и гашёную известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



По своим физическим свойствам ацетилен представляет собой бесцветный газ, немного легче воздуха, малорастворимый в воде.

Ацетилен горит сильно коптящим пламенем, так как в нём содержится много углерода — в 100 весовых частях ацетилена содержится 92 весовых части углерода.

При введении в пламя ацетилена достаточного количества воздуха пламя начинает светиться ослепительным белым светом. В таком ярко светящемся пламени температура поднимается до 1900° и даже выше.

В ацетилено-кислородном пламени температура доходит до 3000° . Для получения такого пламени применяются специальные горелки (рис. 7).

Сперва зажигают один ацетилен, а потом пускают кислород, регулируя его приток так, чтобы горение было полное. С помощью ацетилено-кислородного пламени можно производить так называемую „автогенную“ сварку и резку металлов, основанную на том, что металлы, даже тугоплавкие, легко расплавляются в том месте, куда направлено пламя горелки (рис. 8 и 9). Автогенная сварка широко применяется для изготовления больших труб из железных листов, железных сосудов, баллонов, для заливки металлом раковин на отливках, для починки трещин в котлах и т. д.

Кроме того, из ацетилена получают уксусную кислоту (см. ниже), пластические массы, различные растворители, изоляционные материалы, и т. д. Чистый ацетилен под названием нарцилен нашёл применение в медицине для наркоза.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ И ЗАДАЧИ.

1. Чем отличаются по своим химическим свойствам непредельные углеводороды от предельных? Какою особенностью строения молекул непредельных углеводородов объясняются их характерные свойства?

2. Бензин является смесью различных углеводородов. Каким способом можно было бы узнать, содержатся ли в продажном бензине непредельные углеводороды?

3. Имеется смесь этилена и этана. Подумайте, каким способом можно удалить из этой смеси этилен?

4. Какое вещество образуется в результате присоединения хлора к пропилену? Назовите это вещество и напишите его структурную формулу.

5. Какое вещество образуется в результате присоединения водорода к пропилену?

6. Напишите эмпирическую формулу углеводорода ряда этилена, содержащего 5 атомов углерода.

7. Какие применения находят этилен и ацетилен в технике?

8. Сколько кубических метров ацетилена можно получить, действуя водой на 1 кг карбида кальция, не содержащего примесей?

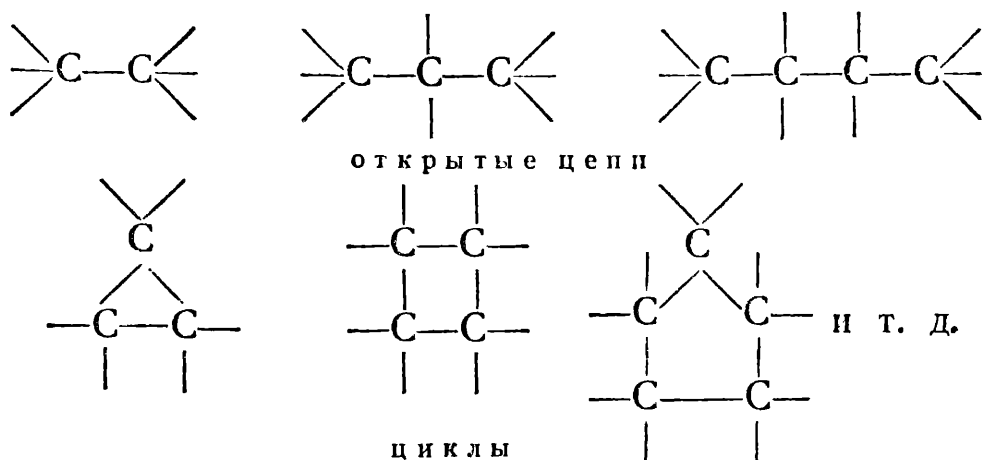
9. Почему нельзя хранить бром в склянке, закрытой каучуковой пробкой, и пропускать пары брома через каучуковую трубку?

10. Назовите вещества, которые могут служить исходными материалами для получения синтетического каучука.

11. Напишите структурную формулу метилэтилацетилена.

V. ЦИКЛОПАРАФИНЫ. НЕФТЬ.

Соединяясь между собой, атомы углерода могут образовать не только „открытые“ цепи, но и „замкнутые“, кольцеобразные цепи. Ясно, что два атома углерода могут дать только открытую цепь, три же, четыре, пять и т. д. способны соединиться также в замкнутую группировку, так называемое кольцо, или цикл:



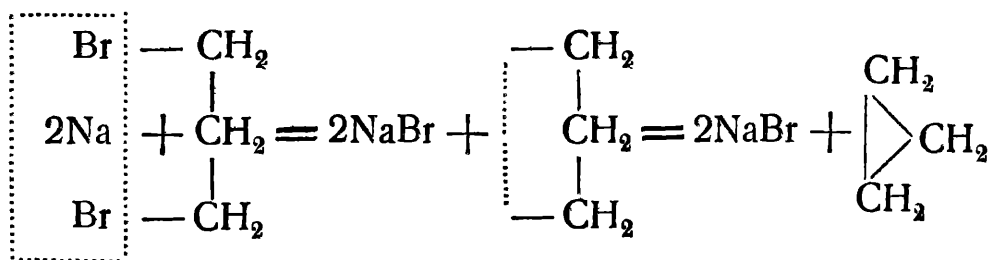
Исходя из характера цепи, образуемой атомами, органические соединения можно разбить на два больших класса: соединения „с открытой цепью“, или **ациклические**, т. е. не содержащие в молекулах колец (**а** — по-гречески отрицательная приставка), и **циклические**. Изученные нами углеводороды относятся к первому из этих классов.

Класс ациклических соединений называют часто „жирным рядом“. Это название произошло оттого, что природные растительные и животные жиры состоят из соединений с открытой цепью. Название это теперь нужно считать устаревшим, но оно очень часто применяется.

Перейдём теперь к ознакомлению с углеводородами, принадлежащими к ряду циклических соединений.

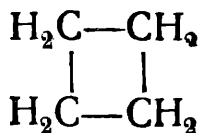
Прежде всего остановимся на классе так называемых циклопарафинов.

1. Циклопарафины. Если на дибромпроизводное пропана — дибромпропан, у которого атомы брома соединены с крайними в цепи атомами углерода, подействовать натрием, то происходит следующая реакция:

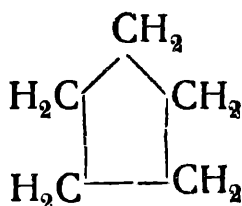


Натрий отнимает бром у крайних в цепи углеродных атомов дибромпропана. Вследствие этого у последних освобождается по одной связи. Эти связи не остаются свободными, а насыщают друг друга — сливаются в одну связь. Получается молекула с замкнутой цепью — кольцом, или циклом углеродных атомов — молекула циклического углеводорода. Поэтому и само соединение называется *циклопропаном*.

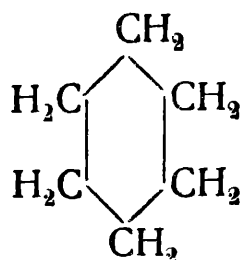
Известны углеводороды, молекулы которых состоят из 4, 5, 6 и большего числа групп CH_2 , связанных в замкнутую цепь (цикл):



циклобутан



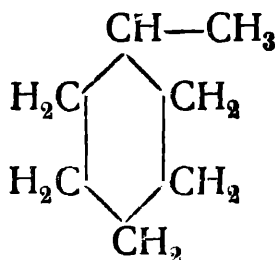
циклопентан



циклогексан

Все эти и подобные им циклические углеводороды получили название циклопарафинов.

Если в формуле циклогексана заместить один или несколько атомов водорода радикалами CH_3 , C_2H_5 и т. п., то получаются формулы гомологов циклогексана, например:



метилциклогексан

Подобные же производные имеются у циклопропана, циклобутана и т. д. Циклопентан и высшие циклопарафины, содержащие пять, шесть и более атомов углерода в цикле, по своим химическим свойствам очень близки к насыщенным углеводородам ациклического ряда; при взаимодействии с галогенами кольцо атомов углерода не размыкается, а происходит реакция замещения; при обычной температуре они не окисляются и т. д. Отсюда их название — циклопарафины. Это название говорит о том, что мы имеем дело с циклическими соединениями, похожими на парафины.

2. Нефть. Циклопарафины, содержащие в цикле пять и более атомов углерода, образуют главную массу нефти, добываемой на территории СССР.

Нефть является маслянистой жидкостью с характерным, иногда очень неприятным запахом. Обычно нефть коричневого или чёрного цвета, реже жёлтого. Нефть легче воды. Удельный вес нефти колеблется между 0,73—0,97. Нефть представляет собою очень сложную смесь различных веществ, преимущественно углеводородов.

Месторождения нефти найдены во многих местах земного шара. В СССР месторождения с громадным количеством нефти имеются на Кавказе около Баку, где промышленная разработка их началась с 1872 г., и в ряде других мест.

В больших количествах нефть встречается в США (в Пенсильвании) и других местах Северной и Южной Америки.

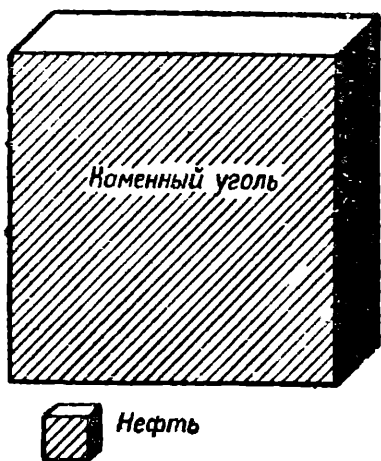


Рис. 10. Диаграмма мировых запасов каменного угля и нефти.

Мировые запасы нефти несравненно меньше, чем запасы каменного угля, как видно из диаграммы (рис. 10).

По запасам нефти СССР стоит на первом месте среди других государств мира.

После открытия новых нефтяных месторождений в Приуралье („Второе Баку“) выявленные запасы нефти в СССР значительно возросли.

Нефть пропитывает залегающие на более или менее значительной глубине пористые горные породы (рис. 11) и часто находится под сильным давлением газов, в ней отчасти растворённых, и воды (снизу). Если буровая скважина (3 и 4 на рис. 11), которую делают для добычи нефти, попадает в нефтеносный пласт, прикрытый газонепроницаемыми породами, то давлением газов нефть нередко выбрасывается высоким фонтаном (скважина 4, рис. 11), что является нежелательным (потеря нефти, опасность пожара). Выделение нефти сопровождается выделением солёной воды и метана CH_4 .

Если давление газов недостаточно, нефть останавливается в скважине на некоторой глубине (рис. 11 — 1, 2, 3). Для добычи нефти в этом случае применяется выкачивание её из скважины при помощи насосов.

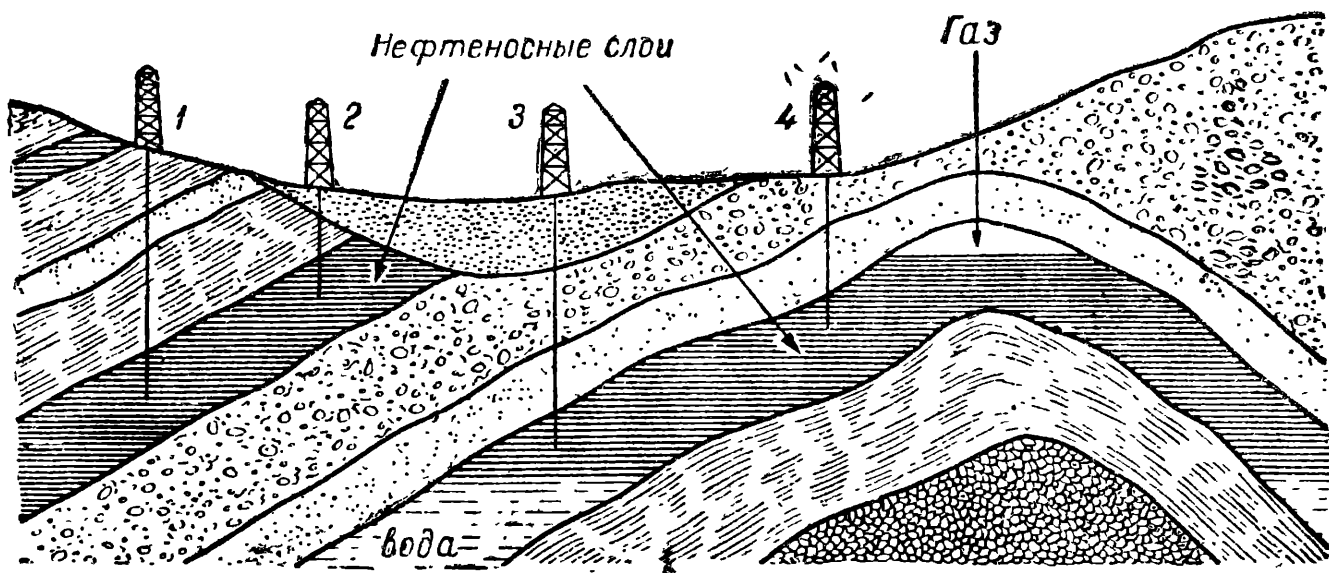


Рис. 11. Геологический разрез нефтеносной местности.

3. Перегонка нефти. Если нагревать нефть, то вначале, при более низких температурах, испаряются низкокипящие углеводороды, а при дальнейшем нагревании — кипящие выше.

Пользуясь этим, можно разделить нефть на части, кипящие при разных температурах. В лаборатории для этой цели можно воспользоваться прибором, изображённым на рис. 12.

В колбе *a* нагревают нефть до кипения; пары сгущаются в холодильнике *b* в жидкость, стекающую в колбу *г*, приёмник. Допустим, что нефть начала перегоняться при 60° . По мере нагревания температура, при которой происходит кипение нефти, постепенно повышается, так как всё время происходит испарение наиболее низкокипящих частей. При некоторой температуре, например при 80° , мы можем убрать первый приёмник, подставить второй и во второй приёмник собирать те углеводороды, которые отгоняются из нефти между 80 и 100° и т. д. При исследовании нефти такую пере-

гонку обычно ведут до 300° . Взвешивая отогнанные в определённых пределах температуры отдельные **фракции**, узнают так называемый фракционный состав нефти. Говорят, что нефть содержит столько-то процентов фракции — $60-80^{\circ}$, столько-то процентов фракции $80-100^{\circ}$ и т. д. Иногда, для общей характеристики нефти собирают в один приёмник все фракции до 150° (*сырой бензин*, или *газолин*), в другой приёмник — фракции $150-300^{\circ}$ (керосиновые фракции, *сырой керосин*).

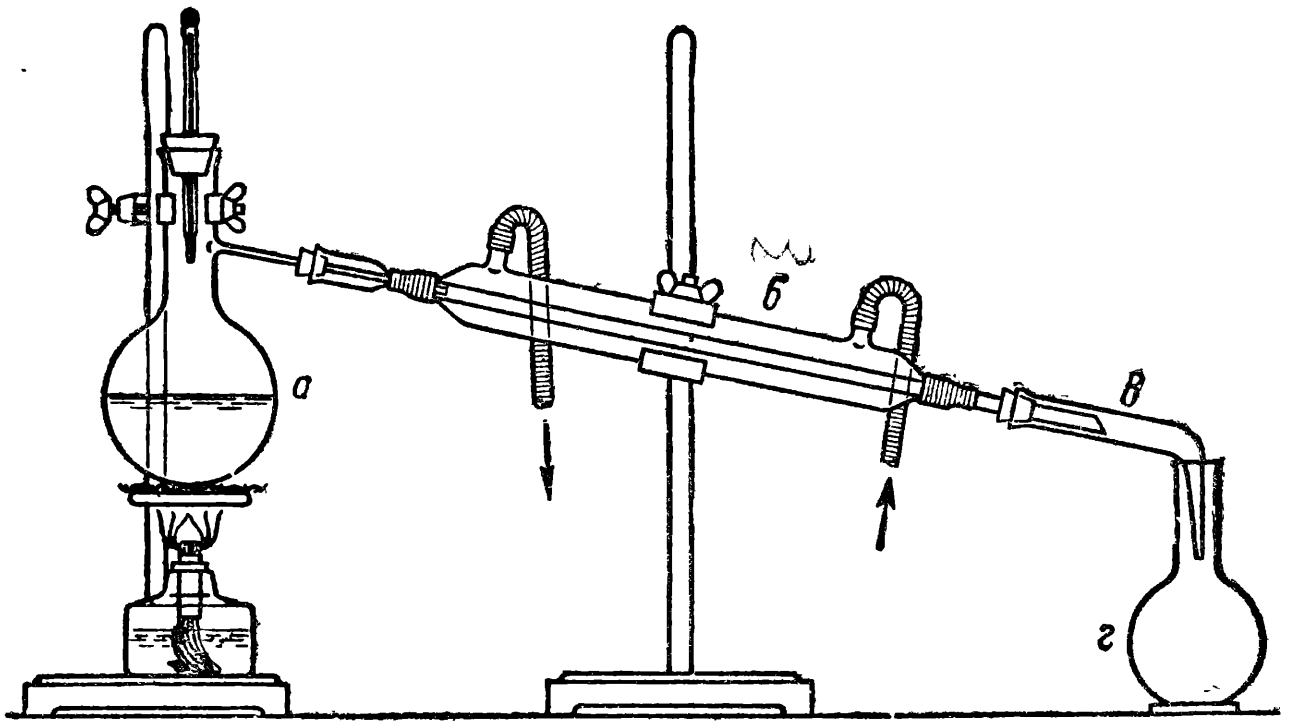


Рис. 12. Прибор для фракционной перегонки нефти.

После отгонки тех и других остаётся густая тёмная жидкость, которая называется *нефтяными остатками* или *мазутом*. Из сырого бензина можно затем выделить различные сорта бензина, как авиационный бензин, бензин 1-го сорта, бензин 2-го сорта и т. д. Так же можно разделить на более узкие фракции и сырой керосин и мазут.

Подобной **фракционной перегонке** подвергается нефть и на нефтеперегонных заводах.

Для лучшего выделения из нефтей фракций с различными температурами кипения пользуются принципом *дефлегмации*, основанном на следующем явлении.

Если через смесь жидкостей с различной температурой кипения проходят пузырьками, „пробулькивают“, горячие пары этих же жидкостей, то

содержащиеся в парах высококипящие вещества задерживаются в жидкости, низко же кипящие вещества наоборот, увлекаются парами из жидкости. Таким образом, жидкость постепенно обогащается высококипящими фракциями, пары же — низкокипящими фракциями. На практике этот принцип осуществляется следующим путём.

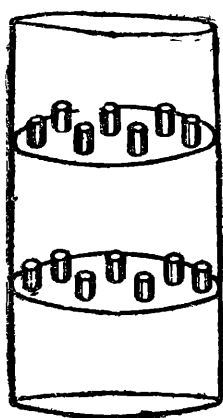


Рис. 13. Патрубки.

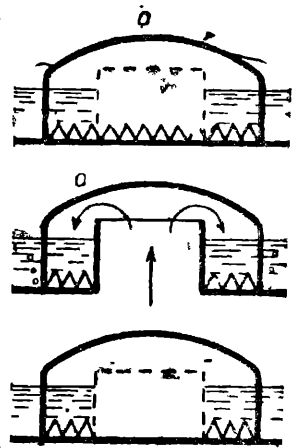


Рис. 14. Патрубки, прикрытые колпаками.

В высоком цилиндре делается ряд поперечных перегородок. В эти перегородки вставлены направленные кверху патрубки, как на рис. 13, где наружные стенки цилиндра показаны как бы прозрачными. Жидкость может удерживаться на перегородках до уровня патрубков. Для того чтобы пары пробулькивали через жидкость, каждый патрубок прикрыт сверху колпаком, как показано на рис. 14, где патрубки и колпаки *а* изображены в разрезе в увеличенном масштабе. Пары входят в патрубок снизу и пробулькивают через жидкость по всей окружности колпака. Кроме патрубков, перегородки снабжены переточными трубками *б*, как показано на рис. 15. Жидкость перетекает по трубкам сверху вниз с перегородки на перегородку (на рисунке показано стрелками).

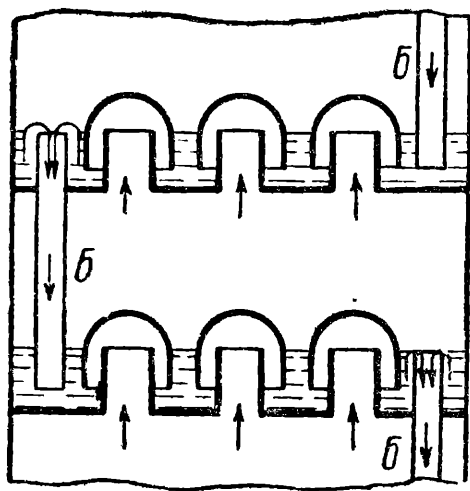


Рис. 15. Переточные трубки (*б*).

Устроенный таким образом аппарат „ректификационная колонна“ *Б* (упрощённая схема на рис. 16) бывает высотой до 30 м и имеет большое число перегородок, называемых в технике „тарелками“.

Сверху в колонну накачивается лёгкий погон нефти: переходя с тарелки на тарелку, он обогащается за счёт вышележащих частей, одновременно теряя при этом нижележащие. Чем выше тарелка, тем больше в ней низкокипящих углеводородов, чем ниже — тем больше высококипящих.

На схеме (рис. 16) показаны боковые трубы, отводящие из колонны фракции, кипящие в определённых пределах, — бензин (ниже 150°), лигроин (150—200°), керосин (200—300°), соляровые масла (325° и выше). Внизу собирается смесь наиболее тяжёлых углеводородов — мазут.

Нефть нагревается в так называемой трубчатой печи *А* (рис. 16), обогреваемой обычно при помощи форсунки. Нефть проходит через

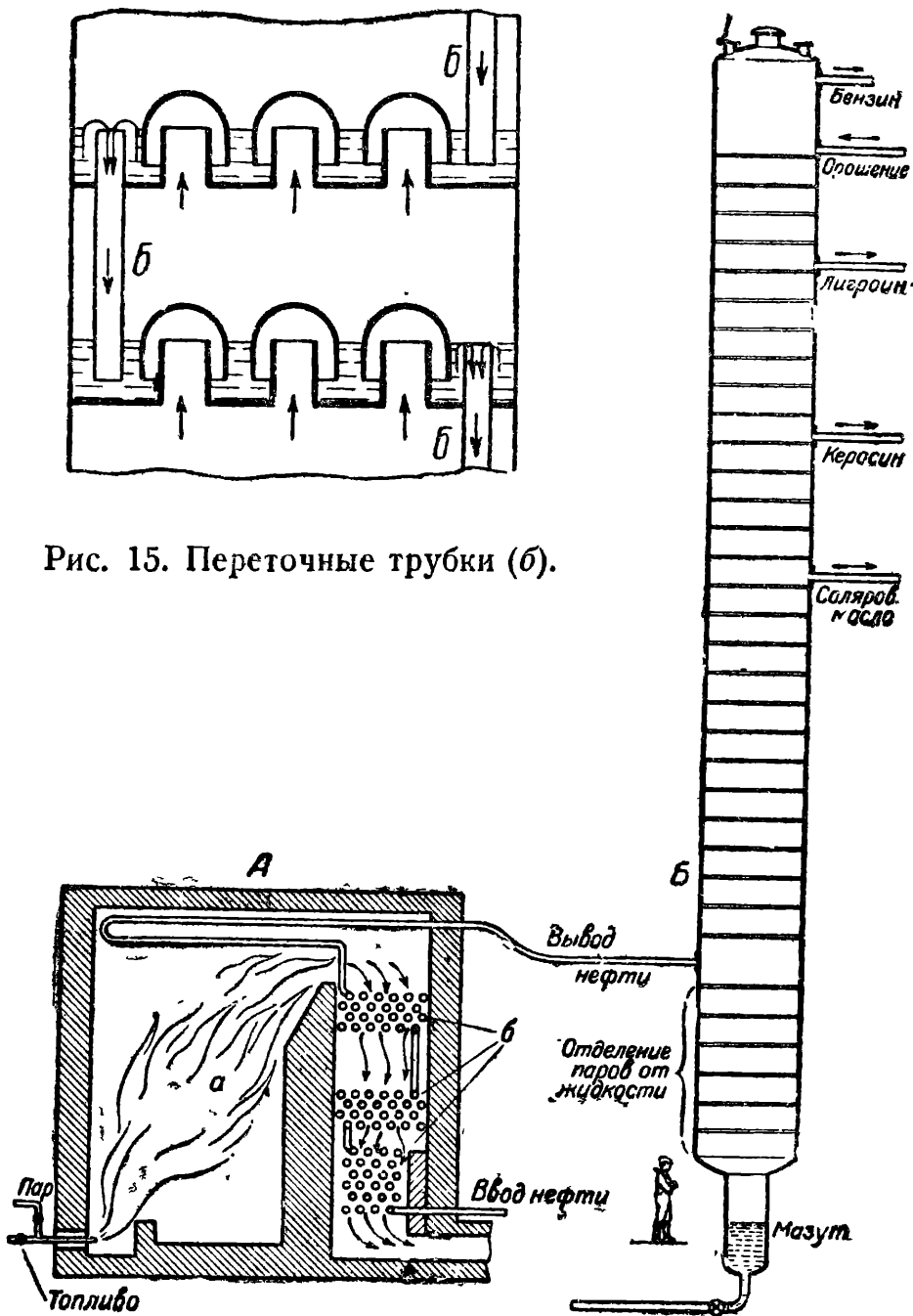


Рис. 16. Упрощённая схема трубчатой печи *А* и ректификационной колонны *Б*.

печь, по трубам. В печи она нагревается до температуры около 400° и, попадая в колонну, сразу же выделяет пары низкокипящих веществ, поднимающихся кверху. Наиболее же высококипящие продукты стекают по нижележащим тарелкам и собираются внизу в виде мазута.

Описывая устройство колонны, мы для простоты указали, что орошающая тарелки жидкость подаётся только сверху. На самом деле жидкости, кипящие в определённых пределах температуры, накачиваются в колонну в нескольких местах. Как уже отмечено выше, к стекающей вниз жидкости всё время добавляются углеводороды из пробулькивающих через жидкость паров. Таким образом главная масса продуктов, отводимых из колонны, образуется за счёт нефти, поступающей из печи, орошающая же жидкость служит лишь для лучшего выделения из паров фракций с различной температурой кипения.

Полученные путём перегонки „сырые“ продукты нуждаются ещё в дальнейшей очистке.

Например, *сырой керосин* ещё не представляет собою продукта, пригодного для потребления. При хранении он желтеет, содержащиеся в нём примеси осмоляются и при горении в лампах быстро засоряют фитиль; такой керосин плохо поднимается по фитилю и даёт нагар. Чтобы избавиться от указанных недостатков, керосин подвергается очистке путём обработки крепкой серной кислотой и затем едким натром. Аналогичной очистке подвергаются и различные сорта бензинов.

4. Применение нефтепродуктов. *Бензин* легко растворяет жиры и другие органические вещества, а потому идёт для чистки тканей, извлечения масел из семян; некоторые сорта бензинов применяются для производства лаков, в резиновой промышленности в качестве растворителя и т. д. Но главное применение бензина основано на том, что он является лучшим горючим материалом для двигателей внутреннего сгорания (авиационных и автомобильных двигателей).

Керосин применяется в качестве горючего для двигателей тракторов и как осветительный материал.

Полученный при перегонке нефти *мазут* применяется как топливо или идёт на крекинг (см. ниже), или же подвергается дальнейшей перегонке с целью выделения из него *смазочных масел*. В результате перегонки мазута, после выделения ряда смазочных масел с различными температурами кипения, остаётся так называемый *масляный гудрон* — чёрное, смолообразное вещество, очень вязкое при обыкновенной температуре.

Смазочные масла столь же необходимы в производстве, как и топливо.

Посредством перегонки с водяным паром высококипящих фракций нефти получают всем известный *вазелин* — густая смесь жидких и твёрдых углеводородов.

Из некоторых сортов нефти можно выделить ещё воскообразную смесь твёрдых предельных углеводородов, называемую *парафином*.

Парафин применяется для приготовления парафиновых свечей, для пропитывания спичек, бумаги, тканей и т. д.

Индустриализация СССР вызвала необходимость значительно увеличить добычу нефти. В 1913 г. в нашей стране было добыто 9,234 млн. *т* нефти, в 1932 г. — 22,27 млн. *т*, в 1936 г. — 29,293 млн. *т*; по плану восстановления и развития народного хозяйства СССР в 1950 г. должно быть добыто 35,4 млн. *т* нефти.

Асфальт. С нефтью связан по своему происхождению ещё один природный продукт, смолообразная горная порода — *асфальт* (в технике асфальт известен также под названием гудрона, горной смолы). Залежи асфальта образовались, по всей вероятности, в результате испарения более летучих частей нефти, а также окисления и осмоления нефти.

В некоторых местах (берега Волги у Сызрани, остров Тринидад в Америке, Сицилия) асфальт встречается в больших количествах.

Асфальт легко плавится; расплавленный и смешанный с песком, он применяется для мощения улиц, покрытия тротуаров, полов, крыш и т. д. Кроме того, асфальт употребляется для изоляции в электротехнике, для заливки стыков керамических труб. В химической промышленности асфальт применяется для защиты аппаратуры от действия кислот.

5. Крэкинг нефти. Бурный рост производства автомобилей и самолётов значительно увеличил спрос на низкокипящие фракции нефти (так называемое моторное топливо). Между тем, нефть содержит сравнительно небольшой процент этих фракций.

Поэтому возник вопрос: нельзя ли увеличить выход низкокипящих фракций.

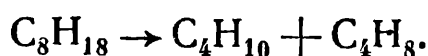
Исследования показали, что при температуре 400—600° молекулы сложных углеводородов распаются с разрывом отдельных связей между атомами углерода — получаются менее сложные углеводороды с меньшим числом атомов в молекуле.

Процессы, происходящие при нагревании предельного углеводорода, например $C_{16}H_{34}$, выше 400°, можно представить себе следующим образом.

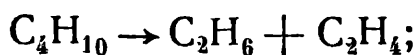
Молекула предельного углеводорода распадается на 2 молекулы — одну молекулу предельного же углеводорода и одну молекулу непредельного углеводорода:



Образовавшийся предельный углеводород — в данном случае октан C_8H_{18} — может подвергнуться дальнейшему распаду:



Снова образуются предельный и непредельный углеводороды. Процесс может продолжаться и далее:



В результате получается сложная смесь предельных и непредельных углеводородов, с меньшим молекулярным весом, а значит, и с более низкой температурой кипения, чем у исходного углеводорода. Кроме того, получается газ, содержащий в большом количестве непредельные углеводороды (этилен, пропилен и др.).

Технический способ переработки нефти, основанный на указанном процессе и впервые разработанный в США, получил название „крэкинг“ (крэкинг по-английски — расщепление).

Крэкинг осуществляется путём нагревания самой нефти или какого-либо нефтяного продукта, например мазута — жидкого или в парах, при 500—600°. Расщепление углеводородов значительно ускоряется в присутствии катализаторов (окислов некоторых металлов, хлористого алюминия).

Крэкинг начал вводиться в нашу нефтепромышленность ещё в первую пятилетку.

6. Высокооктановое моторное топливо. Работа двигателя внутреннего сгорания, как известно, основывается на сгорании в цилиндрах двигателя сжатой смеси моторного топлива с воздухом. Однако при сильном сжатии и высокой температуре, наряду с обычным горением, может происходить внезапное, очень быстро охватывающее всю смесь, разложение молекул. Это явление называют *детонацией* моторного топлива.

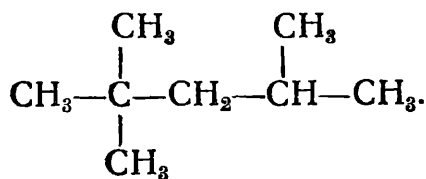
Детонация вызывает понижение мощности двигателя и усиленное изнашивание его. Коэффициент полезного действия двигателя будет тем больше, чем больше степень сжатия горючей смеси в его цилиндрах. Но чем больше давление, тем больше создаётся благоприятных возможностей для детонации.

Оказалось, что склонность моторного топлива к детонации зависит от строения тех углеводородов, которые входят в его состав. Большое значение имеет, например, будет ли цепь углеродных атомов нормальной или разветвлённой. Так, нормальный гексан детонирует в два раза легче, чем изогексан, имеющий строение:



Непредельные, а также циклические, углеводороды детонируют труднее, чем предельные углеводороды нормального строения.

Для того, чтобы иметь возможность сравнивать различные сорта моторного топлива по их склонности к детонации, были выбраны в качестве образцов для сравнения очень легко детонирующий углеводород — нормальный гептан, и углеводород, мало склонный к детонации — изооктан, имеющий строение:



Склонность топлива к детонации характеризуется так называемым **октановым числом**. Октановое число изооктана принято равным 100, а чистого нормального гептана — равным 0. Если, например, какой-либо образец топлива при той же степени сжатия детонирует так же, как смесь 70% изооктана и 30% нормального гептана, то говорят, что его октановое число равно 70. Бензины прямой гонки обычно имеют октановое число 40—80. Крэкинг-бензины, как правило, характеризуются более высокими октановыми числами, что объясняется большим содержанием непредельных углеводородов.

Химия не ограничилась только выяснением причин детонации моторного топлива, но и указала пути повышения качества топлива, повышения его октановых чисел. Пути эти в основном следующие.

1. К моторному топливу добавляют некоторые вещества, небольшие количества которых значительно уменьшают склонность топлива к детонации. К числу таких антидетонаторов относится, например, тетраэтилсвинец $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

Тetraэтилсвинец (Т. Э. С.) представляет собой тяжёлую ядовитую жидкость. Два—три миллилигра тетраэтилсвинца, прибавленные к 1 л бензина, повышают его октановое число на 8 и более единиц.

2. Бензины прямой гонки подвергают последующему крэкингу. В результате получают бензин с более высоким октановым числом.

3. Добавляют к бензину некоторые вещества с большим октановым числом, как, например, метиловый спирт, изопропиловый эфир и др.

4. Употребляют в качестве моторного топлива, или в качестве добавок к нему, углеводороды нужного строения, полученные путём синтеза.

Увеличение октанового числа с 87 до 100 влечёт за собой увеличение мощности моторов при подъёме самолёта на 15—30% и уменьшение расхода бензина на 20%.

7. Превращение твёрдого топлива в жидкое. В странах, лишённых собственных запасов нефти, уже давно возник вопрос о её полу-

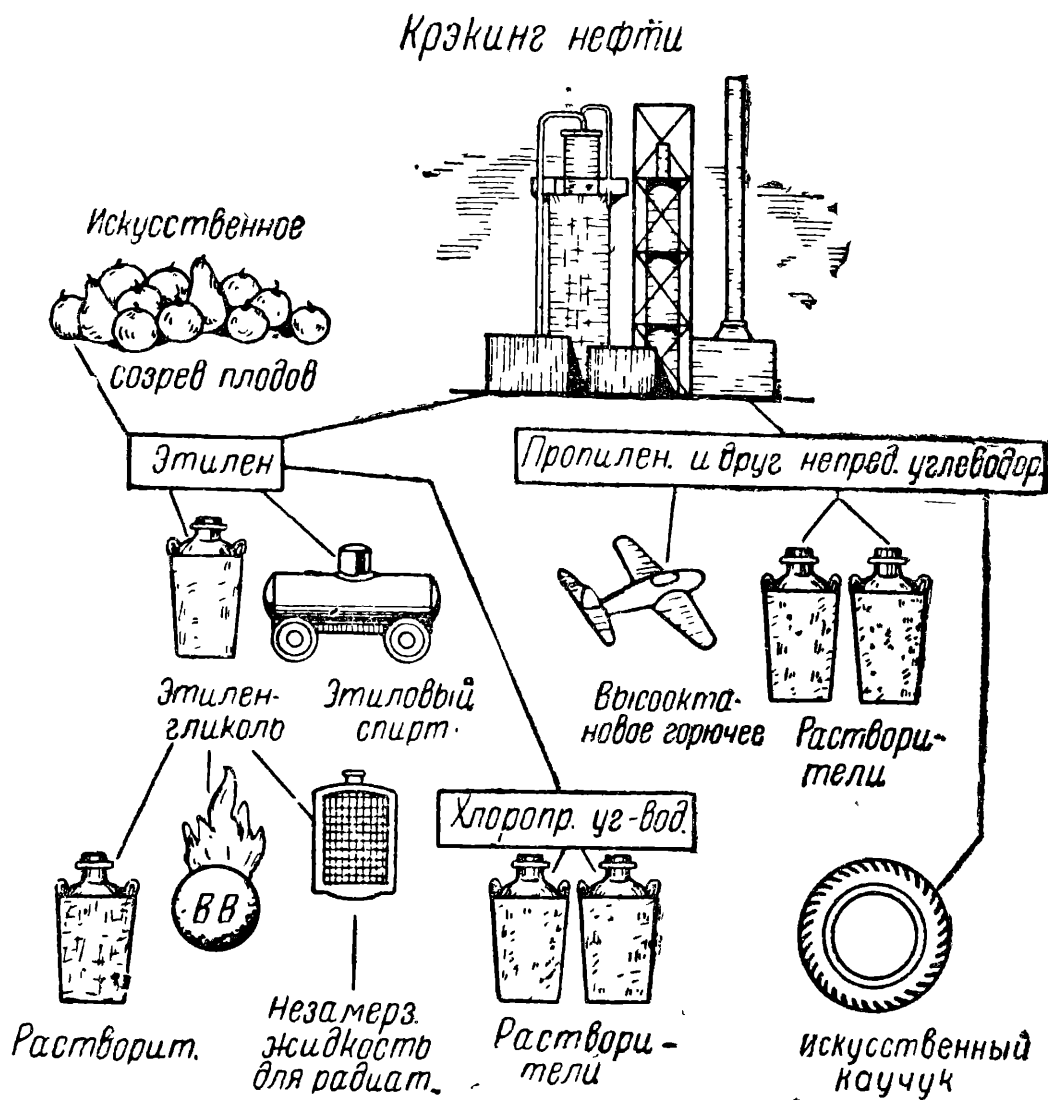


Рис. 17. Схема возможных применений продуктов крэкинга нефти.

чении искусственным путём. В результате упорной работы учёных были разработаны способы получения искусственной (синтетической) нефти из каменного угля. По способу, предложенному учёным Бёргиусом (Bergius), исходившим из работ русских учёных над реакциями с водородом при высоких давлениях и температурах, мелко раздробленный уголь, смешанный с маслом, нагревается в атмосфере водорода до 450—500° под высоким давлением — около 200 атмосфер. Процесс ведут в специальных аппаратах, выдерживающих большое давление, — автоклавах. В результате этого процесса происхо-

дит соединение угля с водородом и получается сложная смесь углеводородов.

Таким образом твёрдое топливо — каменный уголь — может быть превращен в жидкое — синтетическое моторное топливо.

В настоящее время искусственный бензин получают также из водяного газа, т. е. и смеси CO и H₂. Водяной газ пропускают при повышенной температуре над содержащим кобальт катализатором и таким образом получают смесь углеводородов.

Первый советский завод искусственного жидкого топлива был пущен в Кемерово 1 февраля 1939 г.

На примере переработки углей мы видим, как при помощи химических реакций можно повысить ценность природного материала.

8. Нефть как химическое сырьё. При крэкинге нефти образуются в значительном количестве непредельные углеводороды.

Мы знаем, что непредельные углеводороды гораздо легче вступают в реакции, чем предельные. От непредельных углеводородов можно легко перейти к другим классам органических соединений. Поэтому нефть, применявшаяся до недавнего времени только как топливо, в настоящее время применяется и как химическое сырьё.

На схеме (рис. 17) показано, как могут быть использованы продукты, образующиеся при крэкинге нефти.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ И ЗАДАЧИ.

1. Напишите структурные формулы циклопарафинов, содержащих в цикле 3, 4, 5, 6, 7 атомов углерода.

2. Напишите формулу метилциклобутана.

3. Почему нефть не имеет постоянной температуры кипения?

4. Какие продукты получают из нефти путём её перегонки?

5. Можно ли назвать бензин, керосин, мазут химическими соединениями? Мотивируйте ваш ответ.

6. Что такое крэкинг нефти и каково его значение?

7. Бром хорошо растворяется в бензине. Почему не следует пользоваться неочищенным бензином, полученным путём крэкинга, в качестве растворителя брома? Придумайте способ, каким образом можно было бы такой бензин сделать пригодным для применения в качестве растворителя брома.

8. Каким образом твёрдое топливо может быть превращено в жидкое?

9. Каково значение нефти как химического сырья?

VI. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ. СУХАЯ ПЕРЕГОНКА КАМЕННОГО УГЛЯ.

Многие вещества, играющие чрезвычайно важную роль в современной промышленности, являются производными так называемых *ароматических углеводородов*, имеющих в молекуле, подобно циклопарафинам, замкнутую цепь атомов углерода.

Название „ароматические“ первоначально придавалось тем углеводородам и их производным, которые действительно обладают приятным запахом, ароматом. Теперь же так называют соединения, молекулы которых содержат определённую группировку атомов. Большин-

ство из них не обладает приятным запахом, а многие даже вовсе лишены его.

Вряд ли найдутся другие органические вещества, которые сыграли бы такую же большую роль в развитии теоретической и прикладной химии, как ароматические углеводороды и их производные. Использование ароматических соединений лежит в основе производства большинства красителей, многих взрывчатых веществ, лекарств, отравляющих веществ.

1. Бензол. Простейшим представителем ароматических углеводородов является уже знакомый нам *бензол* C_6H_6 .

Бензол — легко кипящая жидкость, почти нерастворимая в воде. Если эту жидкость охладить снегом, то она застывает в бесцветную кристаллическую массу, плавящуюся при $5,4^\circ$. Бензол горит сильно коптящим пламенем, напоминая в этом отношении непредельные углеводороды.

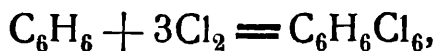
Формула C_6H_6 ясно говорит, что бензол не является предельным углеводородом: молекула предельного углеводорода с 6 атомами углерода должна была бы содержать 14 атомов водорода. Между тем, по свойствам бензол резко отличается от изученных нами непредельных углеводородов с открытой цепью.

1. Он устойчив по отношению к окислителям.

2. При взаимодействии бензола с хлором или бромом (в присутствии катализатора) происходит реакция *замещения*, а не присоединения:

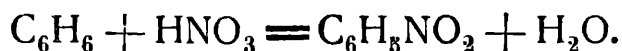


Было бы, однако, неправильно на основании приведённых реакций утверждать, что бензол в химическом отношении вполне сходен с насыщенными углеводородами. При известных условиях, например, если пропускать хлор в кипящий бензол на солнечном свете, к молекуле бензола присоединяются 6 атомов хлора:



но всё же не 8, как можно было бы ожидать.

Наконец, некоторые реакции, которые идут с большим трудом с насыщенными углеводородами, сравнительно легко протекают с бензолом. К их числу относится реакция с концентрированной азотной кислотой HNO_3 , при которой опять-таки происходит замещение атомов водорода:



Таким образом бензол в некоторых отношениях сходен с насыщенными углеводородами, в других — с ненасыщенными, и вместе с тем он отличается от тех и от других. Эти свойства бензола должны быть отражены его структурной формулой.

Чтобы вывести структурную формулу бензола, обратимся, как мы это делали при выводе структурных формул других веществ, к реакции получения бензола.

Для получения бензола можно воспользоваться целым рядом реакций; здесь мы рассмотрим только одну из них, позволяющую легко подойти к выяснению структурной формулы бензола.

Именно, в небольших количествах бензол получается при пропускании *ацетилен*а через накалившую железную трубку:



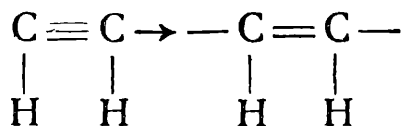
В данном случае проявляется одна из характерных особенностей ненасыщенных соединений, ранее нами не отмеченная: молекулы таких соединений при определённых условиях способны присоединять себе подобные молекулы.

Преобразование вещества, при котором соединяются между собой одинаковые молекулы, называется **полимеризацией**, получающийся же продукт — **полимером** исходного вещества.

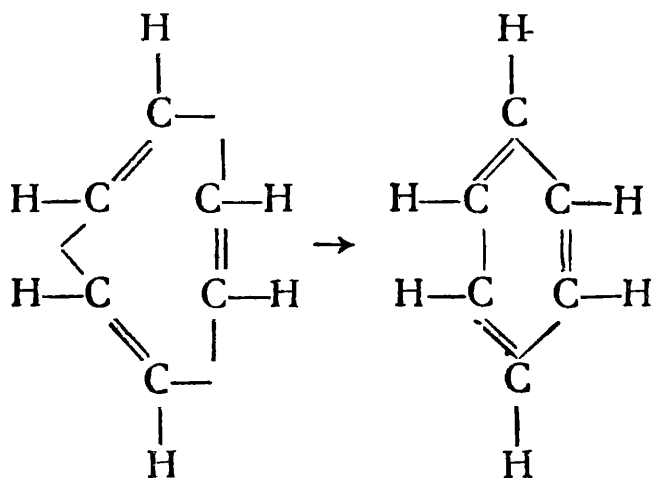
Как видно из равенства, одна молекула бензола образуется при взаимном соединении трёх молекул ацетилен

Эту реакцию можно представить себе следующим образом.

Одна из трёх связей, соединяющих атомы углерода в молекуле ацетилен

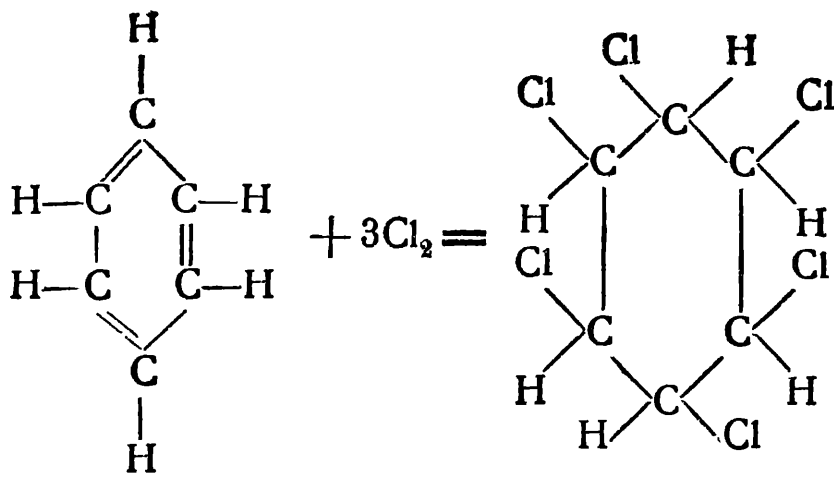


Такой разрыв связей происходит у каждой из трёх молекул ацетилен



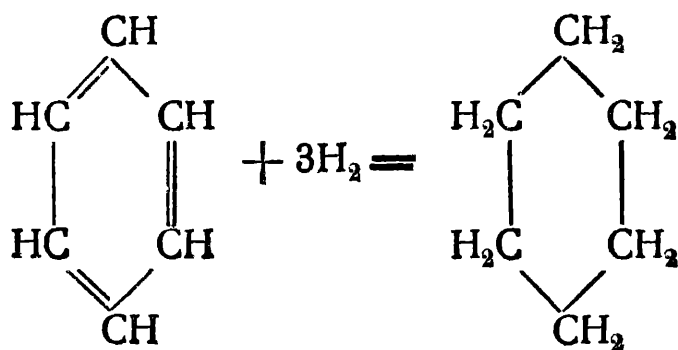
Такую формулу обычно и приписывают бензолу.

Эта формула объясняет, прежде всего, почему бензол способен присоединить только 6 атомов хлора (а не 8): присоединение идёт без разрыва кольца,



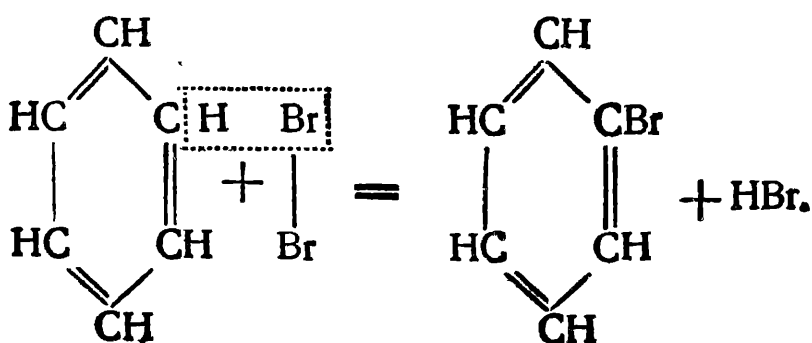
Наряду с этим становится понятным и другой установленный на опыте факт: если один из атомов водорода в молекуле бензола замещается атомом другого элемента или радикалом, то образуется *только одно* вещество, изомеров не получается. Из формулы строения видно, что в молекуле бензола атомы водорода распределены между атомами углерода равномерно: при каждом атоме углерода по одному атому водорода. Положение каждого из атомов водорода ничем не отличается от положения остальных, и поэтому при замещении любого из них должно образоваться одно и то же вещество.

Приведённая структурная формула бензола подтверждается также и тем, что при действии *водорода* на бензол в присутствии катализаторов (мелко раздробленного никкеля, платины и палладия) образуется *циклогексан*, формула строения которого нам уже известна:

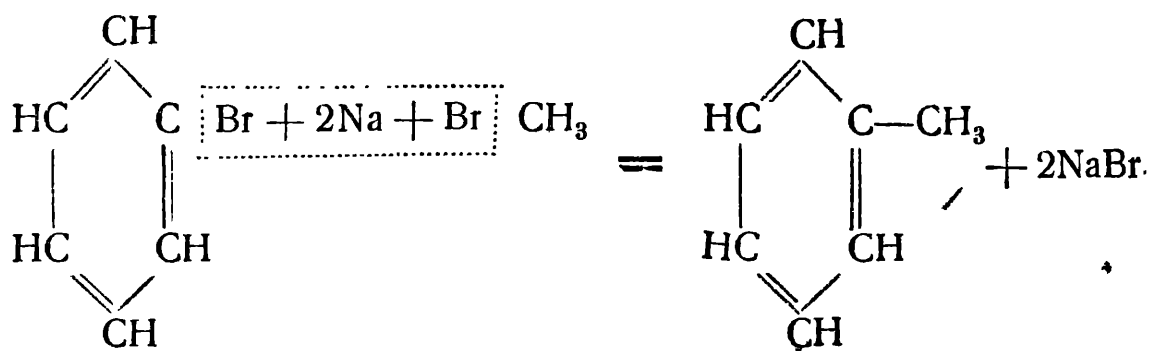


Так как бензол, несмотря на наличие двойных связей, не проявляет свойств непредельных соединений, то шестичленному циклу бензола приписывают особую устойчивость.

2. Гомологический ряд бензола. Как уже было сказано, при действии галогенов на бензол происходит реакция замещения:



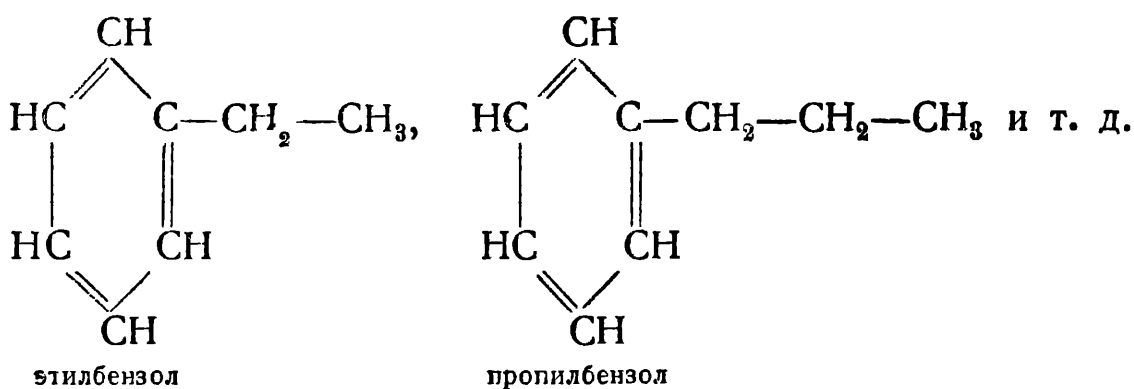
Если на смесь галогенопроизводного бензола и галогенопроизводного предельного углеводорода, например $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, подействовать металлическим натрием, то происходит следующая реакция:



Образующееся вещество $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$ носит название — *толуол*.

Толуол (метилбензол) можно рассматривать как продукт замещения одного атома водорода молекулы бензола радикалом метилом.

Замещая атом водорода в бензоле радикалом этилом — C_2H_5 , радикалом пропилом — C_3H_7 и т. д., можно получить:



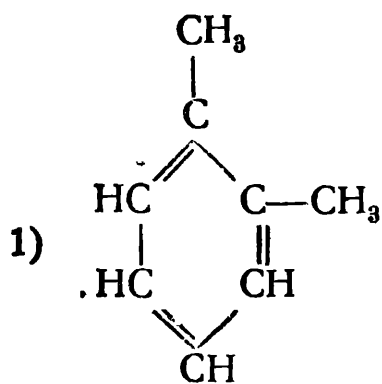
Молекулы этих веществ по структуре представляют собою сочетание цикла и открытой цепи; цикл образован *бензольным ядром*, а открытая цепь, в данном случае называемая *боковой цепью*, представляет собою радикал предельного углеводорода. В толуоле боковая цепь представлена метилом, в пропилбензоле — пропилом и т. д.

Все эти вещества являются членами *гомологического ряда бензола*.

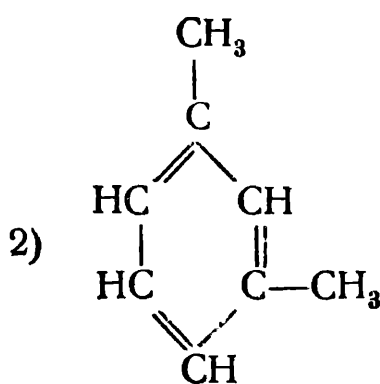
Отметим здесь, что при написании формул однозамещённых гомологов бензола замещающую группу можно расположить у любого из атомов углерода — так как все 6 атомов углерода в смысле своего положения в молекуле равноценны.

При замещении в молекуле бензола *двух атомов* водорода радикалами или атомами получают *двузамещённые гомологи* бензола.

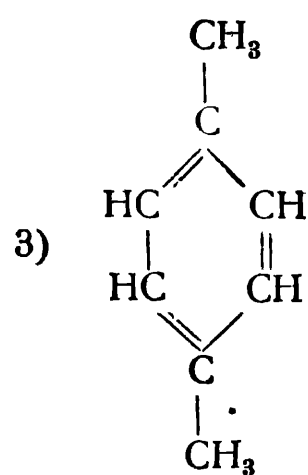
Для двузамещённых производных бензола могут быть три случая различного положения замещающих групп в бензольном кольце. Они могут быть присоединены: 1) к двум соседним углеродным атомам бензольного ядра, 2) через один атом и 3) через два атома:



орто-ксилол



мета-ксилол



пара-ксилол

Для каждого из двузамещённых гомологов существует ещё только два изомера. Вещество, имеющее формулу (1), называется *орто*-ксилол, формулу (2), — *мета*-ксилол, формулу (3), — *пара*-ксилол.

Обозначениями *орто*-, *мета*- и *пара*- отмечают положения замещающих групп не только для ксилола, но и для других замещённых бензола.

При химических изменениях бензола и его гомологов в большинстве случаев изменяются замещающие водород группы, само же ядро, **бензольное кольцо**, сохраняется, переходя из молекулы в молекулу.

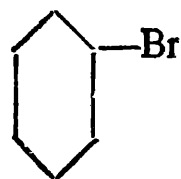
Для удобства часто изображают бензольное кольцо сокращённо в виде шестиугольника, не проставляя символов углерода и водорода:



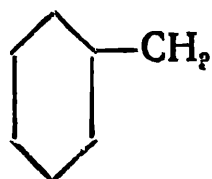
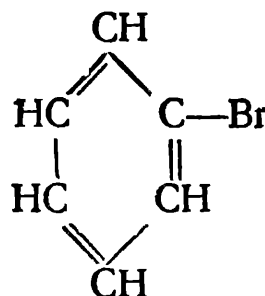
или даже без двойных связей



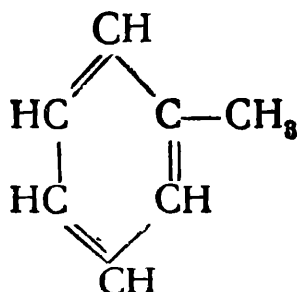
В структурных формулах производных бензола обозначают лишь замещающие атомы или группы:

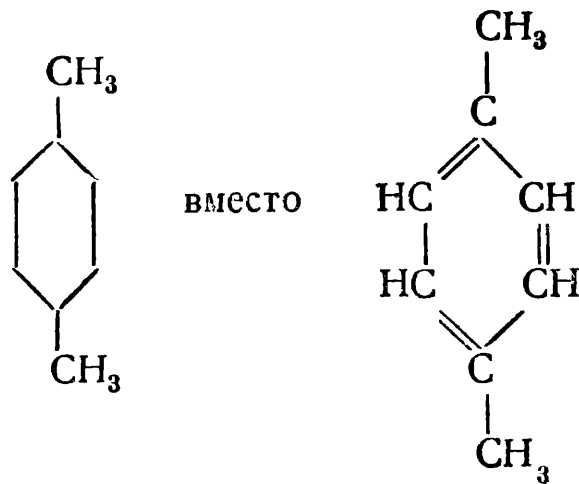


вместо



вместо





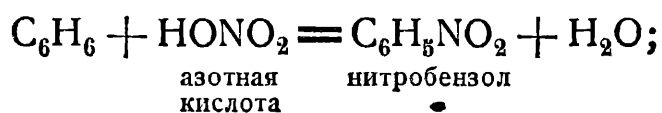
3. Химические свойства ароматических углеводородов. Названием „ароматическое“ отмечают ту сумму свойств, которую приобретает вообще всякое соединение от присутствия в его молекуле бензольного кольца. Некоторые из этих свойств были рассмотрены при изучении ароматических углеводородов.

Подведём итог сказанному относительно таких свойств и дополним новыми данными:

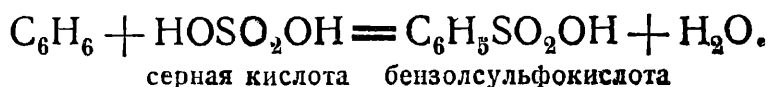
1) ароматические углеводороды легче вступают в реакции замещения, чем в реакции присоединения;

2) они устойчивы по отношению к окислителям; при энергичном действии окислителей на гомологи бензола в первую очередь окисляется боковая цепь, а бензольное кольцо не изменяется;

3) они легко вступают во взаимодействие с концентрированной азотной кислотой, образуя так называемые *нитросоединения*:



4) при взаимодействии с концентрированной ~~серной~~ серной кислотой происходит замещение водорода бензольного ядра так называемой *сульфогруппой* — SO_2OH , или — SO_3H :



Как видно из равенства, сущность этой реакции, называемой реакцией *сульфирования*, заключается в том, что от бензольного кольца отщепляется атом водорода, от молекулы серной кислоты — гидроксильная группа, которые, соединяясь, дают воду. Вследствие того, что у атомов углерода и серы освобождается по одной связи, они соединяются друг с другом. В результате с бензольным кольцом оказывается связанной группа SO_2OH — сульфогруппа. Соединение называется *бензолсульфокислотой*.

Реакция сульфирования широко применяется в промышленности, так как образующиеся при этом сульфокислоты имеют значение и сами по себе и как исходные вещества для дальнейших синтезов.

4. Получение и применение ароматических углеводородов. В небольшом количестве ароматические углеводороды встречаются

в природе — в нефти.¹ Главным же источником ароматических углеводородов является *каменноугольный дёготь*, получаемый при сухой перегонке каменного угля. Сухая перегонка каменного угля производится в технике в громадных размерах либо на газовых заводах, где главной целью является получение светильного газа, а кокс представляет собой побочный продукт, либо в коксовых печах, где основным процессом является получение кокса, необходимого для целей металлургии.

При сухой перегонке каменного угля происходит ряд химических превращений. При этом образуются новые вещества: 1) смесь различных газов, носящая название „светильный газ“, коксовый газ и т. д., 2) вода, содержащая в растворе аммиак и соли аммония, 3) смола — смесь многих органических веществ и, наконец, 4) кокс.

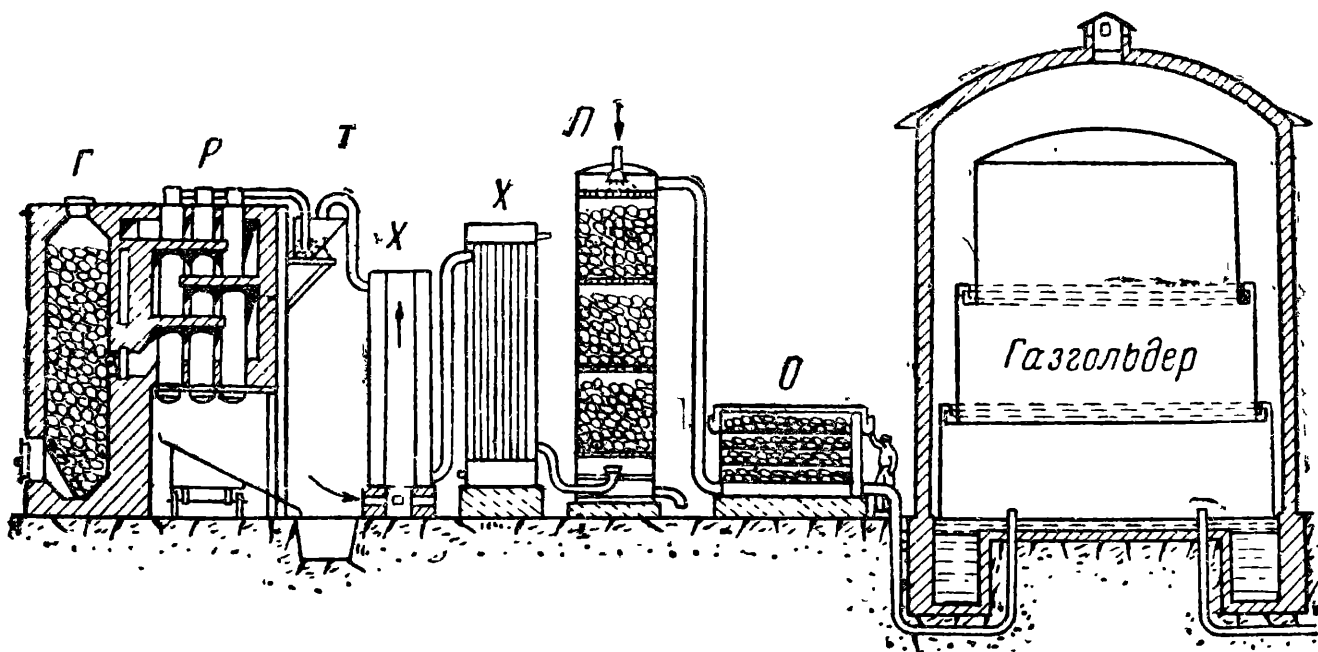


Рис. 18. Схема завода светильного газа.

Сухая перегонка каменного угля с целью получения *светильного газа* производится обыкновенно в ретортах Р (рис. 18), вмезанных в печи и обогреваемых генераторным газом, получаемым в генераторе Г.

Образующийся в ретортах светильный газ поднимается по отводным трубам в широкую горизонтальную сборную трубу Т (в разрезе), до половины наполненную водой, в которую погружены загнутые концы отводных труб. Вода не позволяет проникать в газовые трубы воздуху при открывании реторт во время их разгрузки и загрузки свежим углём. Кроме того, в указанной трубе (гидравлике) происходит охлаждение газов и остаётся 50% смолы.

Далее газы направляются в холодильники ХХ. Сначала они проходят между двойными стенками цилиндра, охлаждаемого снаружи и внутри воздухом, и затем через холодильник с водяным охлаждением. После холодильников следует ряд аппаратов, из которых на рис. 18 показаны промывная башня, очиститель и газгольдер. В промывной башне Л током воды из газа удаляется аммиак. В очистителях О, где насыпана на решётке очистительная масса, содержащая окись железа, поглощаются сероводород и некоторые другие примеси, и, наконец, газ попадает в громадный газгольдер, представляющий железный колпак,

¹ В нефти некоторых месторождений (о-в Борнео) содержание ароматических углеводородов достигает 45%. Этими углеводородами богата и наша уральская нефть.

всплывающий над водой по мере наполнения газом и опускающийся по мере его расходования. Из газгольдера газ поступает на места потребления.

Жидкие продукты, сгущающиеся при охлаждении и промывке газа, собираются в особые резервуары (на рис. 18 не показанные).

При получении светильного газа главное внимание обращается на выход газа и жидких продуктов.

Подбираются соответствующие сорта угля, подходящие температуры и другие условия сухой перегонки, дающие наибольший выход газа и жидких продуктов. Кокс при этом обыкновенно получается недостаточно твёрдый и непригодный для доменных печей, но пригодный в качестве топлива и для получения генераторного и водяного газов.

Производство кокса для доменных печей на коксовых заводах по существу не отличается от газового производства. Продукты здесь получаются те же самые, и газ коксовых печей может применяться для тех же целей, что и светильный газ. Но условия процесса и сорта каменного угля здесь выбираются такие, чтобы получался плотный кокс, годный для металлургических целей.

Состав светильного газа, получающегося при сухой перегонке каменного угля, зависит от сорта угля и от температуры, при которой ведётся сухая перегонка. Средний примерный состав светильного газа показан на рис. 19.

Следует сказать, что название *светильный газ* является *устаревшим*. Каменноугольный газ правильнее было бы назвать „нагреватель-

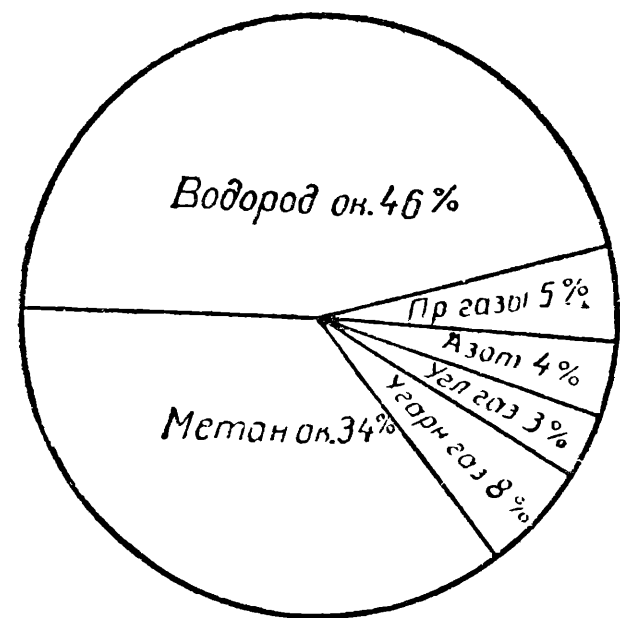


Рис. 19. Диаграмма среднего состава светильного газа.

ным газом“, так как в настоящее время он значительно больше применяется для нагревания, чем для освещения.

Каменноугольным газом пользуются для нагревания как в быту, так и на производстве. В домах применяются газовые плиты, „духовые шкафы“, нагреватели для воды, газовые печи, утюги и т. д. На производстве газ применяется в мартеновских печах и в других печах металлургических заводов, для топок паровых котлов, в кузницах, в сварочных печах, иногда даже на кирпичных заводах. В очень многих случаях газ оказывается гораздо более выгодным и удобным, чем другие виды топлива.

Каменноугольный газ используется не только как горючее вещество, но и как *химическое сырьё*. Из него извлекают такие ценные летучие соединения, как бензол и толуол. Из каменноугольного газа получается водород для синтеза аммиака и для других целей. Уже далеко то время, когда на коксовых заводах этот ценнейший продукт — каменноугольный газ — выпускался на воздух.

Среди жидких продуктов, получаемых при сухой перегонке каменного угля, находится „газовая“, или *аммиачная, вода*. Это вода,

в которой растворены соли аммония: углеаммониевая $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, сернистый аммоний $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, хлористый аммоний NH_4Cl и др., а отчасти и свободный аммиак NH_3 .

Аммиачная вода служит, как уже известно, для получения аммиака и солей аммония, столь важных для удобрения полей.

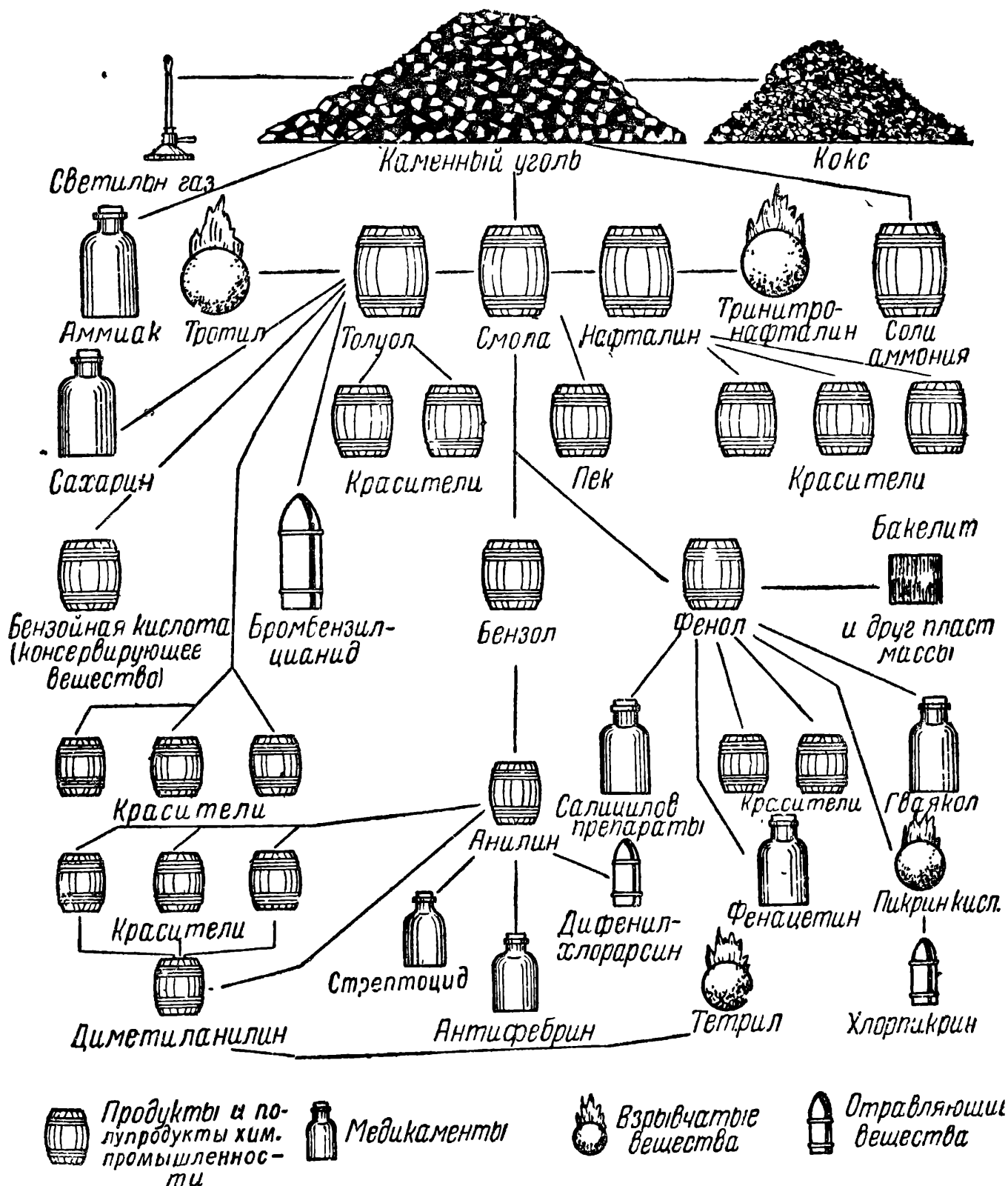


Рис. 20. Схема возможных применений продуктов, получаемых при сухой перегонке каменного угля.

Каменноугольный дёготь является, как мы указывали, главным источником для получения ароматических соединений — бензола, толуола, нафталина, фенола и т. д.

Долгое время каменноугольный дёготь был неприятным отбросом газового производства, находя небольшое применение лишь в качестве топлива, материала для пропитки дерева и для приготовления кровельного картона — толя.

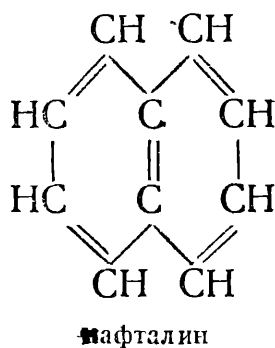
Во второй половине XIX в. было установлено, что многочисленные органические соединения (главным образом ароматические), содержащиеся в каменноугольном дёгте, могут быть использованы для химической переработки их в целый ряд весьма ценных продуктов.

Схема (рис. 20) даёт представление о продуктах, которые могут быть получены при химической переработке каменного угля.

Бензол и *ксилолы* применяются для приготовления красящих и взрывчатых веществ, как растворители смол (для приготовления лаков).

Толуол в больших количествах применяется для производства красящих и взрывчатых веществ. Он служит исходным материалом для получения *сахарина*.

Нафталин $C_{10}H_8$, которому приписывается строение, изображаемое формулой

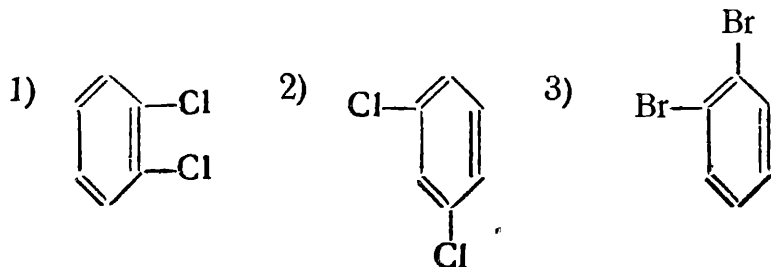


находит широкое применение в качестве исходного материала для изготовления красителей и взрывчатых веществ. Он применяется также как средство от моли.


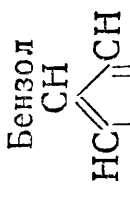
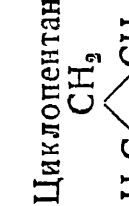
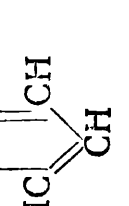
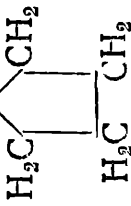
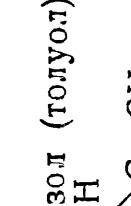
Закончив ознакомление с различными классами углеводородов, полезно сделать общий обзор пройденного материала, для чего приводится таблица на стр. 59.

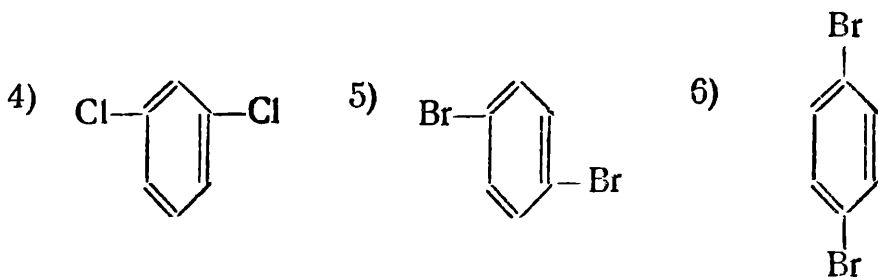
ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ И ЗАДАЧИ.

1. Приведите реакции, указывающие на присутствие в молекуле бензола двойных связей. Обнаруживает ли бензол свойства непредельных соединений?
2. На основании каких данных можно заключить, что молекула бензола имеет циклическое строение?
3. Укажите свойства, общие бензолу и предельным углеводородам.
4. Что такое полимеризация? Приведите пример.
5. Напишите структурные формулы следующих соединений: пропилбензола, толуола, мета-, орто- и параксилолов.
6. Какие из галогенопроизводных, формулы строения которых изображены ниже, являются орто-, какие мета- и какие пара-соединениями?



ОБЗОР ФОРМУЛ, НАЗВАНИЙ И СВОЙСТВ ВАЖНЕЙШИХ УГЛЕВОДОРОДОВ.

Пределные (парафины) C_nH_{2n+2}	Этиленовые C_nH_{2n}	Ацетиленовые C_nH_{2n-2}	Полиметиленовые (циклопарафины) C_nH_{2n}	Бензолные C_nH_{2n-6}
Метан CH_4	Этилен $CH_2=CH_2$	Ацетилен $CH \equiv CH$	Циклопропан 	Бензол 
Этан CH_3-CH_3	Пропилен $CH_2=CH-CH_3$	Метилацетилен $CH \equiv C-CH_3$	Циклопентан 	Метилбензол (толуол) 
Пропан $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	Бутилен $CH_2=CH-CH_2-CH_3$	Этилацетилен $CH \equiv C-CH_2-CH_3$	Циклогексан 	Этилбензол 
Бутан $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	Гексилен $CH_2=CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	Пропилацетилен $CH \equiv C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	и т. д.	и т. д.
Изобутан $CH_3-CH(CH_3)-CH_3$	и т. д.	и т. д.	и т. д.	и т. д.
.....
Гексан $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$
Неспособны к реакциям присоединения. Водород может замещаться галогенами. При обычных условиях не окисляются. Нитруются с трудом.	Легко вступают в реакции соединения, например, с галогенами, йодистым водородом и т. п. Легко окисляются.	Высшие члены ряда сходны по свойствам с предельными углеводородами.	Легко нитруются. Легко сульфируются.



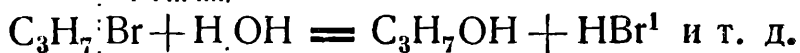
7. Укажите характерные особенности ароматических соединений.
 8. Назовите главные источники получения ароматических соединений.
 9. Перечислите важнейшие продукты сухой перегонки каменного угля и укажите их промышленное значение.

VII. СПИРТЫ И ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ.

Ранее (стр. 15) уже было сказано, что при взаимодействии бромистого этила с водой атом брома в бромистом этиле замещается гидроксильной группой — получается этиловый спирт:

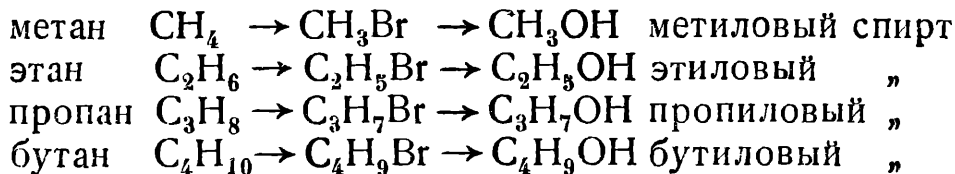


Подобным образом могут реагировать с водой и другие галогенопроизводные предельных углеводородов:

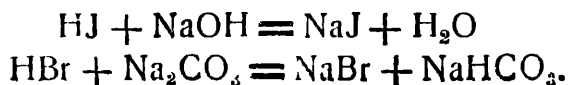


Как видно из приведённых равенств, образующиеся при этом органические соединения обладают сходным строением. Они обладают и сходными химическими свойствами, образуя *гомологический ряд предельных одноатомных спиртов*, или *алкоголей*. Почему эти спирты названы одноатомными, будет ясно из дальнейшего.

1. Предельные одноатомные спирты. Предельных одноатомных спиртов известно очень много. На практике они получают различными способами. Приведённый выше способ иллюстрирует связь одноатомных спиртов с предельными углеводородами:



¹ Приведённые реакции образования спиртов обратимы. Они не идут до конца — при взаимодействии образующихся спирта и галогеноводородной кислоты снова получаются исходные продукты. Для того чтобы реакция пошла до конца, необходимо удалять образующуюся галогеноводородную кислоту. Поэтому для данной реакции обычно пользуются не чистой водой, а растворами щелочей или углекислых солей, связывающих образующуюся кислоту:



Вообще из углеводорода C_nH_{2n+2} может быть получен спирт — $C_nH_{2n+1}OH$.

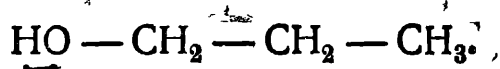
Сравнивая формулы углеводородов и соответствующих им спиртов, мы видим, что спирты можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода в углеводородах группами OH , как *гидроксильные производные* предельных углеводородов.

Однако получить спирт непосредственно замещением водорода в углеводороде гидроксилем не удаётся. Атомы же галогенов связаны с атомами углерода менее прочно, чем атомы водорода, и поэтому легче замещаются другими атомами и группами атомов. В свою очередь, галогены сравнительно легко замещают водород в углеводородах.

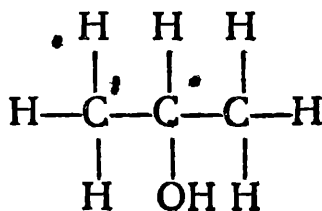
Спиртов, изомерных метиловому и этиловому, не существует. Значит, всё равно, какой из четырёх атомов водорода метана CH_4 или из шести — этана C_2H_6 заместить гидроксилем. При замещении же водорода в пропане $CH_3-CH_2-CH_3$ мы можем представить себе два случая. Первый — когда будет замещён атом водорода у одного из *крайних* атомов углерода углеродной цепи, например:



или, что то же самое:



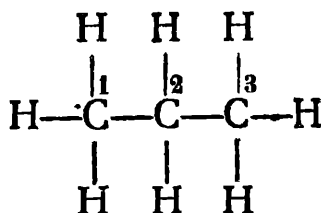
Второй — когда будет замещён атом водорода, *связанный с атомом углерода, находящимся в середине цепи*:



Такие два изомерных спирта действительно получены. Спирт, содержащий гидроксил в конце цепи, получил название *пропилового спирта*, его изомер — *изопропилового*. Первый спирт можно назвать также первичным пропиловым спиртом, второй — вторичным пропиловым спиртом.

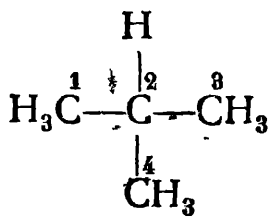
Происхождение этих названий ясно из следующего.

Рассмотрим формулу строения какого-либо углеводорода с нормальной цепью углеродных атомов, например пропана. Для удобства рассуждения атомы углерода в нижеследующей формуле перенумерованы:



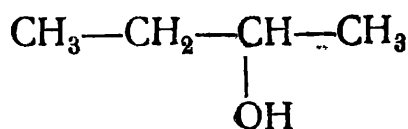
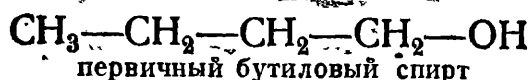
Обратим внимание, как связаны между собой атомы углерода в молекуле пропана. Атомы 1 и 3, находящиеся по краям цепи, связаны каждый только с одним атомом углерода. Такая связь называется

первичной. Сами атомы углерода 1 и 3 называются **первичными**. Атом углерода в середине цепи (2) связан с двумя атомами углерода (1 и 3). Такая связь называется **вторичной**, атом же углерода (2) — **вторичным**. Возможны также и **третичные** атомы углерода: они непосредственно соединены с тремя атомами углерода. Например, в молекуле изобутана



атом углерода, обозначенный цифрой 2, является **третичным**.

Производные, получающиеся путём замещения водорода у первичного атома углерода, называются **первичными**, у вторичного — **вторичными**, у третичного — **третичными**. Примеры:



вторичный бутиловый спирт



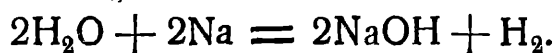
Из приведённых примеров мы видим, что спирты, имеющие одну и ту же эмпирическую формулу, могут иметь, подобно углеводородам, нормальную цепь углеродных атомов и разветвлённую цепь углеродных атомов. Кроме того, у спиртов возможна изомерия и по другой причине: гидроксильная группа в данной цепи может быть связана с первичным или с вторичным или, наконец, с третичным атомом углерода.

2. Химические свойства спиртов. Спирты можно рассматривать не только как производные углеводородов, но и как продукты замещения водорода воды соответствующими органическими радикалами. Обозначив углеводородный радикал буквой R, формулу спирта можно написать так: ROH; структурная же формула воды, как известно: H—OH.

Часто поэтому говорят, что спирты *построены по типу воды*. Этим подчёркивают не только подобие формул воды и спиртов, но и тот факт, что спирты по своим химическим свойствам также подобны воде.

Сходство в химических свойствах спиртов и воды можно проследить на целом ряде реакций. Мы ограничимся лишь следующими.

1. Как известно, при взаимодействии натрия с водой происходит замещение одного атома водорода в молекуле воды атомом натрия:



Подобная же реакция происходит и при взаимодействии натрия со спиртами, например:

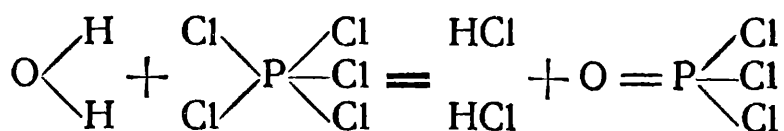


Из числа всех атомов водорода в молекуле спирта натрием замещается лишь один и именно тот, который, как в воде, связан с кислородом.

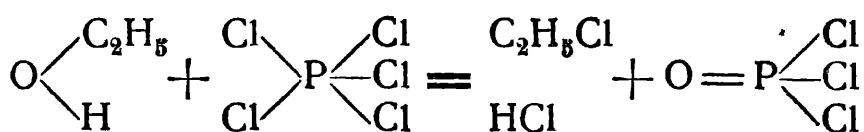
Вещества типа $ROMe$ (где Me — металл), образующиеся при взаимодействии спиртов с металлами, называются **алкоголятами**.

Нужно отметить, что реакция между спиртом и натрием протекает не так энергично, как реакция натрия с водой. Ещё труднее действуют на спирты другие металлы, сравнительно легко вытесняющие водород из воды, как, например, кальций Ca .

2. При взаимодействии пятихлористого фосфора PCl_5 с водой образуется хлорокись фосфора $POCl_3$ и хлористый водород:



Аналогичным образом реагируют с пятихлористым фосфором и спирты. Например:



Присутствием гидроксильной группы объясняются важнейшие *химические свойства* спиртов, например, их реакции с галогеноводородными кислотами (стр. 15):

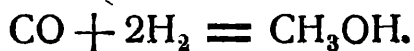


Вообще, спирты сравнительно легко изменяются под влиянием химических воздействий. Некоторые спирты в то же время легко могут быть получены; поэтому ими широко пользуются в качестве исходных материалов для приготовления разнообразных соединений как в лаборатории, так и в технике.

3. Метиловый спирт. *Метиловый спирт* образуется при сухой перегонке дерева и поэтому называется ещё *древесным спиртом*. Из 100 весовых частей дерева получается около 1 весовой части спирта.

Метиловый спирт представляет собой бесцветную жидкость с характерным спиртовым запахом. Он горит бледным пламенем, весьма ядовит. Отравление метиловым спиртом может вызвать слепоту. Применяется метиловый спирт для производства формалина, при производстве красящих веществ, а также для „денатурации“ винного спирта, т. е. для того, чтобы сделать его негодным для питья. Как хороший растворитель различных органических соединений метиловый спирт применяется в производстве в качестве растворителя, в частности, для приготовления лаков, представляющих собой растворы смол в спирте.

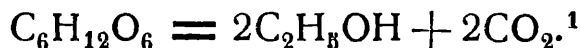
В настоящее время синтетический метиловый спирт получают из окиси углерода CO и водорода. Реакция происходит при температуре около 300° , давлении 150 — 600 атмосфер и в присутствии катализатора (окись цинка, медь и др.):



В качестве исходного материала применяется водяной газ, к которому добавляется водород.

4. Этиловый спирт. Этиловый спирт C_2H_5OH , часто называемый *винным спиртом* или просто *спиртом*, является одним из соединений, известных с древнейших времён; он получается в громадных количествах.

Для получения этилового спирта пользуются различными сахаристыми веществами, например, виноградным сахаром $C_6H_{12}O_6$, который путём естественного процесса — „брожения“ — превращается в спирт и углекислый газ:



Уже в глубокой древности знали, что сок винограда и другие фруктовые соки при стоянии на воздухе претерпевают особое изменение, при котором выделяется газ и теряется сладость; по окончании процесса на дне сосуда можно обнаружить осадок, который назвали дрожжами. Процесс этот получил название — **брожение**.

Лавуазье первый показал, что химический процесс, происходящий при брожении сахаристых жидкостей, например, виноградного сока, заключается в образовании спирта и углекислого газа. Но в исследовании Лавуазье остались невыясненными два обстоятельства: связь между процессом брожения и дрожжами и причина образования дрожжей в содержащих виноградный сок жидкостях.

Позднее было обнаружено, что дрожжи состоят из живых одноклеточных организмов. Некоторые исследователи высказали предположение, что распад сахаристых веществ происходит под влиянием жизнедеятельности этих организмов (виталистическая теория брожения). Французский учёный Пастёр (Pasteur, 1822 — 1895), начавший изучение брожения с 1857 г., доказал, что вызывающие брожение дрожжи, размножающиеся в бродильной жидкости, попадают в неё из воздуха.

Исследования Пастера, подтвердившие связь брожения с жизнедеятельностью дрожжей, являлись как бы окончательным доказательством правильности жизненной теории брожения.

Только 40 лет спустя, в 1897 г., химиком Бухнером (Buchner, 1860 — 1917) было сделано открытие, в корне изменившее этот взгляд. Бухнер показал, что процесс брожения может протекать и в отсутствии живых организмов. Он выдавливал из предварительно убитых дрожжей жидкость и при помощи этой жидкости, совершенно не содержащей живых организмов, воспроизводил брожение.

Отсюда ясно, что непосредственной причиной процесса брожения являются не дрожжи, а вырабатываемые ими особые вещества. Последние относятся к группе веществ, которые получили название **ферментов** или **энзимов**.

Энзимы широко распространены в живых организмах. Они возни-

¹ Это равенство указывает лишь на исходные и конечные продукты. В действительности превращение виноградного сахара в спирт и углекислый газ является очень сложным процессом, включающим в себя целый ряд химических реакций, на которых мы останавливаться не будем.

кают только в живом организме (например, в высших организмах они выделяются особыми органами — железами), но могут производить химическое действие и вне организма. По окончании реакции энзимы (ферменты) остаются без изменения и способны производить превращение новых количеств вещества. Энзимы являются *катализаторами*, выделяемыми живыми клетками.

В технике *исходным сырьём* для производства этилового спирта служит *крахмал*. Крахмал сначала превращают в сахаристые вещества, которые затем подвергаются брожению.

Крахмал содержится в больших количествах в картофеле и в зёрнах хлебных злаков. Превращение крахмала в сахар производится при помощи особого энзима *диастаза*, содержащегося в *солоде*, т. е. в проросших зёрнах ячменя.

Картофель предварительно распаривают, превращают в кашу и к полученной каше прибавляют растёртый с водой солод.

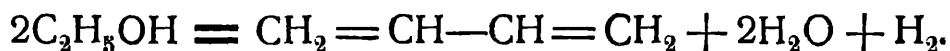
По окончании процесса осахаривания к полученной жидкости прибавляют дрожжи. Под влиянием энзима дрожжей — *зимазы* — начинается новый процесс — образование спирта. В результате получается содержащая спирт жидкость, так называемая *бражка*.

Отогнанный из бражки и очищенный перегонкой от побочных продуктов брожения (так называемых *сивушных масел*) спирт пропускают для окончательной очистки через древесный уголь. Таким образом получают обычный спирт, содержащий 96% этилового спирта и 4% воды. Для приготовления безводного спирта оставшиеся 4% воды можно удалить только химически, что достигается, например, путём кипячения спирта с негашёной известью.

Винный спирт имеет большое и разнообразное техническое применение. Спирт применяется как растворитель для производства лаков, в парфюмерном производстве (для духов, одеколонов и т. п.), как материал для производства уксусной кислоты, эфира, хлороформа, при производстве некоторых каменноугольных красителей, бездымного пороха (см. ниже), коллодия, гремучей ртути, ряда химико-фармацевтических препаратов и других веществ.

За последнее время спирт в СССР получил важное применение для производства *синтетического каучука* по способу академика Лебедева (стр. 36). При каталитическом разложении спирта получается углеводород бутadiен $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$.

Происходит следующая реакция:



Бутadiен в присутствии катализаторов полимеризуется в каучук.

Технический спирт, применяемый не для питья, обычно подвергается *денатурации* путём прибавления веществ, делающих невозможным употребление его как напитка. Обычно для этой цели к спирту пришивают в качестве ядовитого вещества, например, неочищенный древесный спирт (стр. 63), а также небольшое количество краски, чтобы денатурированный спирт можно было отличить от чистого по внешнему виду.

По своему физиологическому действию этиловый спирт относится к числу веществ, длительное потребление которых вызывает целый ряд серьезных заболеваний, поражающих важнейшие органы тела.

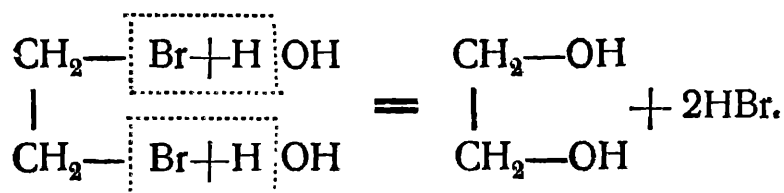
При употреблении спиртных напитков прежде всего и наиболее сильно страдает центральная нервная система. Развивается оупение и ослабление мыслительных способностей. Одним из наиболее ранних и частых последствий употребления спиртных напитков является катар желудка.

Под влиянием алкоголя развиваются болезненные изменения в сердце и кровеносных сосудах. Ослабляя человеческий организм, спирт делает его более подверженным заболеванию туберкулёзом, тифами и другими заразными болезнями, от которых пьющие люди погибают чаще, чем непьющие.

В виду огромного технического значения спирта уже сравнительно давно возник вопрос об использовании в качестве исходного сырья для его получения непищевых материалов. Было найдено, что путём химической обработки *древесных опилок* (древесина состоит, главным образом, из клетчатки, см. ниже) можно получить сахар. Сбраживая затем полученный сахар, можно получить спирт.

Осахаривание древесных опилок осуществляется у нас в СССР уже на многих заводах.

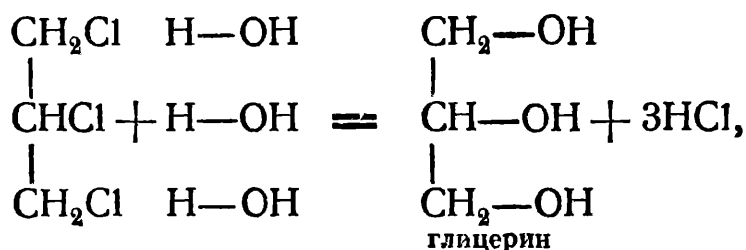
5. Многоатомные спирты. При действии воды на бромистый этилен (стр. 30) происходит следующая реакция:



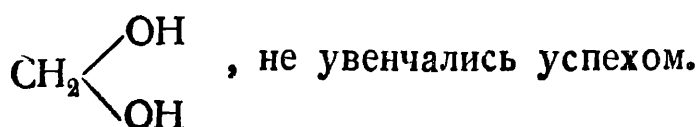
Образующееся соединение — *этиленгликоль* — можно рассматривать как производное этана $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$, получающееся путём замещения гидроксилом атома водорода у каждого атома углерода этана.

Спирты, содержащие подобно этиленгликолю два гидроксила, носят название **двуатомных спиртов**, в отличие от рассмотренных нами раньше **одноатомных спиртов** с одним гидроксилом (стр. 60)

Путём реакций, подобных приведённой, можно получить трёхатомные, четырёхатомные и другие **многоатомные спирты**, например, трёхатомный спирт — глицерин:



Заметим, что попытки получить многоатомный спирт, у которого гидроксилы были бы присоединены к одному и тому же атому углерода, например, спирт строения



Из многоатомных спиртов техническое значение имеют этиленгликоль $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ и глицерин $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$.

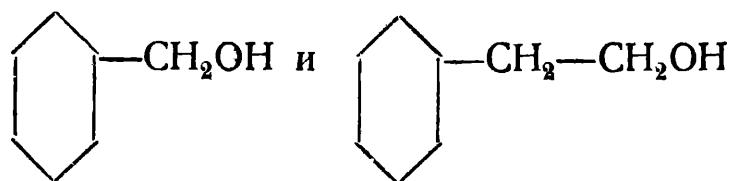
Глицерин представляет собою бесцветную густую сиропообразную жидкость сладкого вкуса. Глицерин имеет широкое применение в производстве взрывчатых веществ, при мыловарении, производстве красок, в медицине (мази, пластыри и т. д.), в парфюмерии, в винном производстве, для приготовления незамерзающих растворов, применяемых в автомобильных радиаторах, и т. д.

Особенно большое количество глицерина идёт на производство нитроглицерина, который, в свою очередь, служит для приготовления взрывчатого вещества — динамита. В технике глицерин получается из жиров и масел, которые являются производными глицерина, а также синтетическим путём — из пропилена.

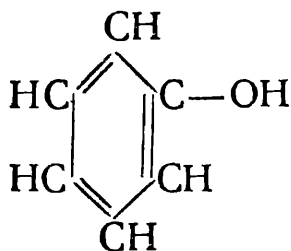
Этиленгликоль $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ по свойствам напоминает глицерин. Он заменяет последний в производстве взрывчатых веществ, в мыловарении, в косметическом производстве.

Кроме того, этиленгликоль применяется как антифриз, т. е. в качестве составной части незамерзающих растворов для радиаторов.

6. Фенол. Рассмотренные до сих пор спирты являются гидроксильными производными углеводородов с открытой цепью. Обратимся теперь к соединениям, которые можно рассматривать как гидроксильные производные ароматических углеводородов. Здесь следует различать два случая: 1) гидроксильная группа замещает водород в боковой цепи, например:



и 2) гидроксильная группа соединена непосредственно с углеродом бензольного кольца, например:



Соединения первого типа по своим свойствам сходны со спиртами ациклического ряда; это настоящие спирты. Соединения второго типа имеют целый ряд свойств, отличных от свойств спиртов.

В качестве примера соединений второго типа нами будет рассмотрен *фенол* $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

Сходство фенола с обычными спиртами выражается, например, в том, что у фенола атом водорода, связанный с кислородом, может быть замещён натрием.

Получающееся при этом вещество $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$, аналогичное алкоголям, называется *фенолятом натрия*.

Существенное же отличие фенола от других спиртов заключается в том, что он образует фенолят не только при действии металлического натрия, но и при действии едкого натра:



Эта реакция подобна реакции между кислотой и щёлочью. Таким образом фенол по своим свойствам приближается к кислотам. Отсюда и другое его название — *карболовая кислота*.

Кислотные свойства у фенола выражены весьма слабо; его соли разлагаются другими кислотами и даже такой слабой кислотой, как, например, угольная.

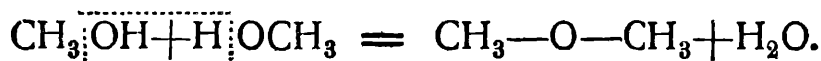
Фенол представляет собою при обычных условиях твёрдое, легкоплавкое кристаллическое вещество, обладающее характерным запахом.

Как нам известно, *фенол* содержится в каменноугольной смоле. Каменноугольная смола и служит *сырьём*, из которого добывают фенол. Кроме того, он готовится и *синтетически* из бензола.

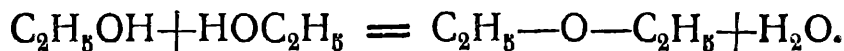
Фенол находит *широкое применение*. Водный раствор фенола употребляется для дезинфекции (в обыденной жизни он известен под названием „карболка“). В большом количестве он применяется для производства взрывчатых веществ, лекарственных веществ (салициловая кислота), красящих веществ и пластических масс (см. ниже).

7. Простые эфиры. Мы уже знакомы с одним представителем этого класса соединений — *метиловым эфиром* (стр. 12 и 18). Метиловый эфир может быть получен путём нагревания метилового спирта с серной кислотой.

Реакция в конечном итоге сводится к тому, что серная кислота отнимает воду от двух молекул метилового спирта:



Подобная же реакция происходит при нагревании с серной кислотой и других спиртов. Так, нагреванием смеси этилового спирта с серной кислотой можно получить этиловый эфир:



Как видно из приведённых формул, вещества, получающиеся указанным путём, можно рассматривать как продукты замещения углеродными радикалами двух атомов водорода в молекуле воды Н—О—Н.

Такие вещества носят название — **простые эфиры**.

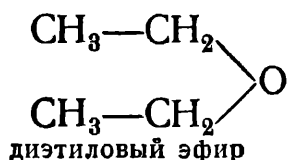
Из простых эфиров наибольшее техническое значение имеет *этиловый эфир* $\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5$. В технике его иногда называют обыкновенным или *серным эфиром* (название происходит от способа получения — нагреванием спирта с серной кислотой).

Этиловый эфир — бесцветная, легко подвижная жидкость, мало растворимая в воде, темп. кип. $36^\circ,6$; замерзает при $-117^\circ,6$. Эфир чрезвычайно летуч и легко воспламеняется. Смесь его паров с воздухом взрывчата. Это крайне огнеопасное вещество.

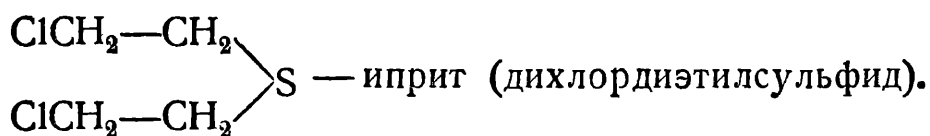
Эфир находит широкое применение в медицине для общего наркоза. Он является прекрасным растворителем многих веществ и широко применяется как в лабораторной, так и в заводской практике.

8. Тиоэфиры. Иприт. Как известно из неорганической химии, кислород и сера относятся к одной и той же группе периодической системы. Сходство проявляется не только у неорганических соединений кислорода и серы, но и у органических соединений этих элементов. Так, известны содержащие серу органические вещества, молекулы которых построены аналогично молекулам спиртов и эфиров; от последних они отличаются тем, что вместо атомов кислорода содержат атомы серы. Такие вещества называются соответственно *тиоспиртами* и *тиоэфирами*.¹

Примеры:



Остановимся только на тиоэфирах, иначе называемых сульфидами. К этому классу соединений относится отравляющее вещество — *иприт*, применявшееся в первой мировой войне. Строение молекулы иприта отвечает следующей формуле:

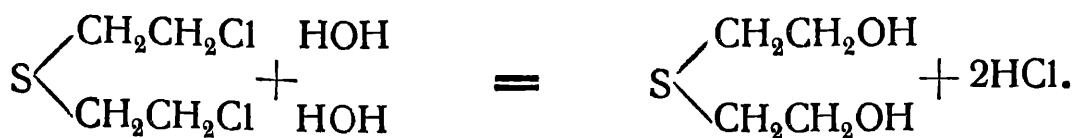


Как видно из этой формулы, иприт представляет собой диэтилсульфид, в котором два атома водорода заменены атомами хлора. Отсюда химическое название иприта: дихлордиэтилсульфид.² Таким образом иприт содержит группировку атомов, характерную для тиоэфиров, и, кроме того, группировки атомов, присущие галогенопроизводным углеводородов. Исходными материалами для получения иприта служат этилен, хлор и сера.

В неочищенном виде иприт представляет собой тёмнобурую жидкость с запахом горчицы, чеснока или жжёной резины.

Иприт кипит при 217° и затвердевает при 13—15°.

Как простые эфиры и тиоэфиры, иприт чрезвычайно мало растворим в воде, но хорошо растворяется во многих органических растворителях: спирте, эфире, бензине, керосине и др. Иприт реагирует с водой (гидролизуется), подобно хлорпроизводным предельных углеводородов:



¹ Тэйон — по-гречески — сера.

² Французы называли его „ипритом“ по городу Ипру, в районе которого в 1917 г. его впервые применили немцы; англичане называли его горчичным газом (mustard gas), по некоторому сходству запаха его паров с запахом горчицы.

Образующиеся в результате этой реакции вещества уже не обладают такими токсичными свойствами, как иприт. При обычной температуре гидролиз иприта протекает очень медленно, но ускоряется при нагревании. На этом основан способ дегазации (обеззараживания) обмундирования, заражённого ипритом. Обмундирование обрабатывают горячим паром, содержащим аммиак. Последний служит для нейтрализации соляной кислоты, образующейся в результате гидролиза.

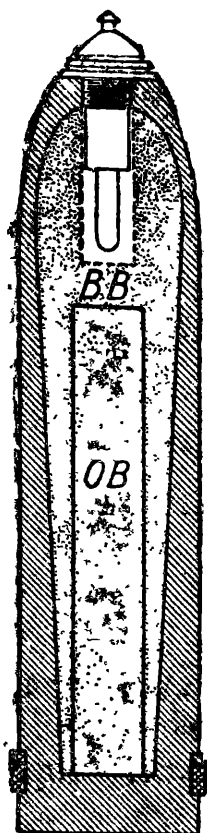


Рис. 21. Разрез артиллерийского снаряда с отравляющим веществом.

Энергичными окислителями, например, хлорной известью, иприт легко окисляется; по этой причине она может применяться для дегазации заражённых ипритом участков местности.

Будучи химически стойким и к тому же малолетучим веществом, иприт, распылённый при взрыве начинённого им снаряда (рис. 21), способен довольно долго сохраняться на местности. Он относится к *стойким отравляющим веществам* (СОВ).

Иприт является очень сильным ядом, действующим на клетки всякого живого организма. Наиболее характерной является способность иприта поражать кожу. Проникая даже через обувь и платье, он вызывает нарывы, болезненные пузыри и ожоги. Эти кожные явления обычно наступают не сразу, а в большинстве случаев спустя 4—12 часов. Особенно чувствительны к действию иприта глаза. Иприту присуще и общеядовитое действие. Для защиты кожи от ожогов ипритом предлагается смазывать её особой мазью. Ещё лучше надевать специальную противоипритную одежду, пропитанную олифой или прорезиненную (рис. 22).

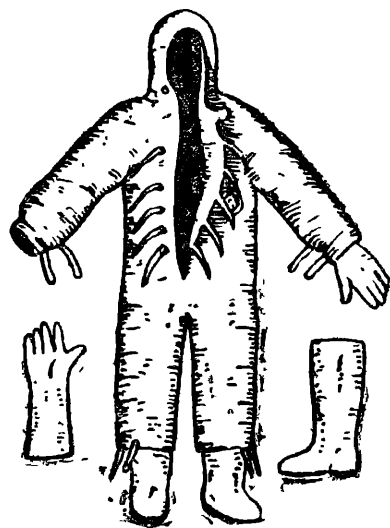


Рис. 22. Одежда для защиты от нарывных СОВ.

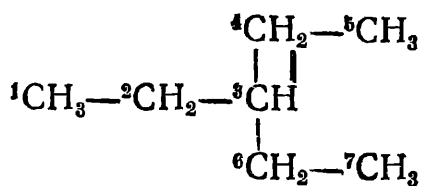
ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ И ЗАДАЧИ

1. Какие соединения называются спиртами?
2. Перепишите нижеследующую таблицу в свою тетрадь и заполните в ней пустые графы, как показано для метана.

Названия углеводородов	Их формулы	Названия хлорпроизводных углеводородов	Их формулы	Названия спиртов	Их формулы
Метан	CH_4	Хлористый метил	CH_3Cl	Метиловый	CH_3OH
Этан					
Пропан					
Бутан					

3. Напишите равенства реакций, с помощью которых можно из гексана получить соответствующий ему первичный спирт.

4. Укажите, какие атомы углерода в молекуле вещества, структурная формула которого изображена ниже, являются первичными, какие — вторичными, какие — третичными:



5. Напишите структурную формулу углеводорода, молекулы которого содержат четвертичный атом углерода.

6. Напишите равенства реакций получения пропилата и бутилата натрия.

7. Как получают метиловый и этиловый спирты в технике?

8. При брожении сахара образовалось 250 г этилового спирта. Сколько литров углекислого газа выделилось при этом?

9. Какие спирты называются многоатомными? Приведите примеры.

10. Каким образом из пропилена можно получить двуатомный спирт?

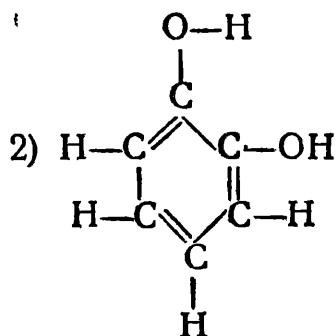
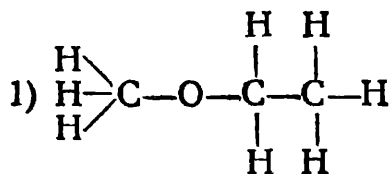
11. Напишите структурную формулу фенола.

12. Чем отличается фенол от спиртов?

13. Напишите равенство реакции между фенолом и едким кали.

14. При помощи каких химических реакций можно выделить фенол из смеси его с ароматическими углеводородами?

15. Укажите, какие атомы водорода в приведённых ниже соединениях могут быть вытеснены металлом:



16. Какие вещества называются простыми эфирами? Напишите равенство реакции образования эфира из пропилового спирта. Напишите структурную формулу этого эфира.

17. Простые эфиры могут получаться при реакциях не только между молекулами одного и того же спирта, но и между молекулами разных спиртов. Напишите равенство реакции образования метилэтилового эфира.

VIII. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ.

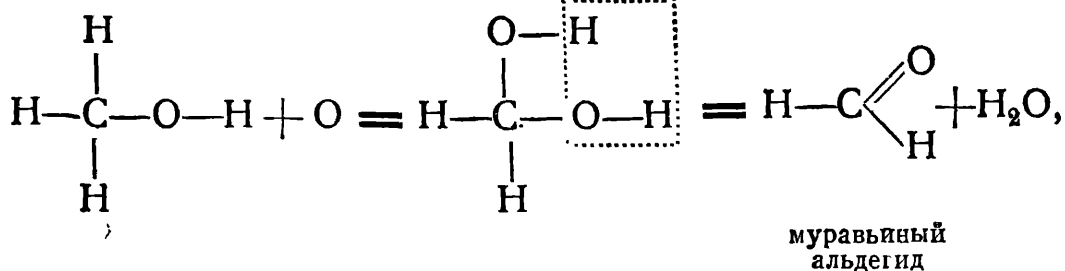
Альдегиды и кетоны могут быть получены окислением спиртов.

Получится ли при окислении альдегид или кетон — зависит от строения окисляемого спирта, от того, является ли спирт первичным или вторичным.

1. Окисление спиртов. В качестве примера окисления первичного спирта рассмотрим окисление метилового спирта.

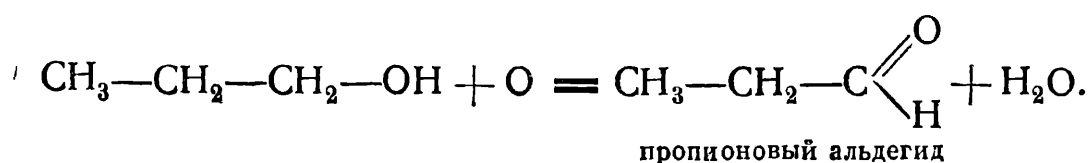
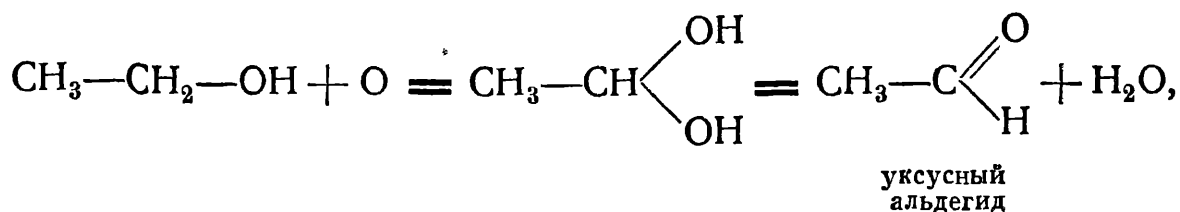
Метиловый спирт легко окисляется различными окислителями. При этом образуются вода и вещество, называемое *муравьиным альдегидом*.

Происходящий при этом процесс может быть представлен следующим образом:



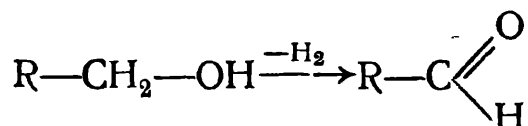
Образующийся в первый момент двуатомный спирт, содержащий два водных остатка —ОН при одном углеродном атоме, является соединением неустойчивым. Такой спирт немедленно по образовании выделяет одну молекулу воды H_2O , превращаясь при этом в альдегид.

Подобным же образом можно представить себе окисление и других спиртов — этилового, пропилового и т. д.:



В качестве окислителей обычно применяются — хромовая смесь (смесь $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с серной кислотой), кислород воздуха в присутствии катализатора (медь, платина) и др.

Превращение спирта в альдегид рассматривают так же, как процесс отщепления двух атомов водорода от молекулы спирта:

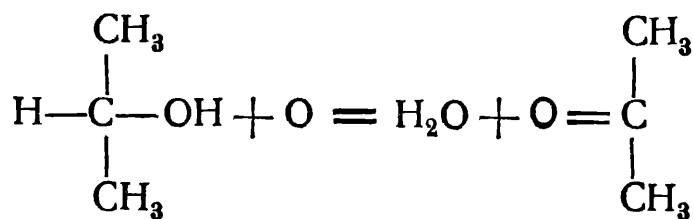


Отсюда и название „альдегид“, которое произошло от сокращения двух латинских слов: „алкоголь“ — спирт и „дегидрогенатус“ — лишённый водорода.

Примечание: Необходимо отметить, что окислением называются не только те реакции, которые ведут к увеличению содержания кислорода в соединении, но и такие, при которых соединение *теряет водород*. Присоединение же водорода можно назвать *восстановлением*.

Рассматривая равенства, изображающие реакции окисления этилового или пропилового спирта в альдегиды, мы можем отметить одно важное обстоятельство: кислород присоединяется *только к одному* из всех содержащихся в молекуле углеродных атомов, — именно к тому, который уже соединён с кислородом (после чего отщепляется вода).

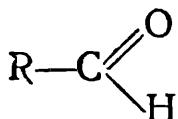
Окисление *вторичных спиртов* протекает подобным же образом. Примером может служить окисление вторичного пропилового спирта:



Получающееся вещество — *ацетон* (диметилкетон) — относится к классу *кетонов*.

Мы видели, что характерные химические свойства спиртов зависят от присутствия в их молекуле гидроксильной группы — OH. Вообще можно сказать, что *химические свойства веществ, объединяемых в тот или иной класс, зависят от определённой для каждого класса группы атомов*. Так, для альдегидов и кетонов характерна группа атомов $>\text{C}=\text{O}$, называемая **карбонилем**.

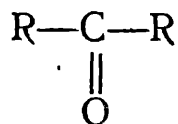
У *альдегидов* одна из свободных связей карбонила удерживает водород, другая — какой-нибудь одновалентный радикал R:



Только у простейшего из альдегидов, получающегося окислением метилового спирта, муравьиного альдегида (стр. 72), на месте R стоит водород.

Группу атомов $-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$ называют **альдегидной группой**.

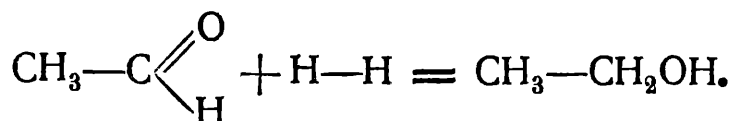
У *кетонов* обе свободные связи карбонила удерживают по одновалентному радикалу:



В связи с некоторым различием в строении альдегидов и кетонов у них есть различия и в свойствах.

2. Альдегиды. Из характерных химических свойств альдегидов укажем следующие.

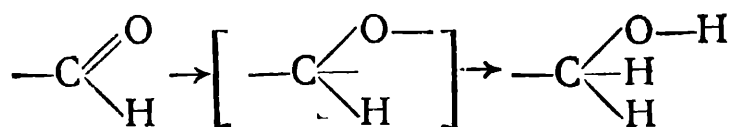
1. Альдегиды способны (при определённых условиях) присоединять водород с образованием первичных спиртов:



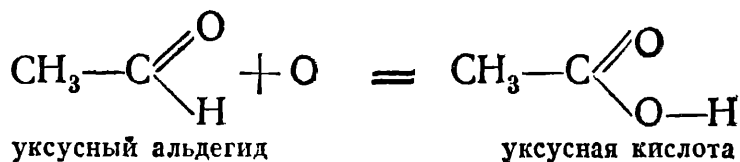
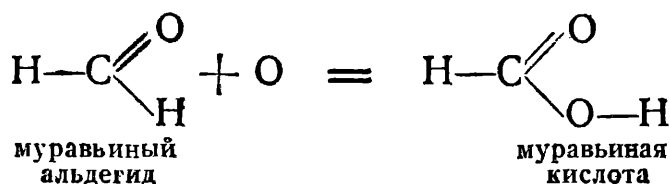
Присоединение водорода к альдегиду — реакция, противоположная окислению спирта: альдегид *восстанавливается* в спирт.

Само собой разумеется, что присоединение может происходить только к тем атомам молекулы, которые соединены многократной связью; в данном случае — это кислород и углерод альдегидной группы $\text{—C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$.

Присоединение можно представить так:



2. Альдегиды весьма легко окисляются. Продуктами окисления альдегидов являются органические кислоты:

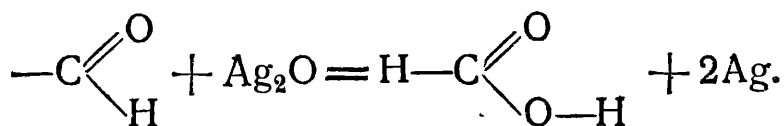


С классом кислот мы познакомимся в дальнейшем.

Здесь же отметим только, что *названия* альдегидов, как видно из приведённых примеров, производят не от спиртов, из которых альдегиды получаются, а *от кислот*, получаемых из альдегидов при их окислении.

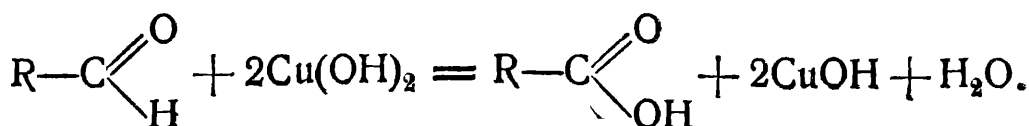
Альдегиды способны отнимать кислород от многих соединений, в том числе от окислов некоторых металлов.

Так, например, при нагревании альдегида с аммиачным раствором окиси серебра Ag_2O происходит следующая реакция:



Выделяющееся серебро обыкновенно оседает на стенках сосуда, в котором протекает реакция, в виде красивого зеркального налёта, поэтому сама реакция получила название — *реакция серебряного зеркала*. Эта реакция характерна для альдегидов.

Присутствие альдегида можно обнаружить и другими способами. Например, к свежесозданному гидрату окиси меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ прибавляют исследуемое вещество и смесь подогревают. В присутствии альдегида происходит следующая реакция:



Гидрат окиси меди, окисляя альдегидную группу, переходит в гидрат закиси меди CuOH жёлтого цвета. При нагревании последний разлагается на красную закись меди и воду:



По появлению жёлтого осадка, превращающегося затем в красный, и судят о происшедшей реакции.

3. Отдельные представители альдегидов. Остановимся на нескольких альдегидах, имеющих производственное значение.

Муравьиный альдегид. Муравьиный альдегид $\text{H}-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{<N} \end{array}$

является удушливым газом с резким запахом.

В промышленности муравьиный альдегид готовится пропусканием смеси паров *метилового спирта с воздухом* через раскалённые медные стружки. Медь здесь, как уже было сказано на стр. 72, является катализатором.

В настоящее время разработан способ получения муравьиного альдегида из *метана* CH_4 . Этот способ может иметь большое значение, так как метан, содержащийся в большом количестве в природных газах, является более дешёвым исходным материалом, чем метиловый спирт.

В продажу обычно поступает не муравьиный альдегид, а его водный раствор — *формалин* (от латинского „формицикус“ — муравьиный); муравьиный альдегид часто называют *формальдегидом*. Обычный продажный формалин содержит 35—40% чистого формальдегида.

Формальдегид даже в слабых растворах сильно ядовит и является энергичным *дезинфицирующим средством*, одним из самых важных в настоящее время. Им пользуются также в сельском хозяйстве при „протравливании“ зерна. Зерно смачивается сильно разведённым формалином, промывается водой, а затем сушится. Формалин убивает споры грибка-паразита (головни).

Формальдегид применяется в фармацевтической промышленности при получении мочегонного средства — *уротропина*.¹ В свою очередь уротропин является исходным продуктом для приготовления мощного взрывчатого вещества — *гексогена*.

Формалин получил широкое применение в производстве так называемых *пластических масс*, в частности, *бакелита* и *карболита*. Они получаются при реакции между формалином и карболовой кислотой (фенолом). Бакелит и карболит представляют собою твёрдые материалы не вполне выясненного состава, легко поддающиеся механической обработке. Они с успехом заменяют в различных изделиях рог, фарфор, дерево, металл. В электротехнике и радиотехнике ими пользуются как изоляционными материалами. Пластические массы получают и из других материалов: из продуктов крекинга нефти, из казеина (белка, входящего в состав молока), из отходов от производства синтетического каучука, из ацетилена и т. д.

Хорошие механические свойства (твёрдость некоторых пластических масс достигает твёрдости серого чугуна) и, вместе с тем, небольшой

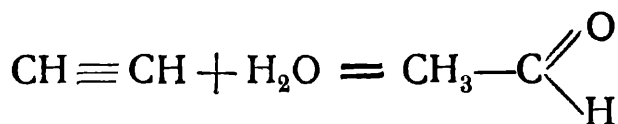
¹ $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$.

уд. вес (в среднем 1,4), лёгкость обработки, изолирующая способность и другие ценные свойства, а также возможность получения из дешёвого и доступного сырья, подчас из отбросов, выдвигают пластические массы на одно из важнейших мест среди других материалов, применяемых в промышленности, особенно в авиастроении и электротехнике.

В СССР изготавливаются в больших количествах самые разнообразные пластмассы.

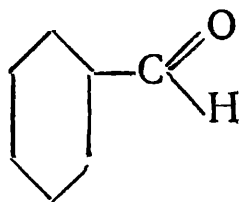
Уксусный альдегид. Уксусный альдегид $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \text{<} \text{H} \end{array}$

(называемый также *ацетальдегидом*) представляет собою весьма летучую жидкость (кипит при 20°). Раньше уксусный альдегид получался окислением этилового спирта. Теперь он получается, главным образом, из ацетилена и воды путём реакции, предложенной ещё в 1888 г. русским учёным М. Г. Кучеровым (1850 — 1911), но лишь недавно получившей техническое применение. Эта реакция заключается в присоединении воды к ацетилену в присутствии солей окиси ртути:

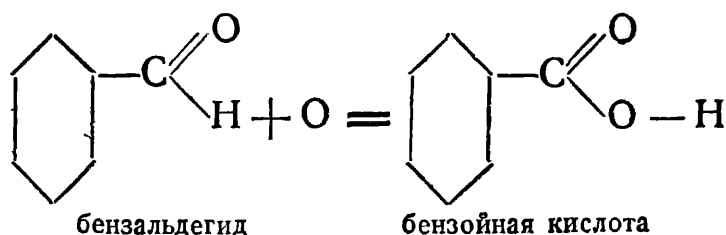


Уксусный альдегид находит применение, главным образом, для получения уксусной кислоты.

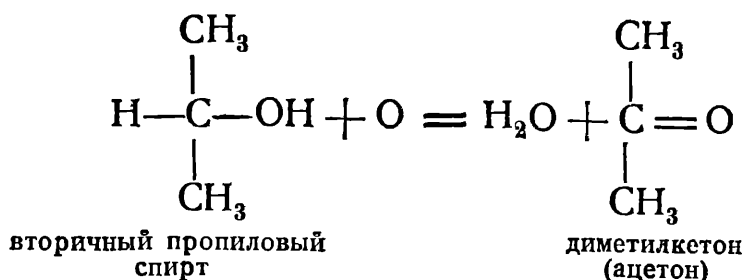
Бензойный альдегид, или бензальдегид, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \text{<} \text{H} \end{array}$



— жидкость, известная также под названием *горькоминдального масла*. Обладает сильным запахом горького миндаля. Применяется в парфюмерии, в кондитерском производстве в качестве душистого вещества и, кроме того, как исходное вещество при синтезе красителей. Получался раньше переработкой горького миндаля. Теперь получается синтетически. Бензойный альдегид чрезвычайно легко окисляется на воздухе, превращаясь в *бензойную кислоту*.



4. Кетоны. Как уже указано, окисление вторичных спиртов приводит к образованию *кетонов*:



При этой реакции, как и при окислении первичных спиртов, действие кислорода направлено на уже частично окисленный атом углерода.

Таким же образом, как ацетон, можно получать и другие кетоны. Напримёр, из спирта $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ — кетон $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}} \cdot \text{CH}_3$

(метилэтилкетон). Из спирта $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ можно получить кетон состава $\text{C}_6\text{H}_5 - \underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}} - \text{CH}_3$ (метилфенилкетон) и т. д.

Как уже было сказано, для кетонов, как и для альдегидов, характерна одна и та же группа атомов $>\text{C}=\text{O}$, или *карбонил*, карбонильная группа.

Поэтому можно предположить, что альдегиды и кетоны должны обладать сходными свойствами.

Сходство это, однако, не может быть полным, так как у альдегидов одна из связей карбонильной группы всегда затрачена на соединение с водородом, а у кетонов обе связи — на соединение с радикалами.

Из числа многочисленных реакций, характерных для кетонов, мы приведём только две.

1. Реакция восстановления.

Так же, как и альдегиды, кетоны способны *присоединять водород*. Продуктом присоединения является спирт, но уже не первичный, как при восстановлении альдегидов, а вторичный:

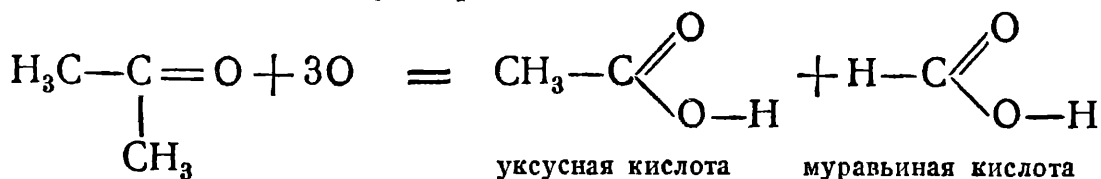


Как в первом, так и во втором случае, реакция протекает следующим образом: одна из связей, соединяющих кислород и углерод карбонильной группы, расщепляется, и освободившиеся связи насыщаются водородом. Образуется спирт.

2. Реакция окисления.

Альдегиды окисляются легко. *Кетоны* окисляются с *большим трудом*. Продукт окисления альдегида — кислота — содержит то же число углеродных атомов, что и взятый альдегид (стр. 74).

Окисление же кетонов сопровождается *разрывом цепи* углеродных атомов у карбонильного углерода:



Образующиеся в результате окисления кислоты содержат каждая меньшее число атомов углерода, чем подвергнутый окислению кетон.

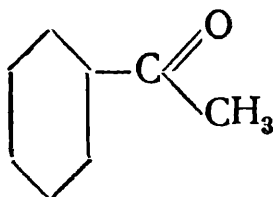
5. Отдельные представители кетонов. Из многочисленных представителей кетонов мы рассмотрим только два.

Ацетон. Ацетон, или диметилкетон, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ — жидкость, обладающая своеобразным запахом, кипящая при 56° . Широко применяется в качестве растворителя многих органических веществ. В большом количестве расходуется как растворитель при производстве бездымного пороха (см. ниже).

В небольших количествах ацетон содержится в продуктах сухой перегонки дерева. Получают же ацетон, главным образом, путём нагревания уксуснокальциевой соли,¹ при брожении сахаристых и крахмалистых веществ и окислением изопропилового спирта.

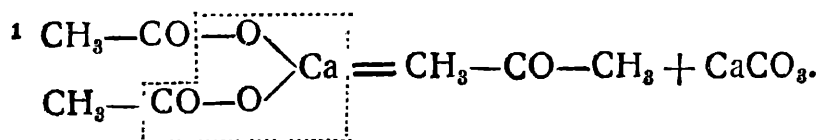
Брожение может быть вызвано не только дрожжами, но и целым рядом других микроорганизмов. Ферменты, выделяемые этими микроскопическими существами, могут способствовать целому ряду разнообразнейших, подчас очень сложных, химических превращений. В частности, существуют *микроорганизмы*, превращающие крахмал в виноградный сахар, а затем сбразивающие последний до ацетона. Помимо ацетона при этом брожении образуются в большом количестве этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, бутиловый спирт $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, углекислый газ и водород. Преимущества этого способа производства заключаются в том, что для него, как и для других производств, основанных на брожении, требуется сравнительно простая аппаратура и может быть применено дешёвое сырьё (низшие сорта зерна, испорченная мука и т. п.).

Ацетофенон. Примером „жирно-ароматического“ кетона может служить ацетофенон, или *метилфенилкетон*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$:



Его карбонильная группа соединена с ароматическим радикалом фенилом — C_6H_5 и с ациклическим — метилом — CH_3 .

Ацетофенон — кристаллическое вещество (температура плавления $+20^\circ, 5$). Применяется в парфюмерии и в качестве снотворного средства — „гипнона“ в медицине.



образовано из первой половины слова **карбонил** и из второй половины слова **гидроксил**).

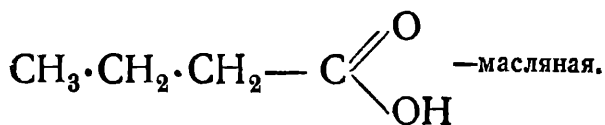
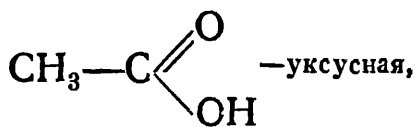
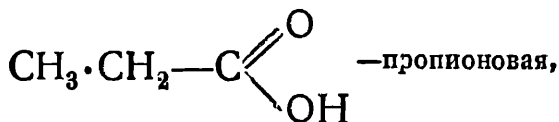
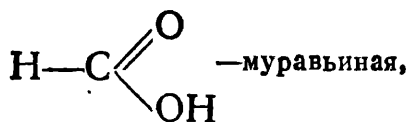
Мы видели, что характерные химические свойства спиртов определяются присутствием в молекуле группы—ОН, альдегидов—группы

$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$, кетонов—группы $>\text{C}=\text{O}$; в органических кислотах группой,

определяющей их специфические свойства, является карбоксильная группа

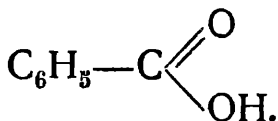
па $\begin{array}{l} \text{O}^1 \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$.

Приведём формулы и названия некоторых органических кислот:



Эти кислоты относятся к ряду *предельных одноосновных кислот*.

Примером ароматической кислоты может служить *бензойная кислота*.



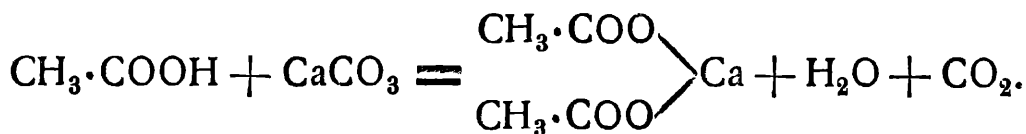
Карбоксильную группу сокращённо обычно пишут так:—COOH. Например, формулу уксусной кислоты, которую мы в неорганической химии писали в виде упрощённой формулы $\text{H}(\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_2)$, мы можем написать так: $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$.

1. Свойства органических кислот. По химическим свойствам органические кислоты подобны неорганическим. Их водные растворы окрашивают лакмус в красный цвет.

С металлами или основаниями они образуют соли. Например, при нейтрализации уксусной кислоты едким натром образуется уксусно-натриевая соль:



Органические кислоты вытесняют угольную кислоту из её солей:

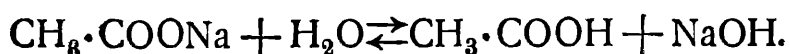


¹ В учебнике описаны только так называемые *карбоновые* кислоты, т. е. такие, которые содержат карбоксил. Существуют и такие органические кислоты, которые карбоксила не содержат. Примером могут служить так называемые *сульфо*кислоты, с одним из представителей которых — бензолсульфо кислотой $\text{C}_6\text{H}_5 \text{—SO}_3\text{H}$ —мы уже встречались (стр. 54).

Соли органических кислот, как и соли неорганических, способны вступать в реакцию обмена, например:



Большинство органических кислот принадлежат к кислотам *слабым*. За некоторыми исключениями, они заметным образом не действуют на тяжелые металлы. Соли их *гидролизуются*. Например:



Впрочем, некоторые органические кислоты сильнее некоторых неорганических, например, щавелевая кислота сильнее даже фосфорной H_3PO_4 , уксусная кислота сильнее сероводородной H_2S .

Как и следовало ожидать, в органической кислоте замещается металлом только водород гидроксильной группы. Поэтому основность органических кислот обычно меньше, чем число содержащихся в них атомов водорода.

Гидроксильную группу содержат спирты и фенолы. Выше было сказано, что спирты и фенолы обладают кислотными свойствами. Однако кислотные свойства у спиртов и фенолов выражены очень слабо. Эти соединения даже не окрашивают лакмус в красный цвет. Большая „кислотность“ гидроксильного водорода у органических кислот объясняется влиянием кислорода, соединённого с тем же атомом углерода, что и гидроксил.

2. Муравьиная кислота. Муравьиная кислота HCOOH — жидкость, обладающая крайне острым запахом, смешивается с водой во всех отношениях. 1,25% раствор её известен под названием „муравьиного спирта“. Муравьиная кислота была впервые открыта в кислых выделениях муравьёв (отсюда и её название) и найдена также в волосках жгучей крапивы. Она является одной из *самых сильных органических кислот*.

В технике натриевую соль муравьиной кислоты получают пропусканием окиси углерода через нагретый едкий натр:



Муравьинонатриевую соль обрабатывают разбавленной серной кислотой:



Образующуюся муравьиную кислоту отгоняют.

Значительное применение муравьиная кислота находит в качестве протравы при крашении тканей.

3. Уксусная кислота. Чистая уксусная кислота $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ — твёрдое кристаллическое вещество, плавящееся при $16,5^\circ$, напоминающее по внешнему виду лёд. Такая уксусная кислота называется „ледяной“. Обычно в продажу поступает 90—95% уксусная кислота.

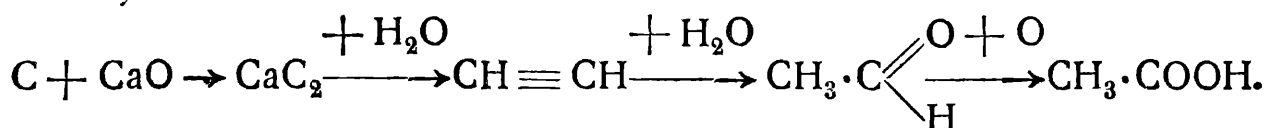
Уксусная кислота содержится (2—3%) в уксусе, знакомом человеку уже с древнейших времён. Уксус образуется „скисанием“ содержащих спирт жидкостей, например вина. Скисание происходит вследствие окисления спирта кислородом воздуха, совершающегося под влиянием

фермента, вырабатываемого особыми бактериями. Зародыши этих микроорганизмов постоянно носятся в воздухе.

Как нам известно из курса неорганической химии, уксусную кислоту *получают путем сухой перегонки дерева*. Помимо уксусной кислоты при этом образуются другие ценные продукты, например метиловый спирт.

Большое значение имеет в настоящее время другой способ получения уксусной кислоты — окисление уксусного альдегида. Последний получают реакцией Кучерова из ацетилен (стр. 76). Ацетилен, как нам известно, получается при действии воды на карбид кальция, получаемый, в свою очередь, прокаливанием негашёной извести с коксом.

Весь путь от первоначальных материалов (угля и извести) до конечного продукта — уксусной кислоты — можно изобразить следующей схемой:



Подобными схемами в органической химии часто заменяют изображение равенствами большого числа реакций.

Последний способ получения уксусной кислоты принципиально отличен от описанных выше; там исходным сырьём служат сложные природные органические материалы: в одном случае — спирт, получаемый, в свою очередь, из картофеля, в другом — дерево. Здесь же исходные материалы — простое вещество — уголь и неорганическое вещество — известь.

Оба эти вещества дешёвы и доступны.

Мы рассмотрели технические способы получения уксусной кислоты в том порядке, как они возникли и сменяли друг друга исторически.

Таким же примерно путём шло развитие и ряда других производств.

Вначале человек *использовал* повседневно наблюдаемые в природе процессы (например, брожение), затем он подвергал *переработке* вещества, встречающиеся в природе в готовом виде, пользуясь самыми простыми средствами, например нагреванием (сухая перегонка дерева), и, наконец, вступил на путь *синтеза* — создания сложных веществ из менее сложных. Подобный же путь, как мы увидим в дальнейшем, был проделан в производстве красителей (от пользования природными красящими веществами — к синтетическим красителям), в производстве лекарств (от пользования целебными травами — к синтетическим фармацевтическим препаратам) и в целом ряде других производств.

4. Применение уксусной кислоты. Уксусная кислота и её соли находят широкое применение в промышленности.

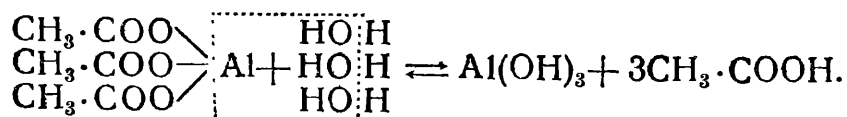
Уксусная кислота необходима для изготовления лучших сортов искусственного шёлка, невоспламеняющейся кино-фотоплёнки, душистых веществ, применяемых в кондитерском и парфюмерном производствах, лаков для самолётов, красителей, лекарственных веществ и т. д.

Уксусная кислота имеет *обширное применение* в виде слабого (3—5%) водного раствора — уксуса — в качестве приправы к пище, для консервирования (маринования) овощей, рыбы и т. д.

Химически чистая, крепкая уксусная кислота, получаемая при сухой перегонке дерева или синтетическим путём, постепенно вытесняет так называемый „столовый уксус“, приготовленный из спирта путём брожения. Уксусной кислоте придают тот или другой аромат, настаивая её на различных травах (например, на укропе). Такая уксусная кислота (около 80%) носит название „уксусной эссенции“.

Из солей уксусной кислоты наибольший интерес представляют соли *алюминия и железа*.

Эти соли имеют чрезвычайно важное значение при окраске тканей. Дело в том, что многие красители совершенно не удерживаются на ткани, если на неё предварительно не была нанесена так называемая *протрава*. Уксусножелезная и уксусноалюминиевая соли при нагревании чрезвычайно легко гидролизуются, т. е. разлагаются водой, превращаясь в конечном итоге в гидраты окисей железа и алюминия:



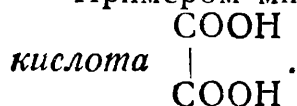
Образующиеся гидраты окисей алюминия или железа, чрезвычайно прочно удерживаемые тканями, обладают способностью *адсорбировать* красящие вещества, которые таким образом и закрепляются (см. Неорганическую химию).

Из других солей отметим уксусномедную соль — зелёная краска (см. Неорганическую химию) и уксусносвинцовую соль, называемую свинцовым сахаром.

5. Щавелевая кислота. Мы рассмотрели одноосновные кислоты; в их молекулах металлом может быть замещён только один атом водорода.

Существуют и такие кислоты, которые содержат две, три и большее число карбоксильных групп. В молекулах этих кислот поэтому может быть замещено металлом два, три и более атомов водорода. Эти кислоты являются двух-, трёх- и вообще *многоосновными*.

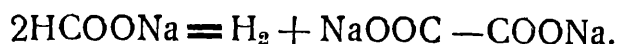
Примером многоосновной кислоты может служить двухосновная *щавелевая*



Щавелевая кислота представляет собою твёрдое кристаллическое вещество, кристаллизующееся с двумя молекулами воды $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Она обладает довольно сильными кислотными свойствами, ядовита. Её калиевая

и кальциевая соли $\begin{array}{l} \text{COOK} \quad \text{COO} \\ | \quad \quad | \\ \text{COOK} \quad \text{COO} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{Ca}$ часто встречаются в растениях.

В технике её получают нагреванием муравьинонатриевой соли HCOONa (способ получения этой соли см. на стр. 81):



Применяется щавелевая кислота при крашении тканей как протрава.

Из очень большого числа органических кислот мы рассмотрели в качестве примеров — три. Некоторые другие кислоты, имеющие большое значение, будут рассмотрены в следующей главе.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ И ЗАДАЧИ.

1. Какая группа атомов характерна для органических кислот и какая группа атомов является общей для кислородсодержащих неорганических и для органических кислот?

2. Два вещества имеют один и тот же процентный состав: С — 54,55%, Н — 9,09%, О — 36,36%. Плотность по водороду паров одного из них равна 22, другого — 44. Вещество с меньшей плотностью паров легко окисляется (даёт реакцию серебряного зеркала); второе вещество не даёт этой реакции. Первое —

не изменяет окраски лакмуса. Второе — окрашивает лакмус в красный цвет. Напишите структурные формулы первого и второго веществ.

3. Чем муравьиная кислота отличается по свойствам от других органических кислот?

4. Опишите известные вам технические способы получения уксусной кислоты.

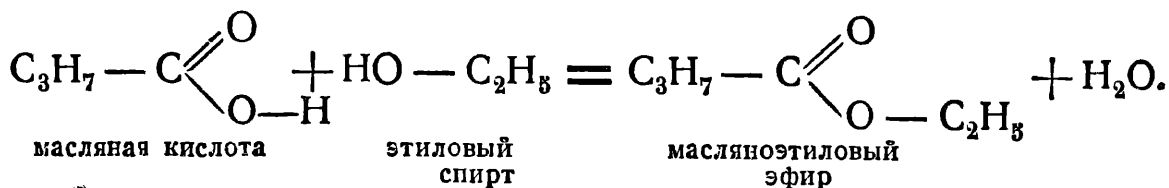
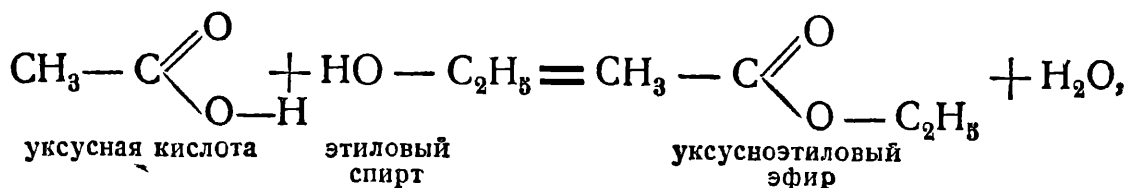
5. Напишите структурные формулы уксусномагниевой, уксусножелезной, щавелевоаммониевой, щавелевомагниевой, щавелевоалюминиевой солей.

Х. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ.

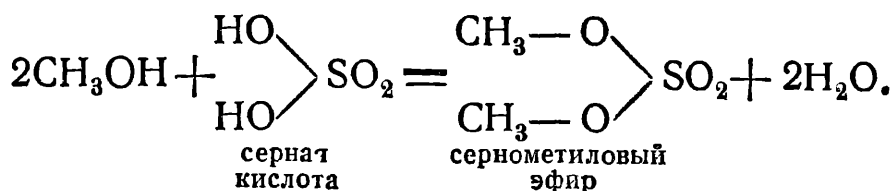
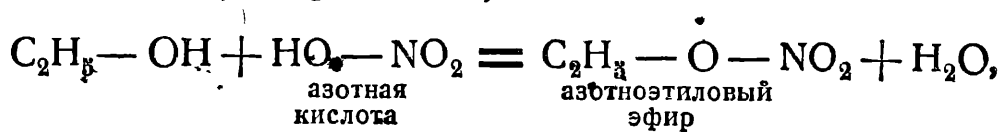
Взяв в качестве исходного вещества какой-либо углеводород, можно путём ряда рассмотренных выше реакций превратить его в вещества разных классов: спирт, альдегид, кетон, кислоту. Приводя эти последние во взаимодействие, можно получать ещё новые классы соединений.

Большое значение в природе и в производстве имеют продукты взаимодействия спиртов с кислотами — сложные эфиры.

1. Получение сложных эфиров. Наиболее важный способ получения сложных эфиров состоит в нагревании смеси спирта с кислотой в присутствии катализатора — концентрированной серной кислоты. При этом, как это видно из приведённых ниже примеров, наряду со сложными эфирами, всегда образуется вода.



Так протекают реакции спиртов не только с органическими, но и неорганическими (минеральными) кислотами:



Все эти реакции называются *реакциями этерификации* („этер“ по латыни — эфир).

Из формул сложных эфиров

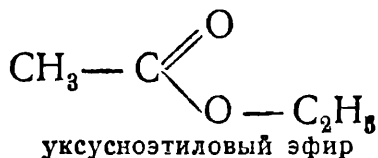
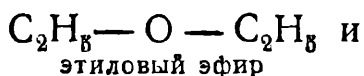


мы видим, что их можно рассматривать как продукты замещения карбоксильного водорода кислоты углеводородным радикалом. С другой стороны, мы знаем, что соль, например CH_3COONa , является про-

дуктом замещения карбоксильного водорода кислоты металлом. Значит, между солями и сложными эфирами как будто бы есть сходство. Это сходство, однако, только внешнее, формальное.

Только формула сложного эфира подобна формуле соли, сами же вещества и по физическим и по химическим свойствам должны быть отнесены к *разным классам* соединений.

Из сопоставления формул простого и сложного эфиров, например,



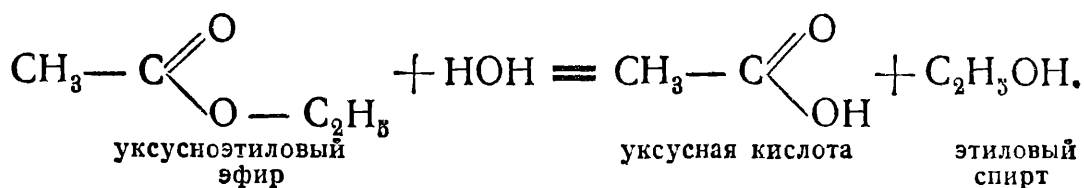
мы видим, что те и другие можно рассматривать как производные воды H—O—H : сложные эфиры — как продукты замещения

одного атома водорода воды радикалом кислоты¹ (в нашем примере

$\text{CH}_3\text{—C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{O—} \end{matrix}$), а второго — углеводородным радикалом; * простые

эфиры — как продукты замещения водородных атомов воды двумя углеводородными радикалами.

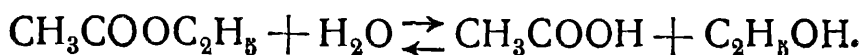
2. Реакция омыления. Реагируя с водой, сложные эфиры превращаются обратно в спирт и кислоту:



Это так называемая реакция **омыления** (происхождение термина см. ниже).

Из равенства видно, что при реакции омыления происходит распад молекул сложного эфира: разрывается связь между кислородом и углеродом, соединёнными простой связью. К осколкам молекулы присоединяются: к одному — водород, к другому — гидроксил.

Сравнивая равенства реакций омыления с равенствами реакций образования соответствующих эфиров, мы видим, что реакция омыления обратна реакции этерификации. При этерификации образуется вода и эфир, но эти вещества по мере их накопления реагируют между собою, образуя вновь кислоту и спирт. Реакция обратима:



¹ Радикалом кислоты называют остаток, получающийся, если мысленно отнять от молекулы кислоты гидроксил.

Знак равенства заменяют стрелками, показывающими, что одновременно идут две реакции — образование эфира и его омыление. Между этими двумя реакциями наступает подвижное равновесие (см. Неорганическую химию).

Таким образом в реагирующей смеси всегда будут четыре вещества — спирт, кислота, эфир и вода, сколько бы времени эти вещества ни находились в соприкосновении.

Как реакция этерификации, так и реакция омыления протекают чрезвычайно медленно даже при нагревании. Скорость обеих реакций значительно возрастает, и равновесие наступает быстрее в присутствии сильных кислот, действующих каталитически.

3. Эфиры органических кислот. Сложные эфиры многих органических кислот представляют собою жидкости, обладающие *приятным запахом*. Они часто встречаются в растениях, являясь составными частями природных *эфирных масел*. Приятный запах цветов, аромат ягод и плодов обусловлены присутствием эфирных масел.

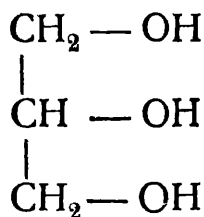
Многие эфиры готовятся искусственно из спиртов и органических кислот, например, так называемые „фруктовые эссенции“, широко применяемые в кондитерском деле, парфюмерии, производстве фруктовых вод и т. д.

Уксусноэтиловый эфир (этилацетат) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ известен под названием „туалетный уксус“.

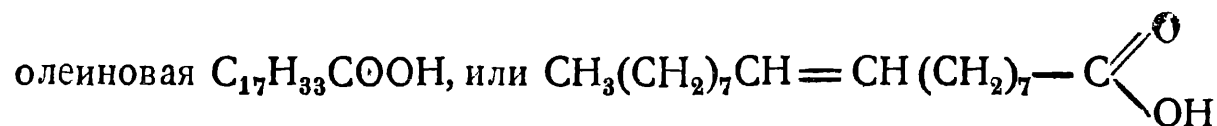
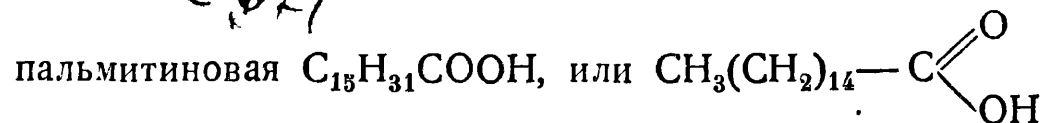
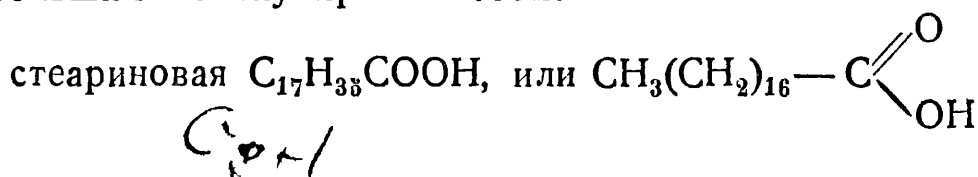
Масляноэтиловый эфир $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_2\text{H}_5$ — ананасная эссенция.

Уксусноизоамиловый эфир (амилацетат) $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$ — грушевая эссенция (применяется, кроме того, как растворитель целлулоида).

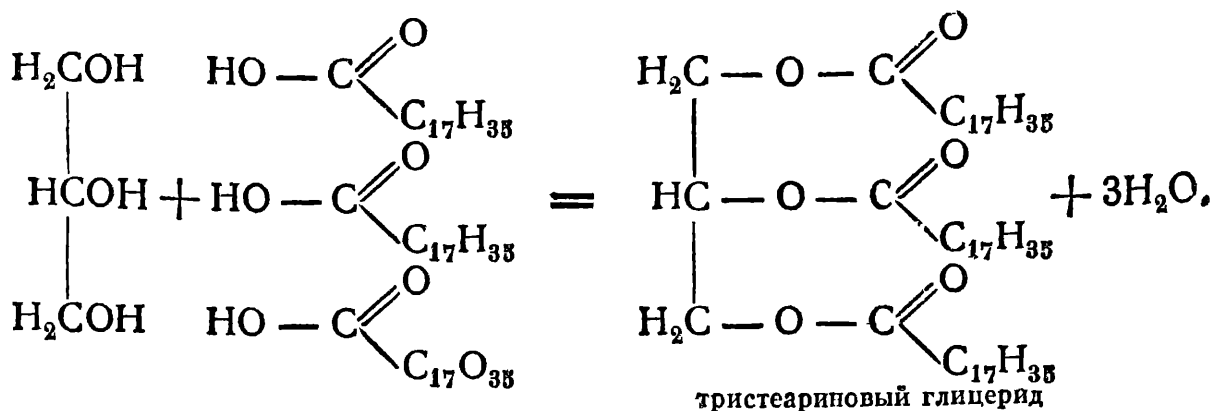
4. Жиры. Растительные и животные жиры и масла представляют собою в основном смеси различных сложных эфиров. Эти эфиры являются производными трёхатомного спирта — *глицерина*



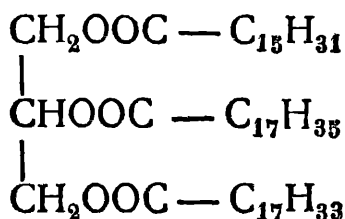
и различных жирных кислот, среди которых преобладают кислоты с большим молекулярным весом:



Образование одного из таких эфиров — глицеридов — представлено следующей схемой реакции, осуществляющейся в живых организмах (вероятно более сложным путём):



В состав глицеридов могут входить и разнородные кислотные радикалы, например:



Кислоты стеариновая $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ и пальмитиновая $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ относятся к гомологическому ряду предельных жирных кислот. Олеиновая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ — непредельная. Стеариновая и пальмитиновая кислоты при обычных условиях — твёрдые вещества, олеиновая — жидкость.

Важно отметить, что и глицериды предельных кислот представляют собою твёрдые вещества, а глицериды непредельных — жидкости.

В *твёрдых жирах*, например, в коровьем, бараньем, свином сале, больше глицеридов *предельных* кислот. В *жидких* же, например, в подсолнечном или льняном масле, преобладают глицериды *непредельных* кислот. Первые встречаются большей частью в телах животных, вторые — в плодах растений.

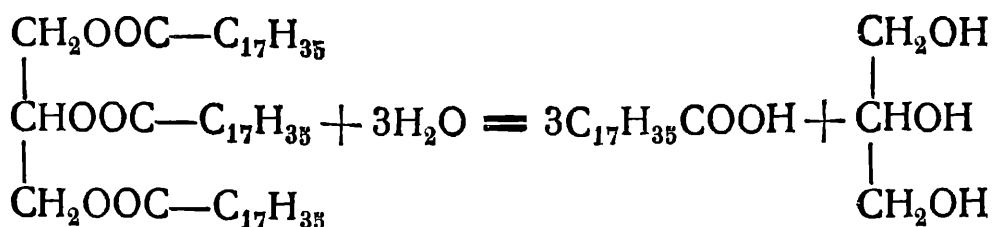
Все жиры легче воды, в воде нерастворимы; хорошо растворяются в бензине, эфире, четырёххлористом углероде CCl_4 , сероуглероде CS_2 .

Жиры играют чрезвычайно важную роль в жизни человека и животных. Они, наряду с белками и углеводами, являются необходимыми *питательными веществами*. Их ценность как питательных веществ должна быть известна из курса биологии. Напомним, что по своей теплотворной способности жиры занимают первое место в ряду питательных веществ: 1 г углеводов при сгорании даёт в среднем 4 ккал тепла, белков — 5,5 ккал, а жиров — 9,5 ккал.

Жиры имеют большое значение в промышленности.

В большом количестве они идут на производство мыла и глицерина; некоторые жиры применяются для приготовления так называемых масляных красок (приготавливаемых на варёном льняном масле — олифе) как смазочный материал, как лекарственные вещества (касторовое масло, рыбий жир) и во многих других областях.

5. Омыление жиров. Как и все сложные эфиры, жиры способны омыляться:



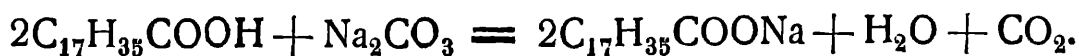
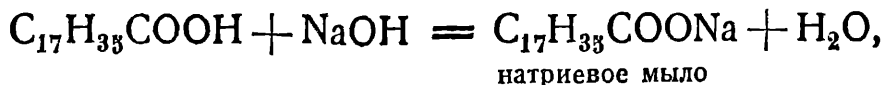
При обычных условиях реакция омыления жиров протекает крайне медленно, но под влиянием катализаторов, например, кислот, щелочей, скорость её значительно возрастает. К числу катализаторов относятся также ферменты — „липазы“. *Липазы* находятся, например, в тонких кишках человека и животных. Под влиянием липаз происходит переваривание жиров — их омыление. Жиры сами по себе не могут быть усвоены стенками кишечника. Образовавшиеся же в результате омыления глицерин и жирные кислоты легко ими усваиваются. Чрезвычайно большое практическое значение имеет омыление жиров в технике: в стеариновом, глицериновом и мыловаренном производствах.

6. Производство стеарина, глицерина, мыла. Для получения жирных кислот, жиры омыляются *нагреванием с водой* или действием перегретого пара в присутствии небольшого количества кислоты или некоторых окислов металлов (эти вещества служат катализаторами). Применяются и иные способы омыления. Получающиеся в результате омыления жирные кислоты всплывают, в растворе же остаётся глицерин. Жирные кислоты имеют широкое применение, раньше всего в стеариновом и мыловаренном производствах.

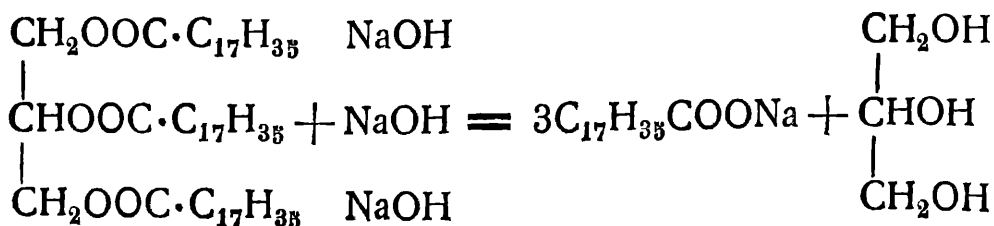
В стеариновом производстве жирные кислоты отделяют от раствора глицерина и подвергают дальнейшей обработке, имеющей конечной целью удаление кислот с низкой температурой плавления. Стеарин представляет собой смесь стеариновой и пальмитиновой кислот.

Мылами называют соли высокомолекулярных карбоновых кислот. Твёрдые мыла — натриевые соли жирных кислот, жидкие — калиевые.

Мыло можно получить, действуя на жирную кислоту щелочью или содой:



Вместо жирных кислот для получения мыла можно применять глицериды, следовательно, и жиры. Реакция между глицеридом и щелочью выражается следующим равенством:



Этот процесс образования мыла можно представить в виде двух последовательно протекающих реакций: 1) разложение жира водой (гидролиз) с образованием жирных кислот и глицерина и 2) реакция между получившимися жирными кислотами и щёлочью с образованием мыла. После того как было открыто, что жиры могут разлагаться водой и без образования мыла, эту реакцию всё же продолжали называть „омыление“. Это название затем стали применять не только к гидролизу жиров, но и всех вообще сложных эфиров (стр. 85).

Соли жирных кислот и щелочных металлов, как калий и натрий — калиевое и натриевое мыло, — растворимы в воде. Соли щелочноземельных металлов, как кальций и магний, и тяжёлых металлов, как медь, свинец, и др. — нерастворимы.

В промышленности мыло получают действием соды на жирные кислоты и щёлочей на жиры. При производстве мыла из жиров последние нагреваются в железных котлах с водным раствором едкого натра или, реже, едкого кали. Для отделения мыла его *высаливают*, т. е. прибавляют поваренной соли, в насыщенном растворе которой мыло нерастворимо. Оно всплывает наверх; после этого мыло переливают в формы, где оно и застывает (ядровое мыло).

Прибавляя к нему разные парфюмерные продукты, из него готовят различные сорта туалетного мыла.

7. Гидрогенизация жиров. Для стеаринового и многих других производств требуются *твёрдые жиры*.

Как мы уже знаем, жидкие жиры содержат, главным образом, глицериды непредельных кислот, твёрдые — предельных. Непредельные жирные кислоты (как и другие непредельные соединения) способны к реакции присоединения. Присоединяя водород, жидкие непредельные кислоты и их глицериды превращаются в твёрдые — предельные. На этом основан способ превращения жидких жиров в твёрдые.

Присоединение водорода к ненасыщенным соединениям, так называемая **гидрогенизация** (гидрогениум — водород), происходит легко в присутствии катализаторов — *мелко раздробленного никкеля* и др. Гидрогенизацию проводят в выдерживающих давление котлах с герметически закрывающимися крышками — *автоклавах* (рис. 23). Автоклав загружают растительным маслом, прибавляют катализатор и при подогревании пропускают через него водород. Полученный продукт, так называемый саломас, представляет собой смесь сложных эфиров, главным образом, насыщенных кислот. Эти сложные эфиры — вещества при обыкновенной температуре твёрдые. У нас в СССР большие количества саломаса идут на приготовление мыла.

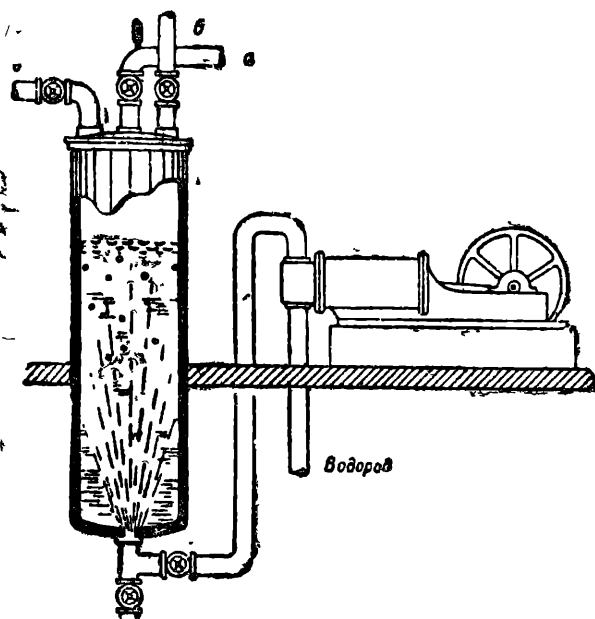


Рис. 23. Автоклав для гидрогенизации жиров (частично в разрезе).

Через трубку *в* — вливается масло, через *б* — вносится катализатор. Водород насосом вдувается снизу. Через *а* — удаляется избыток водорода.

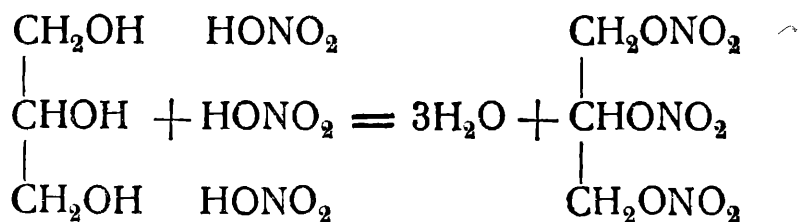
8. Маргарин. Жиры с более низкой температурой плавления усваиваются организмом лучше, чем жиры, плавящиеся при более высокой температуре. Так, растительное масло усваивается лучше, чем баранье сало. Особенно хорошо усваивается коровье масло. В нём содержатся глицериды низших кислот (масляной и др.), имеющие более низкую температуру плавления, чем глицериды кислот с большим молекулярным весом. Поэтому коровье масло плавится при более низких температурах, чем, например, свиное, говяжье или баранье сало. Кроме того, жиры в коровьем масле находятся в мелко раздробленном состоянии, что также повышает их усвояемость организмом.

В настоящее время у нас и в Западной Европе в большом количестве вырабатывается продукт, приближающийся по своему составу и усвояемости к коровьему маслу. Это — *маргарин*. Основными исходными материалами для приготовления маргарина служат: животные жиры (либо искусственно приготовленный гидрогенизацией твёрдый жир), растительное масло и молоко. Из сала предварительно осаждают глицериды, имеющие более высокую температуру плавления. Для этого сало расплавляют и затем дают ему охладиться до 25—30°. При этом глицериды, затвердевающие выше 25—30°, выкристаллизовываются. Их отделяют от основной массы и таким образом получают жир, плавящийся при более низкой температуре, чем взятый. Этот жир сбивается с небольшим количеством молока в искусственное масло — маргарин.

9. Сложные эфиры неорганических кислот. Из эфиров неорганических кислот наиболее важными по своему применению являются эфиры азотной кислоты.

Ознакомимся со сложным эфиром глицерина и азотной кислоты, обычно именуемым старинным названием *нитроглицерин*.¹

Для получения нитроглицерина глицерин приливают понемногу при охлаждении к смеси серной и азотной кислот. Азотная кислота нужна для образования эфира. Серная же кислота служит для связывания воды:



Чистый нитроглицерин — густая, бесцветная, тяжёлая маслообразная жидкость. Нитроглицерин является *сильно взрывчатым веществом*, крайне опасным в обращении и хранении. Будучи зажжён на воздухе, он горит; при быстром же нагревании, примерно до 180°, — взрывается. Взрывается нитроглицерин также от детонации, т. е. взрыва другого вещества в непосредственной близости, и от других причин. Производство нитроглицерина *относится к числу наиболее опасных*.

Нитроглицерин, ввиду его крайней опасности, в чистом виде никогда не применяется. Он входит в состав различных взрывчатых смесей — динамитов и нитроглицериновых порохов.

Нитроглицерин хорошо растворяет другое взрывчатое вещество — нитроклетчатку (см. ниже); при этом образуется желатинообразная масса, известная под названием — *желатин-динамит* или *гремучий студень*.

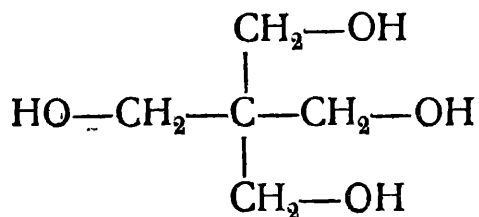
В состав иных видов динамита, кроме нитроглицерина и нитроклетчатки, входит целый ряд различных веществ (селитра, древесная мука, сода, мел и т. п.).

В военном деле динамиты мало применяются, но широко используются в разнообразных областях техники (например, при прорытии туннелей, шахт

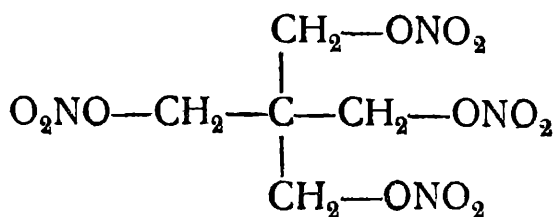
¹ Название „нитроглицерин“ устарело. Нитросоединениями теперь называется другой класс веществ, с которыми мы познакомимся позже.

и т. п.); здесь ценным свойством динамитов является то, что они не дают при взрыве ядовитой окиси углерода CO , образующейся при взрыве многих других взрывчатых веществ.

В настоящее время большое значение как взрывчатое вещество приобрёл азотнокислый эфир четырёхатомного спирта — пентаэритрита:



пентаэритрит



азотнокислый эфир пентаэритрита

Сокращённое обозначение этого вещества — Т.Э.Н.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ И ЗАДАЧИ.

1. Напишите равенства реакций получения следующих эфиров: 1) муравьиноэтилового, 2) уксуснопропилового, 3) маслянобутилового, 4) бензойноэтилового, 5) азотнопропилового.

2. Напишите равенства реакций омыления следующих эфиров: маслянометилового, муравьинопропилового, уксуснобутилового.

3. Напишите структурные формулы эфиров, образующихся при взаимодействии уксусной кислоты с этиленгликолем.

4. Напишите структурную формулу глицерида масляной кислоты.

5. Напишите равенства реакций омыления трипальмитинового и триолеинового глицеридов.

6. Чем отличаются по составу жидкие жиры от твёрдых?

7. Что такое мыло и как оно получается в технике?

8. Как объяснить, что в жёсткой воде мыло плохо мылится?

9. Как получают в промышленности глицерин и стеарин?

10. На чём основан технический процесс превращения жидких жиров в твёрдые?

11. Как следовало бы иначе назвать нитроглицерин? Напишите его структурную формулу.

XI. УГЛЕВОДЫ.

К углеводам относится обширная группа органических соединений, играющих чрезвычайно важную роль в жизни животных и растений и в производстве. Сюда принадлежат, например, сахар и крахмал — важнейшие продукты питания, клетчатка, из которой вырабатываются ткани, бумага, взрывчатые вещества и т. д.

Название **углеводы** произошло от того, что в большинстве этих соединений отношение числа атомов водорода и кислорода то же, что и в воде, так что по своему составу они представляют собою как бы сочетание угля с водой. Например:

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ как бы равно $6\text{C} + 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ как бы равно $12\text{C} + 11\text{H}_2\text{O}$.

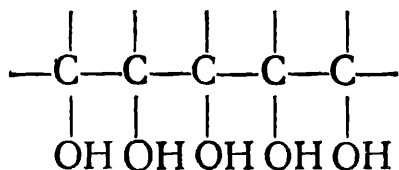
Изучение углеводов¹ мы начнём со сравнительно простого представителя этих соединений — глюкозы.

¹ Название „углеводы“ устарело. Известны вещества, являющиеся по строению и свойствам углеводами, с формулой $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$. С другой стороны, уксусная кислота $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, содержащая водород и кислород в той же пропорции, что и углеводы, не является углеводом. Тем не менее, название „углеводы“ не заменено еще другим.

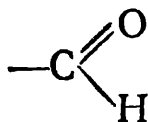
1. Глюкоза. Глюкоза, называемая также *декстрозой* или *виноградным сахаром*, представляет собой твёрдое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Она обладает приятным сладким вкусом, несколько более слабым, чем у обыкновенного сахара. Состав глюкозы выражается формулой $C_6H_{12}O_6$. Строение её определяется на основании целого ряда данных, из которых мы приведём следующие.

Глюкоза обладает рядом свойств, присущих спиртам. Как и последние, она даёт с металлами алкоголяты — *сахараты*. Сахараты получают при действии на глюкозу окислов металлов. Глюкоза способна также давать сложные эфиры, например, эфир состава $C_6H_7O(OOCCN_3)_5$. Эти факты говорят за то, что глюкоза является гидроксилсодержащим соединением.

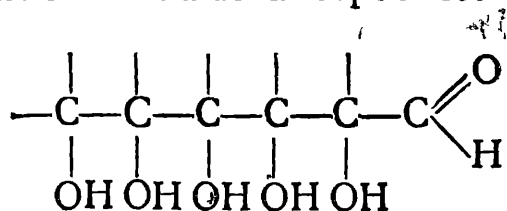
Зная состав эфиров глюкозы, нетрудно решить, сколько именно гидроксильных групп входит в её молекулу. Совершенно очевидно, что в молекуле сложного эфира не может содержаться больше кислотных остатков, чем имеется гидроксильных групп в молекуле исходного спирта. Из приведённой нами формулы для эфира глюкозы видно, что в глюкозе должно быть, по меньшей мере, пять гидроксильных групп. Учитывая при этом, что с одним углеродным атомом может быть соединена лишь одна гидроксильная группа, мы можем себе представить строение *части* молекулы глюкозы следующим образом (в предположении, что углеродные атомы связаны в нормальную цепь):



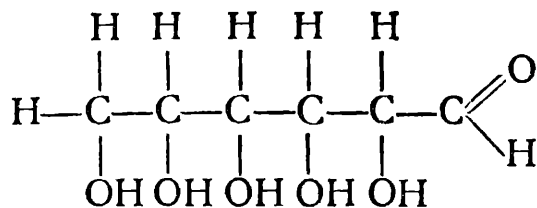
Глюкоза легко окисляется: она даёт реакцию „серебряного зеркала“ и восстанавливает окись меди в закись. При окислении глюкоза $C_6H_{12}O_6$ превращается в кислоту с теми же шестью атомами углерода. Таким образом, глюкоза проявляет *свойства, характерные для альдегидов*. Это значит, что в молекуле её содержится альдегидная группа



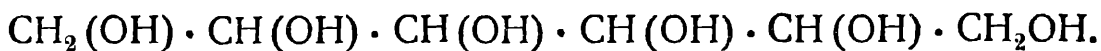
Тогда, считая, как раньше, что углеродные атомы связаны в нормальную цепь, мы дополняем наше построение:



Остаётся распределить оставшиеся 6 атомов водорода, что может быть сделано лишь следующим образом:



Такое строение глюкозы подтверждается тем, что при *восстановлении* её получается многоатомный спирт с нормальной цепью углеродных атомов:



Таким образом, глюкоза является одновременно и альдегидом и спиртом, **альдегидо-спиртом**.¹

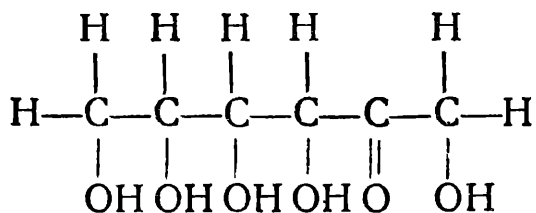
Глюкоза чрезвычайно широко распространена как в растительном, так и в животном мире. В большем или в меньшем количестве она находится почти во всех тканях организмов животных и растений. Особенно много её содержится в соке винограда и в других сладких плодах (отсюда её другое название — виноградный сахар).

Роль глюкозы в жизни организма велика: она является тем веществом, при окислении которого в тканях освобождается энергия, необходимая для жизнедеятельности организма.

Глюкоза находит широкое применение в кондитерском деле. Она используется также как восстановитель при производстве зеркал и для аппретирования (придания блеска) тканей и кож.

Известно много других углеводов — сахаров, изомерных глюкозе, т. е. имеющих ту же эмпирическую формулу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Из них мы рассмотрим только плодовый сахар, или фруктозу.

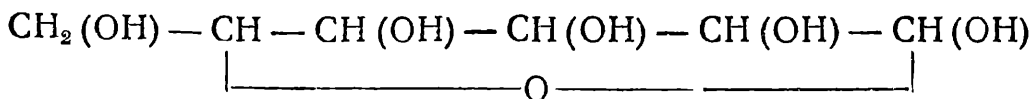
2. Фруктоза. Фруктозе приписывается следующее строение:



Как видно из формулы, в состав её входят карбонильная группа и гидроксильные группы. Фруктоза, следовательно, является **кетоспиртом**.

Химические свойства фруктозы говорят о таком именно её строении. Фруктоза обладает меньшей, чем глюкоза, способностью окис-

¹ В настоящее время известно, что молекула обычной твёрдой глюкозы имеет иное строение, а именно — строение, изображаемое следующей формулой:



В растворе же каждая молекула глюкозы принимает строение, которое нами было выведено.

Такое превращение молекул одного строения в молекулы другого строения, происходящее самопроизвольно, среди органических веществ наблюдается нередко.

ляться. Тем не менее, она, подобно глюкозе, восстанавливает окись, серебра и окись меди. При окислении она превращается в две кислоты, в каждой из которых содержится меньшее число атомов углерода, чем в ней самой. В этом отношении она проявляет свойства, характерные для всех кетонов (стр. 78). Наличие гидроксильных групп в молекуле фруктозы доказывается, как и для глюкозы, её способностью давать эфиры и алкоголяты (сахараты).

Фруктоза находится во многих сладких плодах вместе с глюкозой. Смесь глюкозы и фруктозы представляет собой главную составную часть мёда. Фруктоза обладает более сладким вкусом, чем обыкновенный сахар (мёд очень сладок).

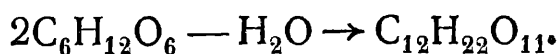
3. Сахароза. Классификация углеводов. Сахароза — хорошо знакомый нам *обыкновенный сахар*. Эмпирическая формула сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Из химических свойств сахарозы отметим только следующие, имеющие чрезвычайно важное значение для установления её связи с глюкозой и фруктозой.

При взаимодействии с водой сахароза подвергается расщеплению, гидролизу. При этом из одной молекулы сахарозы образуется молекула глюкозы и молекула фруктозы:



Важно отметить, что реакция гидролиза наблюдается не только у сахарозы, но и у многих других углеводов. При этом из одной молекулы такого углевода образуются две или больше молекул углеводов, имеющих менее сложный состав. Углеводы же, как глюкоза и фруктоза, гидролизу не подвергаются. Реакция гидролиза послужила основанием для современной классификации углеводов. Такие сахара, как глюкоза и фруктоза, которые гидролизу не подвергаются, а наоборот, сами являются конечными продуктами гидролиза других, более сложных углеводов, получили название **моносахаридов** или **моноз**. Те углеводы, из одной молекулы которых образуются 2—3 и большее число молекул моносахаридов, называются соответственно **дисахаридами** или **биозами**, **трисахаридами** или **триозами** и вообще **полисахаридами** или **полиозами**. Таким образом, сахароза является дисахаридом. Её молекулу можно рассматривать как бы происшедшей из *двух* молекул моносахаридов (глюкозы и фруктозы) путем отнятия у последних элементов *одной* молекулы воды:



Реакция гидролиза полисахаридов, в том числе и сахарозы, при взаимодействии их с чистой водой протекает чрезвычайно медленно. Подсчитано, что потребовалось бы 1500 лет, чтобы гидролизовать сахарозу при обыкновенной температуре на 50%. Реакция значительно ускоряется в присутствии катализаторов, к числу которых относятся кислоты. В присутствии одного процента соляной кислоты процесс гидролиза ускоряется в миллион раз. Ещё более ускоряющим образом действуют некоторые ферменты. Фермент *лактаза* расщепляет в 1 час

такое количество дисахарида — молочного сахара, которое при тех же условиях при помощи 10% раствора HCl удаётся расщепить лишь в течение 5 недель.

4. Свойства и получение сахарозы. Рассмотрим теперь другие свойства сахарозы и её получение. Чистая сахароза представляет собою бесцветные кристаллы, плавящиеся при осторожном нагревании около 150°. При дальнейшем нагревании сахароза немного желтеет и по охлаждении застывает в прозрачную аморфную массу — *леденец*. При ещё более сильном нагревании масса становится бурой, превращаясь в *карамель*, нагретая же еще более сильно — обугливается. Сахароза очень хорошо растворяется в воде, нерастворима в безводном спирте и эфире.

Сахароза широко распространена в растительном мире — она содержится в сахарном тростнике, соке берёзы, клёна, в стеблях кукурузы, в моркови, свекловице, дыне и многих других плодах и овощах. Наибольшее количество сахарозы встречается в стеблях *сахарного тростника* (14—26%) и в корнях *сахарной свёклы* (16—20%, а в некоторых сортах даже до 27%). Эти два растения и служат основными источниками для получения сахарозы, почему её часто называют также *тростниковым* или *свекловичным сахаром*. В тропических странах сахарозу получают из сахарного тростника, в странах же с умеренным климатом, в том числе и в СССР, — из сахарной свёклы.

5. Молочный сахар. Молочный сахар имеет ту же молекулярную формулу, что и сахароза (свекловичный сахар) $C_{12}H_{22}O_{11}$, но иное строение. При гидролизе он даёт моносахариды — глюкозу и галактозу. Молочный сахар содержится в молоке животных и человека (в коровьем молоке—3—4%, в женском—5—5,5%). Его получают из отходов сыроваренного производства, сыворотки, остающейся после удаления створоженной массы. Сыворотку нагревают. Содержащиеся в ней белки, альбумины, свёртываются. Осадок отфильтровывают, а фильтрат уваривают в вакуум-аппарате. Выпавшие кристаллики молочного сахара отделяют от жидкости центрифугированием.

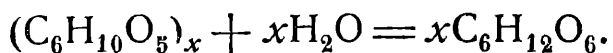
Молочный сахар применяют при специальном лечебном питании, а также как питательное средство при искусственном вскармливании грудных детей.

6. Крахмал. Крахмал принадлежит к числу важнейших полисахаридов. Он представляет собою белое аморфное вещество, нерастворимое в холодной воде. В горячей воде образуется коллоидный раствор, так называемый крахмальный клейстер.

С йодом крахмал даёт характерное синее окрашивание.

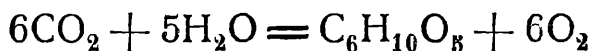
Данные анализа крахмала показывают, что соотношение углерода, кислорода и водорода в этом углеводе может быть выражено формулой $C_6H_{10}O_5$. Однако эта формула ничего не говорит о строении и молекулярном весе крахмала. Эти вопросы явились предметом исследования ряда учёных в течение многих лет. В результате этих исследований, которые мы подробно разбирать не будем, было установлено, что молекулы крахмала построены из групп атомов $C_6H_{10}O_5$, связанных между собой в цепи. Вполне точно молекулярный вес крахмала определить не удалось, но известно, что он измеряется сотнями тысяч. Чтобы понять всё то, что сказано о крахмале ниже, можно не прибегать к сложной формуле, в которой показано его строение; для этого вполне достаточно упрощённая формула $(C_6H_{10}O_5)_x$. При нагревании с кислотами или при действии ферментов, содержащихся в некоторых

растениях, а также выделяемых железами животных, крахмал, как и все сложные углеводы, подвергается гидролизу. При гидролизе вначале из нерастворимого в воде крахмала образуется растворимый крахмал. Затем образуются всё менее и менее сложные вещества, так называемые декстрины. Конечным продуктом гидролиза является *глюкоза*. Таким образом гидролиз крахмала идёт постепенно, — образуется ряд промежуточных продуктов. Учитывая же только исходное вещество — крахмал — и конечный продукт — глюкозу, — гидролиз крахмала можно выразить следующим равенством:



Крахмал встречается в организмах растений. Его присутствие легко можно обнаружить в зелёных листьях растений, подвергнувшихся хотя бы недолгому освещению. Стоит, однако, растение поместить в темноту, как спустя некоторое время крахмал из листьев исчезает. Его вновь можно обнаружить в листьях, после того как растение побудет на свету. С выяснением вопроса о причинах появления крахмала в листьях связано разрешение одного из важнейших вопросов о синтезе органического вещества растением. Не всё ещё в последнем вопросе ясно, но несомненно одно — в находящемся на свету растении происходит процесс превращения неорганических веществ, углекислого газа и воды, в вещества органические, превращение веществ неживой природы в составные части живого организма. Одним из продуктов этого синтеза является крахмал. Он, как известно из биологии, образуется в *хлорофилловых зёрнах* растений.

Процесс превращения исходных веществ — углекислого газа и воды — в крахмал можно изобразить следующим равенством:



Необходимую энергию для осуществления этого синтеза растения получают в виде световой энергии.

Нельзя, конечно, думать, что такое сложное вещество, как крахмал, сразу образуется из углекислого газа и воды. Несомненно, что наше равенство совершенно не отображает ряда многочисленных промежуточных ступеней синтеза. Вопрос о том, через какие промежуточные вещества идёт этот синтез, ещё не вполне разрешён.

Синтезированный в листьях крахмал затем подвергается гидролизу, продукты которого поступают по сосудам в другие части растения. Здесь эти вещества либо используются как исходный материал для образования веществ, идущих на построение клеток и тканей, либо как источник энергии, либо, наконец, превращаясь снова в крахмал, отлагаются „про запас“. Такие запасы крахмала мы находим в клубнях, семенах, корнях и других частях растений.

Содержание крахмала в различных растениях различно. Так, в клубнях картофеля его 18—21%, в зёрнах пшеницы — до 64—65%, в зёрнах кукурузы — 77%. Крахмал содержится также в зёрнах ржи, овса, маиса и т. д.

Крахмал — одно из важнейших пищевых веществ, потребляемых человеком. Крахмал является исходным материалом для получения *глюкозы*. Для этого крахмал в течение нескольких часов кипятят в автоклавах с разбавленной серной кислотой. Крахмал подвергается при этом гидролизу и переходит в вино-

градный сахар. Чтобы из полученного раствора удалить серную кислоту, к раствору прибавляют мел CaCO_3 . Мел образует с серной кислотой нерастворимую сернокальциевую соль CaSO_4 . Последняя отфильтровывается, а затем раствор уваривается. Получается густая сладкая масса — патока (крахмальная патока). Патока содержит, помимо глюкозы, ещё в довольно большом количестве более сложные продукты гидролиза крахмала — декстрины. Патока применяется для приготовления варенья, конфет, пряников, мармелада и других пищевых продуктов и для разных технических целей.

Если готовят твёрдый виноградный сахар, то гидролиз ведут возможно полнее, чтобы получить побольше глюкозы и меньше декстринов. Полученный после нейтрализации и фильтрования раствор сгущают, пока из него не начнут выпадать кристаллы глюкозы.

7. Клетчатка. К числу весьма распространённых в растительном мире полисахаридов относится клетчатка, или *целлюлоза* (от латинского слова „целлула“ — клеточка). Она образует оболочки растительных клеток. Состав клетчатки выражается той же формулой $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, что и состав крахмала. Подобно последнему клетчатка построена из соединённых между собой групп атомов $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. Группы атомов $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ связаны друг с другом последовательно, образуя очень длинные нитевидные молекулы с огромным молекулярным весом 300 000—500 000. Как и в случае крахмала, мы в дальнейшем будем пользоваться упрощённой формулой $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x$ или же формулой $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_x$. Эта последняя формула выражает собою тот установленный на опыте факт, что каждая из групп $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ содержит три гидроксильные группы.

Высоким содержанием клетчатки отличаются волокна льна, пеньки и, в особенности, хлопка, состоящие почти из чистой клетчатки.

В древесине волокна клетчатки связаны различными веществами, которые придают дереву твёрдость. Для извлечения клетчатки пользуются тем её свойством, что на неё почти не действуют разбавленные растворы щёлочи или $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, которые реагируют со связывающими клетчатку веществами.

Клетчатка имеет огромное техническое значение. Она служит материалом для изготовления тканей, а также бумаги.

Для приготовления бумаги когда-то пользовались исключительно *тряпьем*. Небольшое количество такой особо прочной бумаги для специальных целей, например, для печатания денежных знаков, производится и теперь.

В настоящее время для приготовления бумаги пользуются в широких размерах *древесиной*. Нагревая измельчённую древесину в котлах под давлением с раствором кислой сернистокальциевой соли $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, получают *клетчатку* — *сульфитную целлюлозу*. При получении так называемой *сульфатной целлюлозы* древесина варится с раствором едкого натра и сернистого натра. Для дешёвых сортов бумаги — газетной, обёрточной — примешивают к целлюлозе более или менее значительное количество необработанной древесной массы. Такая бумага отличается непрочностью и при хранении, особенно на свету, делается хрупкой и легко крошится.

При обработке кислотой клетчатка подвергается гидролизу, конечным продуктом которого является глюкоза. Одним из промежуточных продуктов гидролиза является так называемый амилоид. Его можно получить осаждением водой раствора целлюлозы в концентрированной

H_2SO_4 . Этим пользуются в технике при производстве так называемой *пергаментной бумаги*. Бумагу погружают на несколько секунд в раствор концентрированной серной кислоты, затем промывают водой и раствором аммиака. Поверхность бумаги покрывается амилоидом, делающим бумагу мало проницаемой для воды.

В последнее время гидролиз клетчатки привлёк к себе внимание в связи с возможностью получения сахаристых веществ из таких „отбросов“, как опилки и другие отходы дерева, содержащие в большом количестве целлюлозу. Произведённые опыты показали, что продукты гидролиза клетчатки являются превосходным кормовым средством. Кроме того, из них можно путём брожения получать спирт.

Гидролиз клетчатки в условиях СССР с его громадными запасами леса и со значительными отходами лесопильной и деревообделочной промышленности имеет большое значение и уже осуществлён в заводском масштабе.

8. Эфиры клетчатки. Благодаря присутствию в клетчатке гидроксильных групп она, при взаимодействии с азотной кислотой, образует *азотные эфиры*, неправильно называемые *нитроклетчаткой*.

Нитроклетчатка получается при обработке клетчатки смесью азотной и серной кислот (роль серной кислоты та же, что и при получении нитроглицерина и других эфиров).

При этом в реакцию могут вступить все гидроксилы клетчатки (полная этерификация):

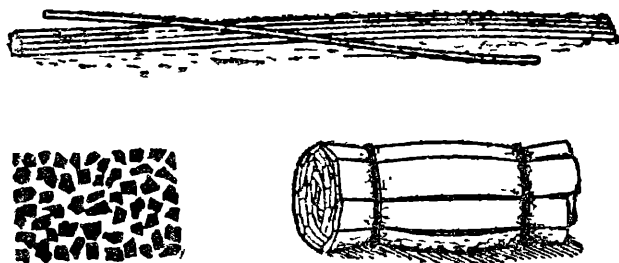
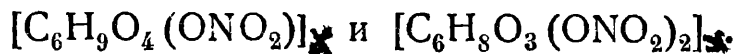


Рис. 24. Различные виды бездымного пороха.



При неполной этерификации часть гидроксильных групп не участвует в реакции. Образуются неполные эфиры различного состава, например:



В зависимости от времени нитрации, т. е. обработки смесью азотной и серной кислот, концентрации взятых кислот и от ряда других условий, получаются сложные смеси, содержащие большее или меньшее количество азота.

Смесь, содержащая наибольшее количество азота, называется *пироксилином*. Это бризантное (дробящее) взрывчатое вещество.

В 1884 г. французский химик Вьель нашёл путь для приготовления из пироксилина *бездымного пороха*.

Для получения бездымного пороха пироксилин замешивают со смесью спирта и эфира, пока не получится однородная густая масса. Эту массу продавливают затем через отверстия в стальных пластинках. В зависимости от формы отверстия, получаются ленты, стержни, трубки (рис. 24), нити и т. п. Их нарезают на куски определённой величины и затем выдерживают в токе тёплого воздуха для удаления растворителя.

Нитроклетчатка, содержащая относительно мало азота, идёт на приготовление киноплёнки, *коллодиума*, *целлулоида* и т. п.

Для получения коллодиума нитроклетчатка растворяется в смеси винного спирта и этилового эфира. Коллодиум находит применение для заливания незначительных поранений, в производстве лаков и для других целей.

Целлулоид, известен всякому как материал для гребёнок, пуговиц, игрушек, фотографических кюветов и т. п. Для его приготовления нитроклетчатку смешивают с камфарой (на 3 весовых части нитроклетчатки берут 1 весовую часть камфары) и винным спиртом и подвергают нагреванию и давлению. Получается однородная, твёрдая и упругая пластическая масса, которая очень легко принимает любую форму, если её прессовать при нагревании до 100°. По остывании целлулоид сохраняет приданную форму, приобретая снова твёрдость и упругость.

Примешивая к массе соответствующие краски, можно имитировать различные другие более ценные материалы как черепаха, коралл, слоновая кость и т. п.

Недостаток целлулоида — его лёгкая воспламеняемость.

Огнеопасность целлулоида давно уже заставила поставить вопрос о замене его другим, не столь опасным материалом. Таким материалом оказалась *ацетилклетчатка*, или ацетилцеллюлоза, которая представляет собою эфир клетчатки и уксусной кислоты.

Ацетилклетчатка (или ацетилцеллюлоза) является исходным материалом для приготовления очень ценных лаков, обладающих хорошими изоляционными свойствами и применяемых в электропромышленности. Ацетилклетчатка применяется также в производстве искусственной кожи, искусственного шёлка, киноплёнки, непромокаемых тканей, для покрытия аэропланов, для оболочек воздушных шаров и т. д. Из ацетилклетчатки готовится неогнеопасная пластическая масса — целлон, который в целом ряде случаев, как, например, в изготовлении „стёкол“ для автомобилей, заменяет целлулоид.

9. Искусственный шёлк. Искусственный шёлк — приготовленные из клетчатки нити, напоминающие по внешнему виду природный шёлк. Известно несколько способов приготовления искусственного шёлка. Мы остановимся на одном из них — так называемом *вискозном процессе*. Исходным материалом служит древесина. Извлечённая из древесины целлюлоза обрабатывается раствором едкого натра, а затем сернистым углеродом CS_2 . Растворив полученный продукт в разбавленном растворе едкого натра, получают густую массу — вискозу, которую продавливают через платиновые наконечники с рядом мельчайших отверстий. Струйки вискозы проходят в разбавленную водой серную кислоту, к которой прибавлены еще некоторые соли. В растворе вискоза вновь превращается в клетчатку. Ниточки клетчатки после промывки и отбеливания высушиваются.

Продавливая вискозу через узкие щели, получают тонкие прозрачные листы *целлофана*, который применяется для обёртки пищевых продуктов.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ И ЗАДАЧИ.

1. Как определить, является ли данный углевод моносахаридом или полисахаридом?
2. Напишите формулу строения глюкозы. Как можно доказать, что глюкоза является альдегидоспиртом?
3. Напишите равенства реакций, происходящих при нагревании раствора глюкозы с аммиачным раствором окиси серебра.
4. Напишите формулу строения фруктозы.
5. Перечислите известные вам дисахариды.

6. Напишите равенства реакции гидролиза сахарозы.
7. Чем сахароза отличается по свойствам от глюкозы?
8. Какой формулой изображают состав крахмала? Какое вещество образуется в результате полного гидролиза крахмала?
9. Что такое патока, и как её готовят?
10. Каков состав клетчатки и каковы конечные продукты гидролиза клетчатки?
11. Что такое пироксилин, бездымный порох, целлулоид, искусственный шёлк?

XII. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ И АМИНЫ.

Громадное большинство из рассмотренных нами органических соединений состоит только из трёх элементов: С, Н и О. Но в состав органических веществ могут входить и другие элементы, благодаря чему многообразие органических соединений значительно возрастает.

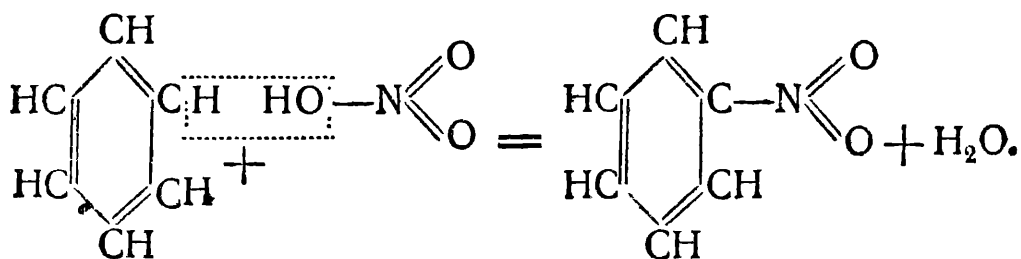
Большое значение имеет весьма обширная группа органических соединений, содержащих в своём составе азот. Из них мы здесь рассмотрим нитросоединения и амины.

1. Нитросоединения. Нитросоединения можно рассматривать как производные углеводородов, происходящие путём замещения атомов водорода группой $-\text{N} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{O} \end{array}$, называемой **нитрогруппой**.

Таковы, например, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$, $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$ и т. д. Первое из этих соединений называется — *нитробензол*, так как оно является производным бензола, происшедшим путём замещения в молекуле последнего одного атома водорода нитрогруппой; второе называется *нитрометан*, так как оно является производным метана; третье — *нитроэтан* как производное этана и т. д.

Нитросоединения можно получать действием азотной кислоты на углеводороды.

Особенно легко дают нитросоединения ароматические углеводороды; они вступают в реакцию с концентрированной азотной кислотой при обыкновенной температуре, образуя соответствующие нитропроизводные и воду. Например, при действии азотной кислоты на бензол происходит следующая реакция:



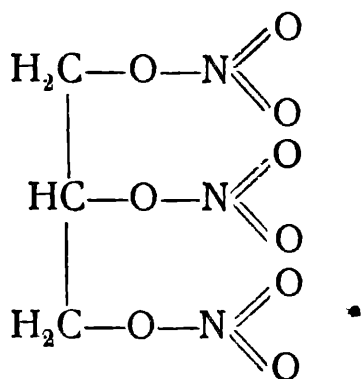
Сущность этой реакции состоит в следующем: один водородный атом бензола соединяется с гидроксильной группой азотной кислоты, образуя воду, а освободившаяся нитрогруппа при помощи своей свободной связи, находящейся у атома азота, соединяется со связью, освободившейся у атома углерода.

Таким образом в получившемся нитросоединении атом углерода бензольного кольца оказывается соединённым *непосредственно* с азотом нитрогруппы.

Подобное же строение имеют и нитросоединения, являющиеся производными углеводородов с открытой цепью. У них атом азота нитрогруппы также связан *непосредственно с атомом углерода*.

И эти нитросоединения могут быть получены при непосредственном действии азотной кислоты (разбавленной) на углеводороды, но реакция идёт продолжительнее и труднее. Есть и другие, более удобные способы получения этих нитросоединений, но мы их рассматривать не будем.

Теперь понятно, почему рассмотренные ранее „нитроглицерин“ и „нитроклетчатку“ нельзя считать за нитросоединения и что, следовательно, они носят неправильные названия. Хотя молекулы этих соединений и содержат группу NO_2 и притом даже с пятивалентным атомом азота, но эта группа соединена с углеродом не непосредственно, а *через атом кислорода*:



Такого рода соединения относятся к классу сложных эфиров.

При действии азотной кислоты на ароматический углеводород одна молекула его может вступить в реакцию не только с одной, но и с большим числом молекул кислоты. Таким путём могут получаться соединения, которые, в зависимости от количества содержащихся в них нитрогрупп, называются: одно-, дву- и т. д. нитропроизводными.

Как именно пойдёт реакция, — войдёт ли в углеводород одна или больше нитрогрупп, — зависит от условий, в которых реакция происходит (температура, концентрация кислоты, продолжительность действия), а также и от того, какой углеводород взят. Можно так подобрать эти условия, чтобы реакция шла преимущественно в сторону образования, например, дунитропроизводных. Переводя ароматические углеводороды в нитропроизводные, „нитруя“, можно их выделить из смеси с предельными углеводородами. Последние, как уже отмечено, нитруются азотной кислотой (разбавленной) лишь с трудом.

Нитрование ароматических углеводородов чаще всего производится *смесью азотной и серной кислот* (серная кислота лишь способствует реакции нитрования). Нитропроизводные ароматических углеводородов представляют собою нейтральные вещества. Одонитропроизводные — жидкости или твёрдые вещества, обладающие сильным запахом *горького миндаля*. Дву- и тринитропроизводные — твёрдые вещества. Три- и некоторые дунитропроизводные обладают *взрывчатыми свойствами*.

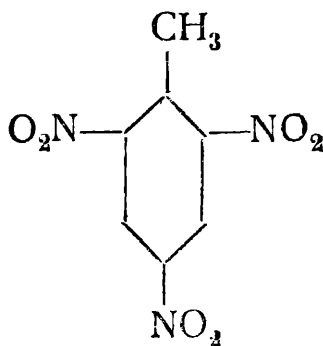
Значение ароматических нитросоединений очень велико. Многие из них применяются в качестве взрывчатых веществ, но большинство

является промежуточными продуктами для производства других веществ и, в частности, красителей.

Вообще, нитрование — один из способов перехода от ароматических углеводородов к различным другим классам ароматических соединений.

Нитробензол $C_6H_5NO_2$ — тяжёлая, желтоватая жидкость с запахом горького миндаля. Он готовится в больших количествах, так как идёт на производство анилина, являющегося, в свою очередь, исходным веществом для получения красителей, взрывчатых веществ и других веществ. Кроме того, нитробензол применяется в качестве пахучего вещества в производстве „миндального“ мыла.

Тринитротолуол. Действуя при определённых условиях смесью азотной и серной кислот на толуол, можно ввести в молекулу его одну, две или три нитрогруппы. Конечным продуктом этой реакции является *тринитротолуол* следующего строения:



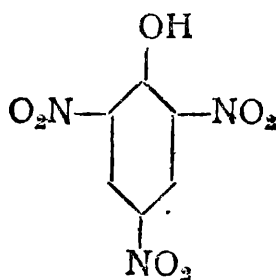
называемый также „тротил“ и „тол“. Тротил — твёрдое вещество жёлтого цвета, плавящееся при 82° . В настоящее время он является одним из наиболее важных бризантных (дробящих) взрывчатых веществ и применяется в значительном количестве для снаряжения артиллерийских снарядов, мин, подрывных шашек и ряда других боевых припасов.

Зажжённый тротил горит коптящим пламенем, не взрываясь, и вообще безопасен в обращении. Только при помощи детонатора он сильно взрывается.

Пикриновая кислота. Нитроваться могут не только ароматические углеводороды, но и их производные, например фенолы. Эти последние нитруются даже значительно легче, чем углеводороды. Присутствие в феноле гидроксильной группы, значительно ослабляет связь между углеродными атомами бензольного кольца и атомами водорода. Поэтому последние легче замещаются другими атомами или радикалами, например, бромом и нитрогруппой.

Уже при действии разбавленной азотной кислоты в молекулу фенола входит одна нитрогруппа; при действии же более концентрированной кислоты легко входят вторая и третья нитрогруппы.

Конечным продуктом нитрования фенола является тринитрофенол



иначе называемый *пикриновой кислотой*.

Хотя это соединение не содержит карбоксильной группы, но названием „кислота“ правильно отмечают его свойства.

В пикриновой кислоте водород гидроксильной группы легко замещается металлами. Образуются соли, называемые пикратами, например:



Как нам уже известно, свойствами кислоты обладает и фенол, но у пикриновой кислоты эти свойства выражены ещё яснее. Пикриновая кислота является довольно сильной кислотой. По силе она приближается к минеральным кислотам, фенол же — кислота слабая. Таким образом путём введения в молекулу фенола нитрогрупп, мы усиливаем его кислотные свойства.

Пикриновая кислота — твёрдое кристаллическое вещество, плавящееся при 122°. Долгое время она применялась только как *жёлтая краска* для шёлка и шерсти, но затем её стали применять, главным образом, как *бризантное взрывчатое вещество* для снаряжения артиллерийских снарядов. В настоящее время она применяется также в виде сплавов с другими ВВ для тех же целей.

В качестве взрывчатого вещества пикриновая кислота была предложена под названием *мелинит* ещё в 1886 г. французским химиком Т ю р п е н о м.

Некоторые *соли пикриновой кислоты*, особенно пикрат свинца, в противоположность самой пикриновой кислоте, взрываются не только при детонации, но и при ударе и трении.

Хлорпикрин. При действии белильной извести на пикриновую кислоту бензольное кольцо разрушается и получается вещество состава CCl_3NO_2 , известное под названием *хлорпикрин*. Судя по формуле, его можно рассматривать как хлороформ CHCl_3 , в котором атом водорода замещён нитрогруппой, или как нитрометан CH_3NO_2 , в котором три атома водорода замещены хлором. Хлорпикрин — бесцветная жидкость с острым пронизывающим запахом. Во время первой мировой войны он применялся в больших количествах в качестве *отравляющего и удушающего вещества*. В послевоенное время он нашёл себе применение для уничтожения вредителей зерна и муки. Им „окуривали“ перед наполнением зерном складские помещения, элеваторы, чтобы предупредить развитие вредителей (амбарный долгоносик, мучной клещ).

2. Амины. При изучении спиртов мы видели, что эти соединения можно рассматривать как производные воды: формула любого из них может быть выведена из формулы воды путём замены в ней одного атома водорода соответствующим углеводородным радикалом (стр. 62). Но не только это даёт право считать спирты производными воды. Важно то, что в своих реакциях спирты обнаруживают близкое сходство с реакциями воды. Точно так же обстоит дело и у некоторых других классов органических веществ. Для них, как и для класса спиртов, можно указать простейшие неорганические соединения, производными которых их можно считать. Такие вещества в своих химических реакциях во многом повторяют химические свойства того неорганического соединения, от которого они производятся. В этом нам особенно легко будет убедиться при изучении класса *аминов*, которые можно рассматривать как *продукты замещения атомов водорода аммиака* NH_3 углеводородными радикалами.

Так, *первичные* амины: CH_3NH_2 метиламин,

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ этиламин

являются продуктами замещения *одного* атома водорода аммиака.

Вторичные амины: $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ диметиламин,

$\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ метилэтиламин

являются продуктами замещения *двух* атомов водорода аммиака.

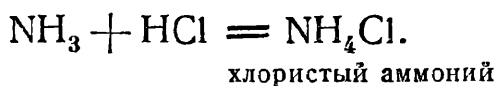
И *третичные* амины: $\text{CH}_3-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$ триметиламин,

$\text{CH}_3-\text{N} \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{cases}$ метилэтилпропиламин

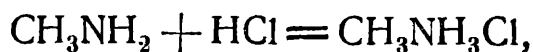
являются продуктами замещения всех *трёх* атомов водорода аммиака.

Простейшие амины представляют собою газы, очень сходные с аммиаком по запаху и растворимости в воде. Более сложные амины, содержащие в молекуле относительно большое число атомов углерода, представляют собою жидкости или твёрдые вещества. По химическим свойствам амины обнаруживают большое сходство с аммиаком.

Одним из характерных свойств аммиака, как известно, является его способность соединяться с кислотами, давая соли аммония, например:

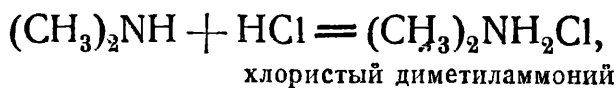


Таким же свойством обладают и амины: все они с кислотами дают соли, подобные солям аммония и носящие аналогичные названия. Например, при реакции метиламина с соляной кислотой:



получается соль, называемая — *хлористый метиламмоний*.

Подобно этому дают соли вторичные и третичные амины:

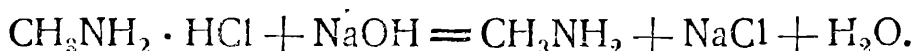


Часто формулы солей аминов изображают иначе, например, вместо формулы $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ пишут $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$. Отсюда становятся понятными и другие названия для этих солей — хлористоводородный метиламин, хлористоводородный диметиламин и т. д.

Подобно аммониевым солям, соли аминов представляют собою кристаллические растворимые в воде вещества. Но сходство между солями аммония и солями аминов проявляется не только в этом. Первые, как известно, при действии щёлочей выделяют аммиак:



Точно такое же превращение от действия щёлочей претерпевают и соли аминов:

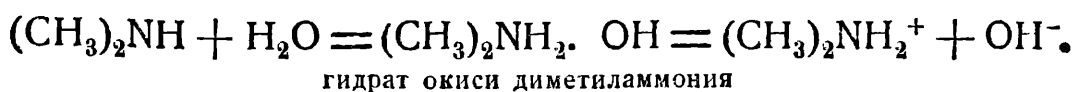


В результате вместо соли амина, „связанного“ амина, получается свободный амин.

Мы знаем, что водный раствор аммиака окрашивает лакмус в синий цвет. Объясняем мы это тем, что в растворе аммиака содержится основание — гидрат окиси аммония, образовавшийся вследствие соединения аммиака с водой, дающий в растворе ионы OH^- :



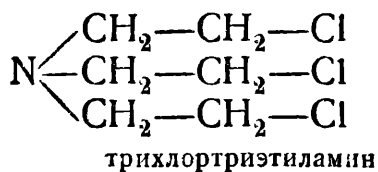
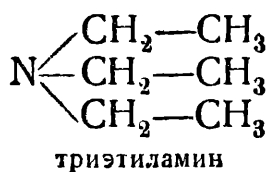
Подобным же свойством обладают и водные растворы аминов (с открытой цепью), — они также *окрашивают лакмус в синий цвет*. Водным раствором амина, как и раствором аммиака, можно нейтрализовать кислоту. Значит, и в растворе амина содержится основание — продукт соединения амина с водой, дающий ионы OH^- :



Итак, мы убедились, что органические вещества — амины — во многом сходны с тем неорганическим веществом — аммиаком, — производными которого мы их считаем. Амины, как и аммиак, имеют щелочные свойства. Их можно поэтому назвать **органическими основаниями**.

Рассмотренные нами амины относятся к аминам предельного ряда — соединениям, довольно часто встречающимся в природе. Например, в растениях (в частности, в боярышнике, лебеде) довольно широко распространён триметиламин $(\text{CH}_3)_3\text{N}$. Он содержится в значительных количествах также в селёдочном рассоле. Последний своим запахом и обязан присутствию триметиламина.

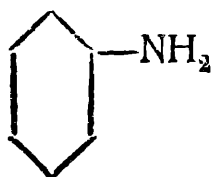
Производным триэтиламина является трихлортриэтиламин:



По строению молекул трихлортриэтиламин сходен с ипритом (стр. 69); поэтому он иногда называется „азотистым ипритом“. Подобно иприту трихлортриэтиламин является отравляющим веществом, действующим на кожу (вызывает нарывы). Кроме того, он вызывает и общее отравление организма.

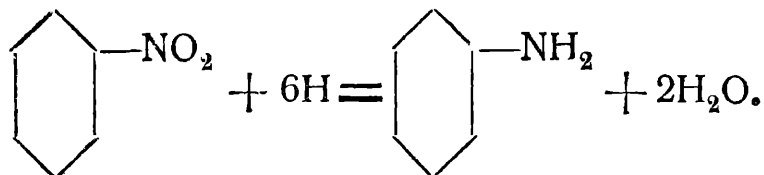
В обычных условиях трихлортриэтиламин представляет собой малолетучую жидкость (температура плавления $+4^\circ$), плохо растворимую в воде, но хорошо растворяющуюся в органических растворителях; он относится к стойким ОВ.

Примером ароматических аминов может служить первичный амин — *анилин* $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, или



Анилин имеет *большое производственное значение*.

В настоящее время для получения анилина, как и других первичных ароматических аминов, пользуются реакцией, открытой ещё в 1842 г. знаменитым русским химиком Н. Н. Зининым (1812 — 1880). Исходным веществом для получения аминов по этой реакции являются нитросоединения. При действии *водорода* в момент выделения они восстанавливаются — *нитрогруппа превращается в аминогруппу*. Таким путём из нитробензола и получают анилин:



На заводах реакция эта производится в котлах с мешалками, куда наливаются нитробензол, соляная кислота и вводятся железные стружки. При взаимодействии железа с кислотой образуется водород, который и идёт на восстановление нитробензола.

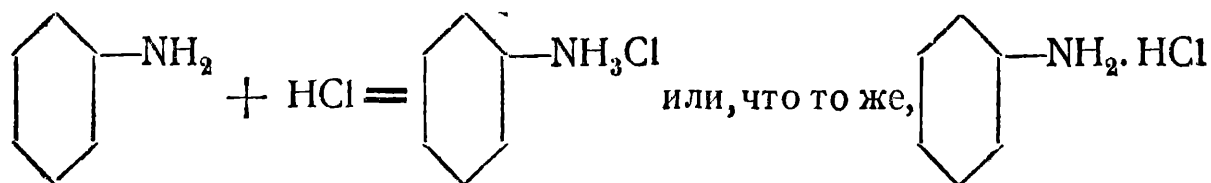


Николай Николаевич Зинин
1812—1880.

Путём восстановления нитробензола ежегодно получают десятки тысяч тонн анилина.

Анилин — бесцветная маслообразная жидкость с темп. кип. 183°,7. Он мало растворяется в воде. На воздухе он быстро бурет. Анилин очень ядовит.

Соединяясь с кислотами, анилин даёт соли. Так, с соляной кислотой он образует белый кристаллический хлористоводородный анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$. Реакция идёт согласно следующему равенству:



Хлористоводородный анилин хорошо растворим в воде. Если к раствору этой соли прибавить достаточное количество щёлочи, то анилин выделится в свободном виде. Вследствие малой растворимости в воде большая часть его при этом всплывает на поверхность раствора.

Из того, что анилин способен давать с кислотами соли, мы заключаем, что он является *основанием*. Однако основные свойства анилина выражены значительно *слабее*, чем у аммиака: растворы анилина, в отличие от растворов аммиака, не окрашивают лакмус в синий цвет. Следует отметить при этом, что предельные амины (например, метиламин CH_3NH_2 , этиламин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ и тому подобные) обладают *более*

сильными основными свойствами, чем аммиак, и что, с другой стороны, ароматический амин трифениламин $(C_6H_5)_3N$ вовсе лишён основных свойств — это *нейтральное* вещество.

Анилин легко *сульфируется и нитруется*. Эти его свойства широко используются в промышленности для приготовления веществ, идущих затем для производства красителей. Большое значение имеют, например,



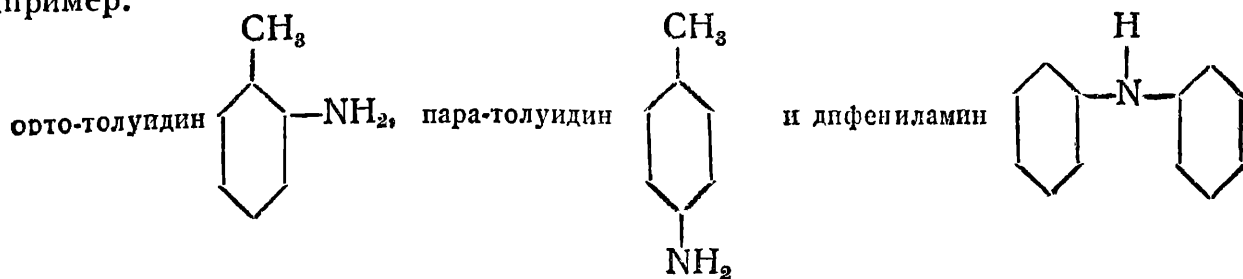
В то время как бензол является стойким по отношению к окислителям, анилин окисляется уже кислородом воздуха.

Если подействовать на анилин хлорной известью, то вследствие наступающего при этом окисления анилина появляется фиолетовое окрашивание. Пользуясь этим, можно обнаружить даже следы анилина. При окислении анилина двуххромокалиевой солью $K_2Cr_2O_7$ сначала получаются вещества зелёного цвета, при дальнейшем окислении всё больше и больше темнеющие, и, наконец, образуется чёрный краситель, так называемый „чёрный анилин“.

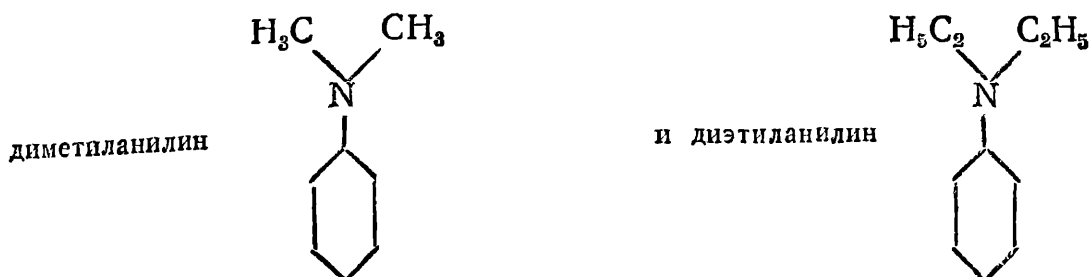
Чёрный анилин является очень прочным красителем для хлопчатобумажной ткани. При крашении чёрным анилином на ткань наносится анилиновая соль, и затем эта ткань пропускается через раствор двуххромокалиевой соли.

Анилин имеет *громадное значение в красочной промышленности*. В последние годы значение анилина возросло ещё в большей степени в связи с развитием военной промышленности, так как многие изготавливаемые из него вещества, необходимые для красочной промышленности, идут для производства ВВ (взрывчатых веществ), а также *лекарственных веществ*.

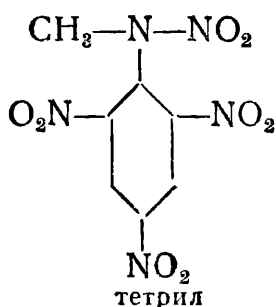
Немалую роль играют в промышленности и другие ароматические амины, например:



а также жирно-ароматические амины:



В результате нитрования диметиланилина образуется бризантное взрывчатое вещество большой силы — *тетрил*:



Пути, ведущие от этих аминов к тому или иному красителю, ВВ или лекарственному веществу, часто бывают весьма сложны. Здесь большая роль принадлежит знакомым нам реакциям сульфирования, нитрования, галогенирования.

3. Арсины. Арсинами называются производные мышьяковистого водорода AsH_3 , в котором атомы водорода заменены углеводородными радикалами. Примеры: CH_3AsH_2 — *метиларсин*; $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsH}$ — *дифениларсин*. Все арсины, как и сам мышьяковистый водород, очень ядовитые вещества. Некоторые производные арсинов применялись в первую мировую войну как ОВ, в частности так называемые хлорарсины.

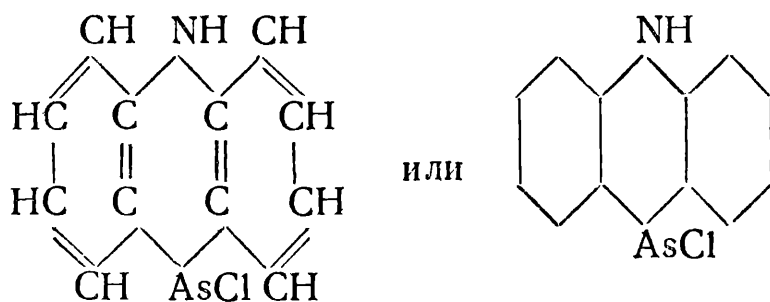
Примером последних может служить *дифенилхлорарсин* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$. Это твёрдое кристаллическое, малолетучее вещество. Применялся он в виде дыма. Дым получался или при разрыве снаряда, содержащего раствор дифенилхлорарсина в другом ОВ — фосгене, или путём сжигания дымной шашки. Дифенилхлорарсин вызывает сильное раздражение в носу и глотке, чиханье, кашель, рвоту. Современные противогазы, снабжённые противодымным фильтром, являются надёжной защитой от действия дифенилхлорарсина.

Другим примером хлорарсина может служить *льюизит, или хлорвинилдихлорарсин* $\text{ClCH}=\text{CH—AsCl}_2$.¹

Льюизит образуется при пропускании ацетилена C_2H_2 в безводный трёххлористый мышьяк AsCl_3 в присутствии катализатора — хлористого алюминия. При этом получается смесь арсинов, главной составной частью которой является хлорвинилдихлорарсин $\text{ClCH}=\text{CH—AsCl}_2$.

Технический льюизит представляет собой бурю маслянистую жидкость с неприятным запахом. Действие льюизита на организм сходно с действием иприта.

Из других отравляющих веществ, содержащих мышьяк, упомянем еще об *адамсите*:



¹ Радикал $\text{CH}_2=\text{CH—}$ (остаток этилена) — называется винилом, а радикал $\text{ClCH}=\text{CH—}$ — хлорвинилом. Название „льюизит“ дано по имени американского химика Льюиса (Lewis), предложившего это вещество в конце войны 1914—1918 гг. в качестве ОВ.

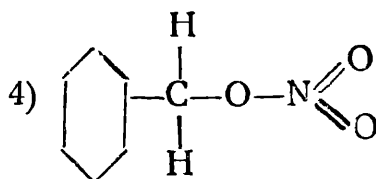
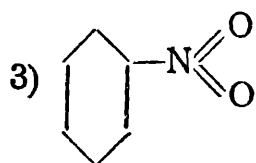
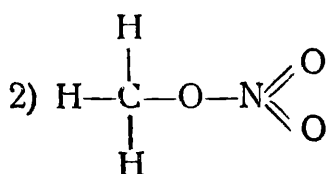
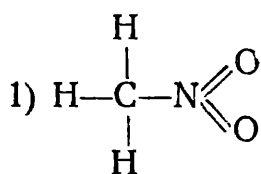
Рассматривая формулу строения адамсита, мы видим, что его молекула состоит из трёх как бы спаянных друг с другом колец. Крайние два кольца представляют собой бензольные ядра. Среднее же кольцо составлено из атомов углерода, азота и мышьяка. Соединения, в структуре которых имеются кольцеобразные группировки, составленные не только из атомов углерода, но и из атомов других элементов, называются *гетероциклическими* (от греческих слов гетерос — различный и цикл — кольцо).

Следовательно адамсит относится к гетероциклическим соединениям.

Адамсит представляет собою твёрдое вещество тёмнозелёного цвета, почти без запаха. Действие его на организм подобно действию дифенилхлорарсина.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ И ЗАДАЧИ.

1. Укажите, какие из веществ, структурные формулы которых изображены ниже, относятся к нитросоединениям и почему?



2. Напишите структурные формулы: 1) нитропропана, 2) орто-нитротолуола, 3) пара-нитротолуола, 4) пикриновой кислоты, 5) хлорпикрина.

3. При реакции восстановления из 146 кг нитробензола было получено 76 кг анилина. Какой это составит процент от того количества, которое должно было бы получиться по равенству реакции?

4. Напишите равенство реакции образования триброманилина.

5. Каково значение анилина в технике?

ХИИ. КРАСИТЕЛИ. ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЕЩЕСТВА.

В предыдущих главах мы рассмотрели некоторые из важнейших классов органических веществ и получили первое представление о связи между ними, о системе органической химии. На этом мы заканчиваем систематическое изложение материала с тем, чтобы в этой главе рассмотреть некоторые важные как в мирное, так и в военное время вещества, объединяя их не по определённым классам, а по их применениям.

1. Красители и крашение. Уже неоднократно упоминалось, что органический синтез даёт возможность получать разнообразнейшие красители. Следует отметить, что, в отличие от неорганических красок, красителями называются не все окрашенные органические соединения, а лишь такие вещества, которые способны „фиксироваться“ (закрепляться) на волокне сами или при помощи других веществ (протрав). При этом очень часто краситель имеет иной цвет, чем придаваемая

им ткани окраска. Кроме того, в зависимости от обработки ткани один и тот же краситель может окрашивать её в различные цвета.

Одно и то же вещество, являющееся красителем для волокна растительного происхождения, может совершенно не окрашивать шерсть или шёлк, и наоборот.

Ещё не так давно, меньше 100 лет назад, потребность в крашении удовлетворялась путём применения только *естественных красителей*, извлекаемых из веществ растительного или животного происхождения. Некоторые красители (индиго, добываемое из листьев растущего в Индии растения, пурпур — из морских улиток и др.) ценились очень высоко и были доступны лишь очень богатым людям. Положение изменилось с середины XIX в., когда развитие органической химии привело к открытию способов *искусственного приготовления красителей*. А это сделало крашение общедоступным и дешёвым.

Анилино-красочные заводы стали готовить в больших количествах высококачественные красители из сырья, считавшегося ранее отбросом — из каменноугольного дёгтя. Благодаря этому стало ненужным разведение больших плантаций растений, из которых ранее добывались красители. В настоящее время известно несколько тысяч различных синтетических красителей, которые разнообразием и яркостью тонов значительно превосходят природные краски.

Этот пример хорошо демонстрирует общий исторический путь развития химической технологии и науки: от применения веществ естественного происхождения, имеющих в природе в готовом виде, к синтезу этих веществ и подобных им из более простых и дешёвых материалов.

В зависимости от свойств красителей различают несколько видов крашения.

Если краситель фиксируется волокном непосредственно из раствора, то такое крашение называется *субстантивным*. Иногда при субстантивном крашении для лучшей фиксации красителя необходимо прибавлять либо кислоту, либо какую-нибудь соль (поваренную или сернонатриевую). „Краски“ для домашнего крашения материй, которые имеются в продаже, являются субстантивными красителями.

Но бывает, что краситель непосредственно волокном не фиксируется. В этих случаях, чтобы произвести крашение, необходимо сначала обработать ткань тем или иным веществом, „протравить“; после этого волокно приобретает способность окрашиваться данным красителем. Такой вид крашения называется *протравным* крашением. В качестве протрав применяют танин, соли алюминия, железа, хрома (в виде квасцов) и др.

В некоторых случаях в самом процессе крашения краситель должен подвергаться химическим воздействиям, например окислению, для того чтобы перейти в то конечное соединение, которое собственно и удерживается волокном. Так, при окраске тканей в синий цвет с помощью индиго, нерастворимого в воде, этот краситель превращается сначала, путём восстановления его, в бесцветное соединение, так называемое „белое индиго“, растворимое в воде, содержащей щёлочь. Ткань обрабатывается раствором белого индиго. На воздухе затем происходит окисление белого индиго, превращение его в синее индиго.

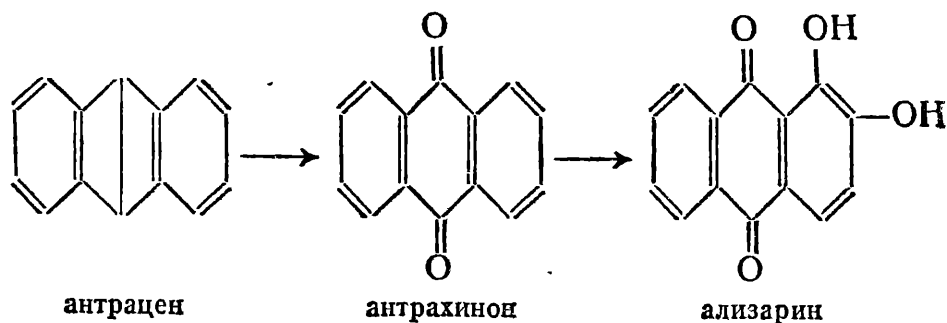
Такой вид крашения носит название *кубового* крашения. Кубовое крашение является частным случаем так называемого *крашения с проявлением*, когда ткань с нанесённым на неё веществом подвергается тем или иным химическим воздействиям для придания ей нужной окраски. В процессе протравливания и крашения, несомненно, играют роль коллоиды и явления адсорбции (Неорганическая химия, ч. 2, стр. 191), но сущность процесса фиксации красителя волокном во многих отношениях остаётся не вполне выясненной и до сих пор. Существует несколько теорий, каждая из которых более или менее удовлетворительно объясняет какие-либо отдельные стороны процесса или частные случаи. Но ни одна из них не является применимой ко всем случаям крашения.

Основным исходным сырьём для производства большинства красителей служат: бензол, толуол, нафталин и другие вещества, получаемые из каменноугольного дёгтя. Путем нитрования и последующего восстановления получают амины, в частности, важнейший для синтеза красителей полупродукт *анилин* $C_6H_5NH_2$. Большое значение имеет и фенол C_6H_5OH .

Далее мы переходим к изучению отдельных красителей. Мы сможем познакомиться только с немногими красителями различных типов.

2. Некоторые красители. Пикриновая кислота — тринитрофенол — соединение, с которым мы уже встречались. Окрашивает шерсть и шёлк в жёлтый цвет. Это первый искусственный краситель (1771 г.). Как краситель сама пикриновая кислота теперь почти не применяется, но служит промежуточным соединением при изготовлении других красителей.

Ализарин принадлежит к группе протравных красителей. С помощью ализарина и его производных достигается очень яркая и прочная окраска тканей. До середины XIX в. ализарин получался из корней однолетнего растения марены. Теперь ализарин получается из антрацена, содержащегося в каменноугольном дёгте:



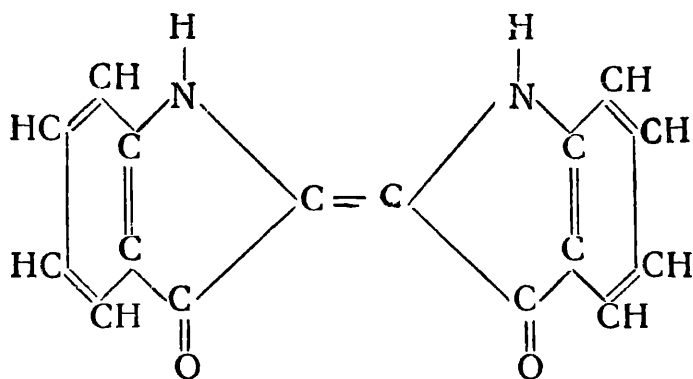
Цвет тканей, окрашенных ализарином, зависит от протравы. С солями алюминия получается красная окраска, с солями хрома — фиолетово-коричневая и с железными солями — фиолетово-чёрная. Синтез ализарина был первым синтезом естественного красителя (производится с 1871 г.).

Фуксин — красная краска „бордо“ принадлежит к производным *трифенилметана* $CH(C_6H_5)_3$ (трифенилметан можно рассматривать как метан CH_4 , у которого 3 атома водорода заменены фенильными группами C_6H_5). К этому же классу красителей относятся *малахитовая зелень* и *метилвиолет*, общеизвестная фиолетовая краска, применяемая, между прочим, для производства фиолетовых чернил; отметим, что к производным трифенилметана относится фенолфталеин, применяемый в качестве индикатора.

Индиго представляет собою прочный синий краситель, применяемый с глубокой древности и имеющий первостепенное значение и в наши дни. Получалось ранее из растения „индигофера“, произрастающего в тёплых странах, главным образом в Индии (Бенгалия) и на о. Ява. В результате 17-летних упорных исследований учёный Байер (Baeyer, 1835—1917) выяснил строение индиго и его синтезировал. *Искусственное индиго* стали вырабатывать на заводах в больших количествах. Оно по своим качествам не только не хуже, но лучше

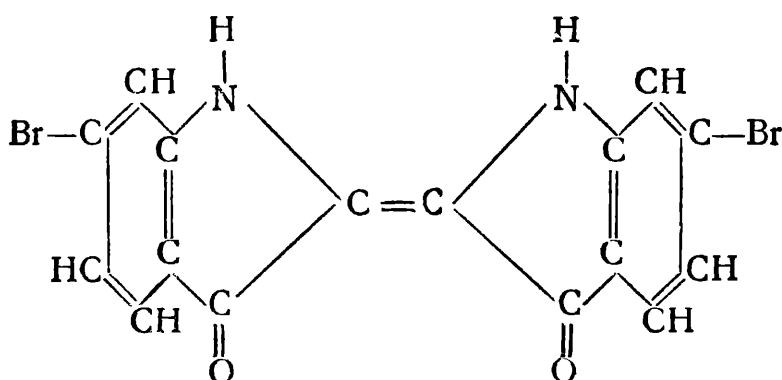
и дешевле содержащего посторонние примеси естественного индиго и потому совершенно вытеснило последнее.

Строение индиго выражается следующей формулой (формула приведена не для запоминания):



индиго

Интересно отметить, что строение другого красителя — *пурпура*, чрезвычайно дорог ценившегося в древности и служившего для окраски одежды царей и богатейших людей, мало отличается от строения индиго (формула приведена не для запоминания):



диброминдиго (пурпур)

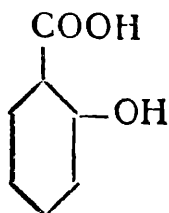
Пурпур получался из моллюска мурекса, встречающегося в Средиземном море. У моллюска в особом мешочке содержится одна капля белой жидкости. Смоченная ею ткань окрашивается в пурпуровый цвет. Для того чтобы произвести только анализ этой жидкости, понадобилось 12 000 моллюсков. Краситель этот не производится искусственно только потому, что даваемая им окраска, казавшаяся когда-то верхом красоты, значительно уступает окраскам, получаемым с помощью современных красителей.

В царской России производства красителей почти не существовало. Анилино-красочная промышленность была создана при советской власти и сейчас является одной из важнейших отраслей промышленности.

3. Лекарственные вещества. Природные лекарственные органические вещества обладают в большинстве случаев очень сложным строением. Тем не менее, удалось осуществить синтез многих лекарственных веществ, добывавшихся раньше исключительно из растений. Более того, синтезирован ряд новых веществ, неизвестных ранее и не менее сложных, чем многие естественные вещества.

Приведём несколько примеров органических лекарственных веществ.

Салициловая (орто-оксибензойная) кислота



— белое кристаллическое вещество. Оно употребляется в качестве дезинфицирующего средства. Натриевая соль и многие производные салициловой кисло-

ты — салол, аспирин и другие — широко применяются в медицине. Все эти лекарственные вещества получают синтетическим путём.

Важную группу лекарственных веществ составляют *алкалоиды*.

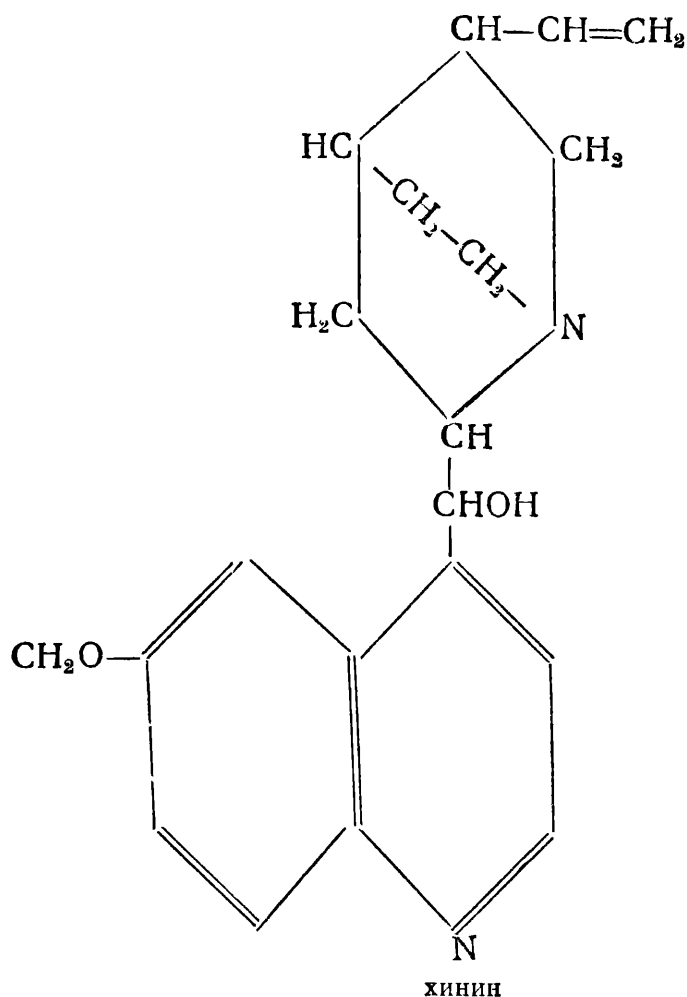
Так называются вещества, добываемые обычно из растений и обладающие характером оснований.

По своей химической структуре алкалоиды очень сложны. Они принадлежат к ряду гетероциклических соединений, причём в качестве элемента, участвующего в построении гетероциклических группировок, в молекулах алкалоидов является азот.

Многие алкалоиды представляют собой вещества, необыкновенно сильно действующие на живые организмы.

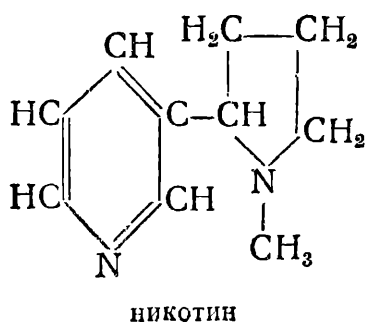
Таков, например, *хинин*, извлекаемый из коры южноамериканского тропического растения (хинного дерева). Его замечательное действие в качестве противомаларийного средства общеизвестно.

Формула строения хинина такова (приводится не для запоминания):



Содержащийся в табачных листьях алкалоид *никотин* является одним из сильнейших сердечных ядов. Курильщики постепенно отравляют себя: их организм ослабляется и быстро изнашивается.

Приводим формулу строения никотина (также не для запоминания):



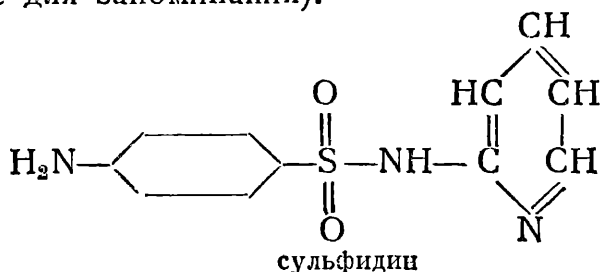
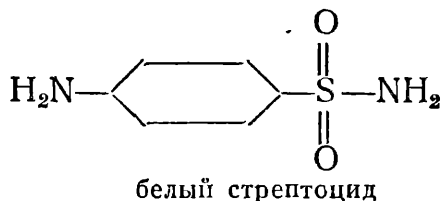
Большинство алкалоидов действует на организм в самых небольших количествах: *атропин* в ничтожных дозах вызывает сильное расширение зрачков глаз; *пилокарпин*, принятый в количестве одной сотой грамма, вызывает такое сильное выделение пота и слюны, что человек в течение часа теряет потом и слюною около двух килограммов.

Многие ядовитые алкалоиды, как стрихнин, атропин, кодеин, кофеин, кокаин и другие, в очень небольших дозах применяются как лекарственные средства. Несмотря на сложность строения алкалоидов значительное число из них удалось синтезировать.

За последние два десятилетия синтезирован ряд препаратов, заменяющих по своему действию важнейшие естественные лекарственные вещества. Так, например, получены препараты — плазмохин и акрихин, действие которых подобно действию хинина.

Не так давно, лет 35—40 назад, по Африке распространилась эпидемия ужасной болезни, называемой „сонной болезнью“, беспощадно истреблявшей целые области. Против этой болезни были бесполезны все имевшиеся тогда средства борьбы. После долгой исследовательской работы было синтезировано совершенно новое вещество, названное „германином“, очень сложное по своей структуре. Оно явилось исключительным по силе своего действия средством против сонной болезни. Болезнь была побеждена.

Последние годы ознаменовались новыми замечательными успехами органической химии в области синтеза лекарственных веществ: получены препараты, препятствующие развитию болезнетворных бактерий, вызывающих такие заболевания, как ангина, заражение крови, воспаление лёгких, воспаление мозга, дизентерия и другие болезни. К числу таких препаратов относятся *стрептоцид* и *сульфидин* (формулы приводятся не для запоминания):



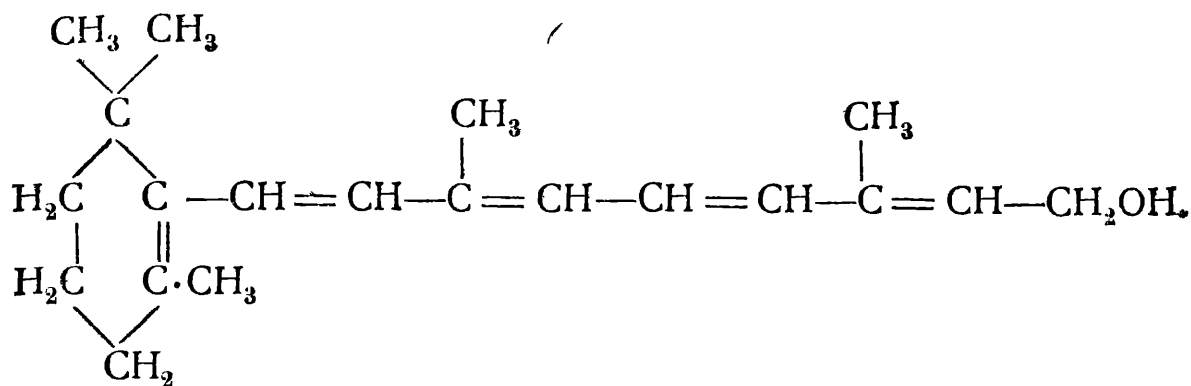
Стрептоцид и сульфидин играют большую роль также при лечении ран.

В этом разделе о лекарственных веществах мы кратко упомянем ещё о *витаминах*.

Об этих веществах стало известно лишь в 1912 г. До этого времени считалось общепризнанным, что потребность в пище человека и животного может быть удовлетворена белками, жирами, углеводами и некоторыми минеральными солями. Оказалось, однако, что животные, получающие только такой, искусственно приготовленный рацион, начинают болеть и через некоторое время погибают. Таким образом, для нормальной жизнедеятельности животного организма, помимо указанных органических соединений, необходимы ещё и другие, названные витаминами. Отсутствие в пище витамина С приводит к развитию болезни цынги, витамина А — к ослаблению защитных свойств эпителия и заболеванию глаз (ксерофтальмия); недостаток в витамине В приводит к тяжёлому заболеванию — полиневриту, а витамина D — рахиту и т. д. Если своевременно ввести в пищевой рацион необходимый витамин, то постепенно наступает выздоровление и признаки болезни исчезают. Таким образом, витамины являются необходимыми пищевыми веществами; вместе с тем они могут служить в качестве лекарственных веществ.

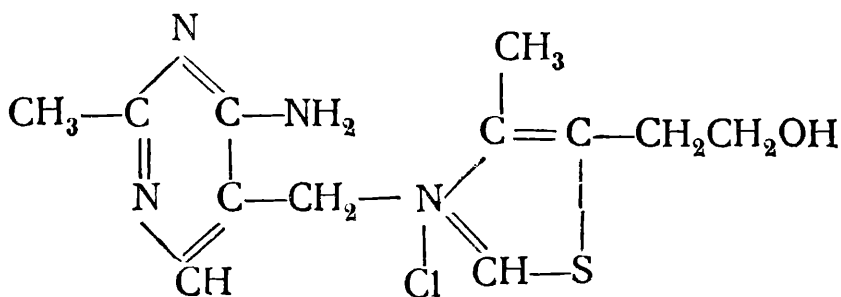
В настоящее время известно, что витамины являются определёнными органическими веществами, относящимися к разным классам

органических соединений. Так, витамин А представляет собою спирт строения (формула приводится не для запоминания):

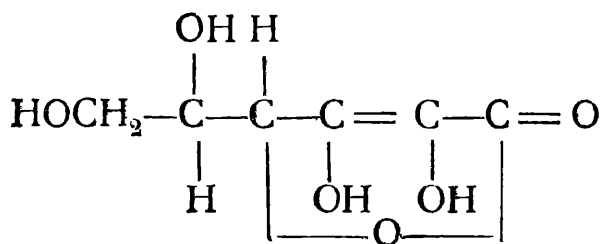


витамин А

Строение витаминов В₁ и С выражается следующими формулами (приводятся не для запоминания):



витамин В₁



витамин С

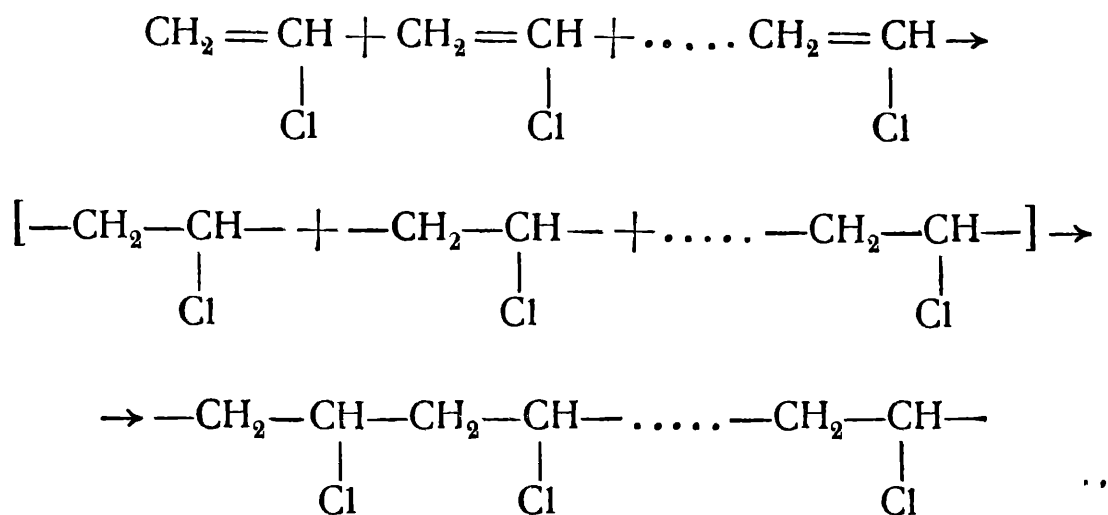
В настоящее время некоторые витамины (например, витамин С и В₁) готовят синтетическим путём в промышленном масштабе.

4. Синтетические высокомолекулярные вещества. Новой и чрезвычайно быстро развивающейся областью промышленности является производство синтетических высокомолекулярных соединений. Высокомолекулярными принято называть соединения, молекулярный вес которых превосходит 5000. Высокомолекулярные вещества широко распространены в животном и растительном мире. К ним относятся, например, клетчатка, каучук и др. Они синтезируются в клетках растений или животных из сравнительно простых молекул.

К числу *синтетических* высокомолекулярных соединений относятся разнообразные синтетические смолы, каучуки, синтетические волокна и т. п. В промышленном синтезе высокомолекулярных веществ также исходят из сравнительно простых молекул с небольшим молекулярным весом. При этом пользуются двумя типами реакций — полимеризацией и конденсацией.

Напомним, что (стр. 50) полимеризацией называется процесс соединения нескольких одинаковых молекул в одну молекулу полимера.

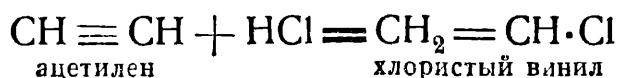
Например, природный каучук является полимером изопрена (стр. 35). Полимеризоваться могут лишь такие молекулы, которые имеют двойную или тройную связь, так как этот процесс происходит за счёт раскрытия этих связей. Примером может служить полимеризация хлористого винила $\text{CH}_2=\text{CHCl}$. Хлористый винил представляет собою газ. На свету он быстро превращается в густую вязкую массу, имеющую ту же простейшую формулу $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, что и хлористый винил, но несравненно больший молекулярный вес. Процесс полимеризации хлористого винила можно представить себе следующим образом:



В зависимости от условий полимеризации получаются цепи различной длины.

Продукт полимеризации хлористого винила называется винилитовой смолой. Это бесцветная масса, которую можно окрашивать в различные цвета. Эту массу можно формовать, выдавливать из неё стержни, трубки, листы и т. п.

Винилитовая смола используется как изоляция электрических проводников, для приготовления искусственной кожи, ремней и т. п. Получается хлористый винил присоединением хлористого водорода к ацетилену (в присутствии солей меди):



Полимеризацией изобутилена $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{C} = \text{CH}_2 \\ \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ при очень низких

температурах (порядка -80°) в присутствии катализаторов (трёхфтористый бор BF_3 или трёххлористый алюминий AlCl_3) получают плотную белоснежную (или прозрачную — в зависимости от условий) эластичную массу, очень сходную с резиной. Эта масса называется опанол и применяется как заменитель резины во многих изделиях.

Процесс полимеризации лежит также в основе получения синтетических каучуков. Как было сказано, у нас С. К. получают полимеризацией бутадиена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Полимеризацией метилового эфира ненасыщенной метаакриловой кислоты получают так называемое органическое стекло (прозрачная

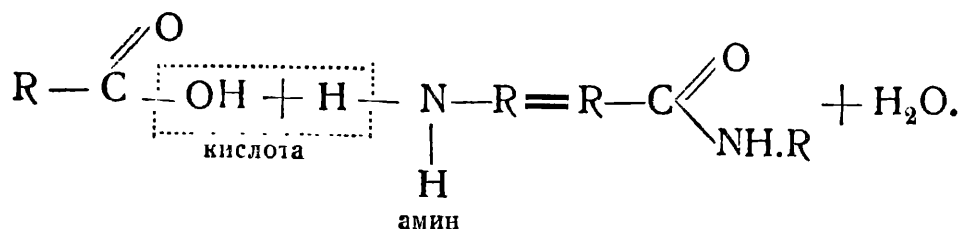
броня для самолётов и танков). Приводим формулы метаакриловой кислоты и её эфира:



Для того чтобы молекулы могли соединяться, необходимо, чтобы у них возникли свободные связи. Как мы видели выше, в случае полимеризации свободные связи образуются за счёт „раскрытия“ кратных связей ненасыщенных соединений. Наряду с этим свободные связи могут образоваться и в результате отщепления атомов или атомных групп от реагирующих молекул.

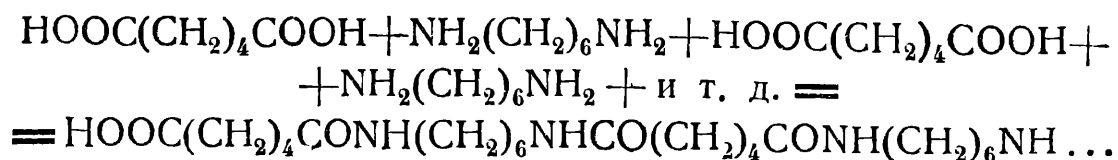
Процесс соединения нескольких молекул в одну молекулу, сопровождающийся отщеплением атомов или атомных групп, называется *конденсацией*. Так, превращение глюкозы в крахмал или клетчатку сопровождается отщеплением воды (т. е. водорода и гидроксила) от молекул глюкозы. Ниже мы приводим примеры использования реакции конденсации для получения синтетических высокомолекулярных соединений.

При нагревании кислоты с первичным амином происходит реакция, выражающаяся следующим равенством:



От молекулы кислоты отщепляется гидроксил, а от молекулы амина — водород, которые образуют воду, а остаток кислоты соединяется с остатком амина.

Эта реакция конденсации лежит в основе получения высококачественного синтетического волокна „найлона“. Для его получения нагревают амин с длинной цепью углеродных атомов, содержащий две аминогруппы, например, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ с двухосновной кислотой, например, $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Реакцию можно изобразить следующей схемой:



Таким образом конденсируется очень большое число молекул. В результате получается высокоплавленный порошок. В размягчённом состоянии его продавливают через отверстия и вытягивают в нити. При вытягивании длинные молекулы располагаются в параллельные ряды. Полученные нити по своей прочности превосходят природный шёлк.

Они не набухают в воде, не подвергаются гниению и не поедаются молью. Найдон может служить примером настоящего синтетического волокна. В основе обычного искусственного шёлка (вискозного) лежит природный материал — клетчатка. Исходными материалами для синтеза найлона служат нефтяные продукты, или продукты сухой перегонки каменного угля, вода и воздух.

Найдон с успехом заменяет шёлк. Толстые нити найлона заменяют щетину. Из них делают щётки, малярные кисти и т.п. Вообще, найдон завоевывает всё более и более широкие области применения.

Упомянутые ранее бакелиты и карболиты (стр. 75) — пластмассы, находящие самое широкое применение для изготовления изоляторов, многих деталей автомобиля, самолёта и других машин, предметов домашнего обихода и т.п., также получаютсЯ путём реакции конденсации (формалина с фенолом).

Таким образом, в области получения искусственных высокомолекулярных соединений химик-органик не идёт по пути простого копирования природных объектов, а создаёт новые материалы, упрощающие и облегчающие жизнь и труд человека.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ И ЗАДАЧИ.

1. Какие вещества могут быть названы красителями?
2. Что такое субстантивное, протравное и кубовое крашение?
3. Напишите структурную формулу трифенилметана.

XIV. БЕЛКИ.

Изучение соединений углерода мы закончим знакомством с весьма сложными веществами — белками. Роль белков в жизнедеятельности животных и растений должна быть уже известна из курса биологии. Всякий организм — от амёбы до человека, от микроскопической водоросли до мощного дуба — содержит белки.

Белки входят в состав протоплазмы всех живых клеток. Там, где нет белков, нет и жизни.

Белковые вещества образуют кожу животных, а также шерсть, волосы, перья, рога, копыта, ногти. Шёлк, вырабатываемый шелковичными червями, также является белковым веществом.

Из курса биологии должна быть также известна роль белков в питании человека и животных. Питание пищей, лишённой белков, неминуемо ведёт к смерти.

Ясно, какой большой теоретический и практический интерес представляет изучение белков — выяснение их природы, условий образования, возможности синтеза и т.д.

1. Состав белков. Для того чтобы изучить химическую природу какого-либо вещества, нужно иметь его в химически чистом виде. Получение же химически чистых белковых веществ принадлежит к одной из труднейших задач.

Удаётся выделить отдельные белковые вещества, например, из куриного яйца — *альбумин*, из молока — *казеин*, из крови — *гемоглобин* и т.д. Но вполне очистить эти природные вещества от примесей

и убедиться в том, имеем ли мы дело с одним белковым веществом или же со смесью различных белков, до сих пор не удалось.

Анализ показывает, что в состав всех белков входят: углерод, водород, кислород и азот. В состав некоторых белков, кроме того, входят сера и фосфор. Трудность очистки и анализа белков приводит к тому, что часто при анализе одного и того же белкового вещества разные исследователи получают различные цифры.

В среднем, белки содержат:

углерода	50—55%	азота	15—18%
водорода	6,5—7%	серы	0—2%
кислорода	21—24%		

Ещё труднее определить молекулярный вес белка. Без этих же данных невозможно установить его молекулярную формулу. Но уже данных анализа достаточно, чтобы сказать, что эта формула должна быть чрезвычайно сложной. В самом деле, обратимся хотя бы к приведённым результатам анализа белков. Мы видим, что меньше всего в белках содержится серы. Предположим, что в белке содержится 1% серы и что в молекуле белка содержится всего один атом серы. Рассчитаем, какой должен быть в таком случае молекулярный вес такого белка. Атомный вес серы равен 32. Значит, 32 составляют только 1% от веса всей молекулы. Следовательно, молекулярный вес такого белка не может быть меньше, чем $32 \cdot 100 = 3200$.

По современным исследованиям молекулярный вес белков лежит между 35 000 и 210 000, а у некоторых белков достигает величины в несколько миллионов.

Величиной молекул обусловлено чрезвычайно важное свойство белковых веществ — их способность давать коллоидные растворы.

2. Применение белков в промышленности. Многие белки, главным образом животные, находят широкое применение в качестве сырья в промышленности.

Шерсть, шёлк и волос уже с древнейших времён находили применение в ткацкой промышленности. Весьма широкое применение получили также рог и черепаха для производства мелких изделий: гребней, пуговиц и т. п.

Очень большое народнохозяйственное значение имеет переработка шкур животных на кожу.

Шкура, снятая с тела животного, во влажном воздухе легко загнивает, а при высыхании делается жёсткой, роговидной и хрупкой; поэтому она в таком необработанном виде непригодна к употреблению. Посредством специальной обработки, так называемого *дубления*, белкам кожи придаётся устойчивость, способность не поддаваться гниению и не разбухать в воде. Основным процессом, происходящим при дублении, является переход белков кожи под влиянием дубителей в нерастворимое состояние.

Белки находят применение также в качестве клеящих веществ. Обычный столярный клей готовится кипячением с водой обрезков кожи, а также костей. Совершенно прозрачный, бесцветный или желтоватый клей, приготовляемый из хрящей, костей, носит название *желатины*. Желатина применяется в производстве клеевых составов,

в качестве аппретуры, в производстве пластических масс, для придания лоска бумаге и т. п. Помимо этого она находит применение в кондитерской промышленности, например, при приготовлении сиропов, к которым она прибавляется для предотвращения кристаллизации сахара при остывании сиропа. Желатина применяется в фотографической промышленности: бромистый натрий и азотносеребряная соль смешиваются с коллоидным раствором желатины; образующееся при реакции обмена бромистое серебро получается в виде тонкой суспензии. Жидкость наносится на стеклянные пластинки, которые высушиваются в темноте. Желатина применяется также и в фармацевтической промышленности, например, для придания устойчивости коллоидному раствору серебра в воде — колларголу.

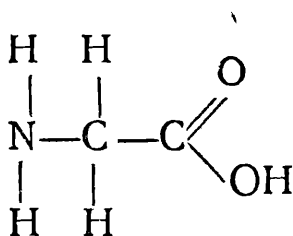
Весьма широкое применение имеет также белковое вещество — казеин, — находящийся в количестве 2 — 4,5% в молоке млекопитающих. Он идёт для изготовления галалита — роговидной пластической массы, употребляемой как суррогат рога, кости, черепахи и др., для выделки пуговиц, гребней, ручек для дверей, мундштуков, шахмат и т. п. Казеин применяется также для склеивания отдельных слоёв дерева в фанерном производстве, в качестве аппретуры, для приготовления замазок („казеиновые замазки“ для стекла, фарфора и др.), в бумажном деле и т. д.

3. Строение белков. Несмотря на все трудности исследования, всё же удалось подойти к выяснению строения белков и даже приступить к синтезу простейших из них.

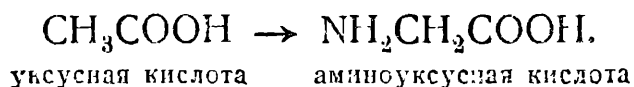
Некоторые представления о строении белков можно получить прежде всего на основании изучения *продуктов их распада*. При нагревании с водой, а ещё лучше — с кислотами или щелочами, или при действии некоторых ферментов белки распадаются на менее сложные вещества. Этот распад напоминает превращение сложных полисахаридов (например крахмала) в менее сложные моносахариды. В обоих случаях мы имеем дело с процессом *гидролиза*, т. е. с расщеплением сложных молекул с присоединением воды. При гидролизе вначале из белков образуются пептоны, имеющие ещё белковый характер; при дальнейшем же гидролизе пептоны превращаются во всё менее и менее сложные вещества. Окончательным продуктом гидролиза белков являются *аминокислоты*.

Аминокислотами называют соединения, молекулы которых содержат как аминогруппы — NH₂, так и карбоксильные группы — COOH.

Примером аминокислоты может служить аминокислотная кислота:



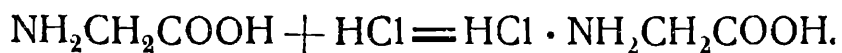
Формулу этой кислоты легко вывести из формулы уксусной кислоты путём замещения атома водорода в метильной группе группой — NH₂:



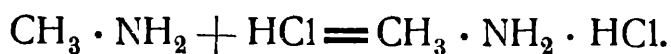
Присутствие аминогруппы и карбоксильной группы определяет двойственный характер аминокислот — они обладают как основными, так и кислотными свойствами. Как и все кислоты, они, например, реагируют со спиртами с образованием сложных эфиров и воды:



В то же время, подобно аминам, аминокислоты проявляют и основные свойства. Так, взаимодействуя с кислотами, они образуют соли:



Эта реакция подобна реакции метиламина с хлористым водородом:



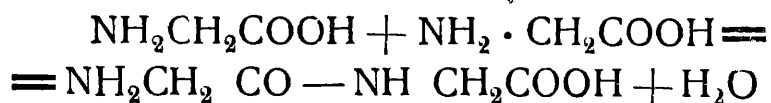
Аминокислоты как соединения, обладающие одновременно и основными и кислотными свойствами, должны быть причислены к *амфотерным соединениям*. Отметим, что и белки также обнаруживают амфотерные свойства.

Из продуктов гидролиза белков было выделено и изучено свыше 30 различных аминокислот, имеющих более сложный состав, чем упомянутая аминокислота.

Аминокислоты являются как бы осколками белковых молекул.

Успехи органической химии приблизили нас к разрешению вопроса о синтезе белка. Особенно много было сделано в этой области учёным Эмилем Фишером (Emil Fischer, 1852 — 1919) и его учениками.

Было установлено, что из нескольких молекул аминокислот может быть получена более сложная молекула, заключающая в себе несколько остатков аминокислот. Например:



Эта реакция обратна гидролизу, она протекает с выделением воды.

Подобным же образом могут быть получены и более сложные молекулы, состоящие из трёх, четырёх и большего числа аминокислотных радикалов.

Подобные соединения были названы Фишером *полипептидами*.

В молекуле наиболее сложного из полученных таким путём полипептидов было связано 19 аминокислот; молекулярный вес такого полипептида равен 1326.

Такие синтетические полипептиды весьма сходны с простейшими белками — пептонами. И те и другие дают сходные реакции окрашивания на белки, образуют коллоидные растворы, одинаково ведут себя при гидролизе в присутствии кислот, щелочей, энзимов.

Конечно, синтезированные Фишером полипептиды — это далеко ещё не те сложные белки, которые мы встречаем в организме.

В молекуле природного белка может быть связано очень большое число аминокислотных остатков. Так, например, по современным данным молекулу яичного альбумина образуют 228 аминокислотных остатков, а молекулу гемоглобина — 576. Кроме того, многие учёные

считают, что в молекуле белка аминокислотные остатки могут быть связаны не только в виде длинной цепочки, но и в виде замкнутых систем — циклов.

Успехи химии вселяют в нас уверенность в том, что удастся осуществить синтез и этих сложнейших природных веществ.

Когда химикам удастся синтезировать вещества, тождественные природным белкам, то помимо громадного практического значения, какое может иметь это достижение, будет найдено звено, связывающее неорганическую природу с миром живых организмов, будет осуществлён переход от химии к биологии. Будет осуществлена мысль, высказанная в своё время Фридрихом Энгельсом: „...химия может познать химическую природу важнейших тел только в таких веществах, которые возникают из процесса жизни; главной её задачей всё больше и больше становится искусственное приготовление этих веществ. Она представляет переход к науке организмов, но диалектический переход только тогда возможно будет установить, когда химия совершит этот действительный переход или будет на пути к нему“.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ И ЗАДАЧИ.

1. Какие вещества образуются в результате полного гидролиза белков?
2. Какими свойствами кислот обладают аминокислоты? Приведите примеры.
3. Чем объяснить амфотерные свойства аминокислот?
4. Что такое полипептиды? Каково значение синтеза полипептидов?

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ.

1. Молекулярные формулы (к главе II).

Опыт 1. Определение молекулярного веса газа. Для нахождения молекулярного веса газа сначала определяется его плотность по водороду (стр. 6). Найденное число умножается на 2 (стр. 10).

Практически плотность газа по водороду определяют таким образом: находят вес 1 л данного газа при нормальных условиях и делят найденное число на вес 1 л водорода, при нормальных условиях равный 0,08987 г.

Для нахождения веса 1 л газа при нормальных условиях нет необходимости взвешивать точно 1 л при 0° и 760 мм давления. Взвешивают любой объём газа при комнатной температуре и при том давлении, которое показывает в данный момент барометр, и затем путём расчёта находят объём данного количества газа при нормальных условиях.

Для опыта берётся обыкновенная колба на 600—700 мл, плотно закрытая пробкой (рис. 25). Взвешивать нужно на более или менее точных весах (химико-технических).

Порядок работы следующий: 1) взвешивание колбы с воздухом, 2) наполнение колбы газом, 3) взвешивание колбы с газом, 4) измерение объёма колбы, 5) расчёт веса пустой колбы, 6) расчёт веса газа, 7) расчёт плотности газа, 8) расчёт молекулярного веса.

Взвесьте на точных весах колбу, закрытую пробкой. Выньте пробку и опустите до дна колбы трубку, соединённую с прибором для получения газа (например, углекислого), как показано на рис. 25 и пропускайте некоторое время газ в колбу.

Когда можно будет думать, что весь воздух газом вытеснен, медленно выньте трубку, не прекращая тока газа (иначе в колбу войдёт объём воздуха, равный объёму трубки), и сейчас же закройте колбу пробкой.

Взвесьте колбу с газом и запишите вес. После этого опять пропускайте в колбу некоторое время газ и снова взвесьте.

Если при втором взвешивании вес окажется прежний, значит колба была нацело наполнена газом. Если нет, — снова пропускайте газ и взвешивайте, пока не достигнете постоянного веса.

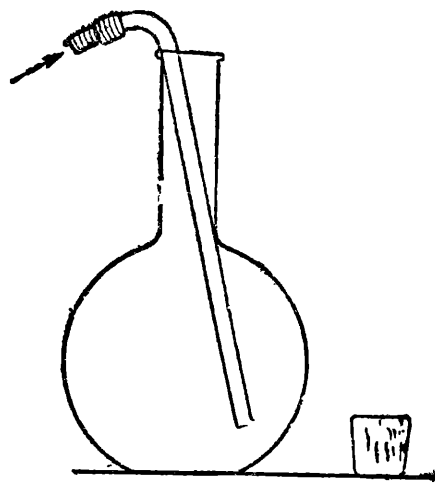


Рис. 25. Наполнение колбы газом.

Запишите давление по барометру и температуру комнаты.

Чтобы узнать объём и вес газа, нужно определить объём колбы и вес колбы без воздуха.

Для определения объёма колбы наполните её доверху водой и затем вылейте воду в измерительный цилиндр. Можно также взвесить наполненную водой колбу: вес воды в граммах равен объёму в миллилитрах.

Для определения веса пустой колбы рассчитайте вес воздуха, находившегося в колбе во время её первого взвешивания, исходя из веса 1 *мл* воздуха, равного при нормальных условиях 0,0012935 г, и из объёма колбы.

Здесь можно поступить двояко: либо рассчитать вес 1 *мл* воздуха при том давлении и температуре, при которых взвешивалась колба, и умножить найденную величину на объём колбы в миллилитрах, либо рассчитать, какой объём в миллилитрах занял бы воздух, заключавшийся в колбе, при нормальных условиях, и умножить на найденную величину вышеприведённый вес 1 *мл* воздуха при нормальных условиях.

Воспользуйтесь последним способом расчёта, производя вычисления как в нижеследующем примере.

Пусть объём колбы был найден равным 760 *мл*, температура во время взвешивания колбы была 18° и давление 745 *мм*. Тогда объём воздуха в колбе при нормальных условиях находим таким образом:

$$V_0 = \frac{V \cdot P}{(1 + 0,00366 t) \cdot 760} = \frac{760 \cdot 745}{(1 + 0,00366 \cdot 18) \cdot 760} = 690 \text{ (мл)}.$$

Умножая 690 на 0,0012935, находим вес воздуха в колбе.

Вычитая вычисленный таким образом вес воздуха из найденного при первом взвешивании веса колбы с воздухом, найдите вес пустой колбы.

Вычитая из найденного веса колбы с газом вес пустой колбы, найдите вес газа.

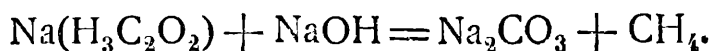
Объём газа при нормальных условиях будет, очевидно, тот же, что и объём воздуха (в нашем примере 690 *мл*). Разделив вес газа на его объём в миллилитрах (в нашем примере на 690), находим вес 1 *мл* газа и, умножив на 1000, находим вес 1 *л* газа при нормальных условиях.

Разделив полученное число на вес 1 *л* водорода при нормальных условиях, т. е. на 0,08987, вы найдёте плотность данного газа по водороду.

Помножив полученное число на 2 ($M = 2D$), найдите молекулярный вес газа.

2. Углеводороды (к главам III—VI).

Опыт 2. Получение метана. Метан вы будете получать нагреванием смеси *уксуснонатриевой соли* $\text{Na}(\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_2)$ и *натронной извести* (смесь едкого натра с известью):



Соберите прибор по рис. 26. В пробирку *a* поместите полученную от преподавателя смесь плавленной уксусонатриевой соли и натронной извести и нагрейте. После того как можно будет думать, что воздух из прибора вытеснен, поместите над концом газоотводной трубки цилиндр или широкую пробирку *б*, наполненную водой.

Когда пробирка *б* наполнится метаном, снимите её с газоотводной трубки. Затем, закрыв отверстие

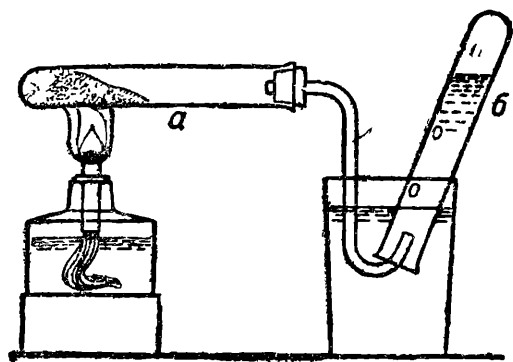


Рис. 26.

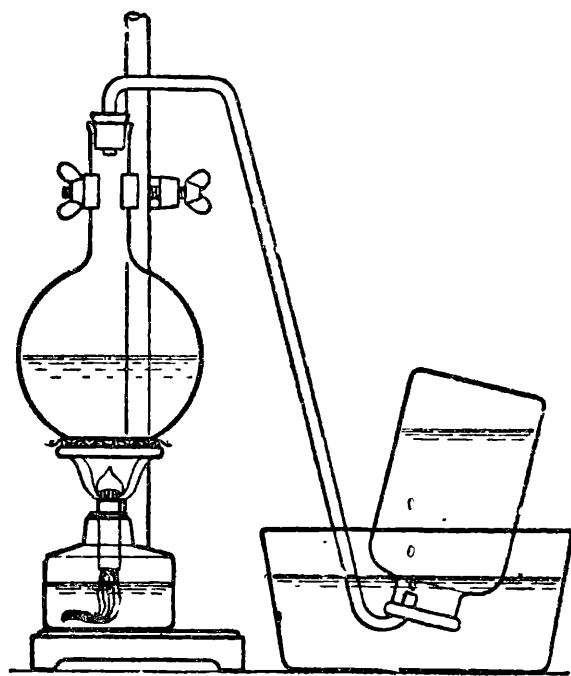
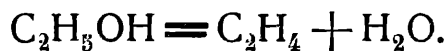


Рис. 27.

пальцем, выньте пробирку из воды и зажгите метан. Обратите внимание на цвет пламени и на отсутствие копоти при горении метана. Напишите равенство реакции горения метана.

Опыт 3. Получение этилена. Этилен C_2H_4 можно получить нагреванием *этилового спирта* C_2H_5OH с *серной кислотой*:



В небольшую колбочку прибора, как на рис. 27, всыпьте немного мелкого сухого *песку*¹ и прилейте 20—30 мл заранее приготовленной смеси этилового спирта и концентрированной серной кислоты (1 объём спирта на 3 объёма кислоты) и осторожно нагрейте.

Выждав некоторое время, необходимое для вытеснения воздуха из прибора, соберите выделяющийся газ в цилиндр или небольшую банку. Зажгите газ и вливайте в сосуд воду, которая будет вытеснять газ (рис. 28). Сравните пламя этилена с пламенем метана (опыт 2).

Опыт 4. Взаимодействие этилена с бромом. Получите от преподавателя склянку, наполненную *этиленом* (рис. 29).

Опустите конец газоотводной трубки в пробирку с небольшим количеством *бромной воды* и, впуская в склянку воду из воронки, пропускайте этилен через бромную воду. Обра-

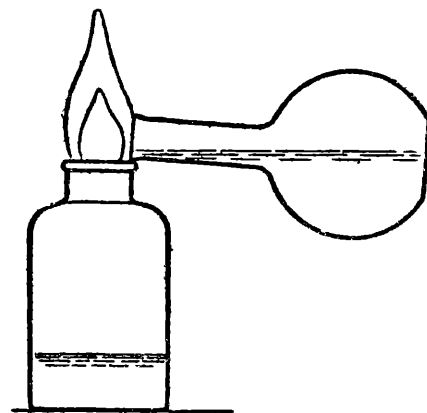


Рис. 28.

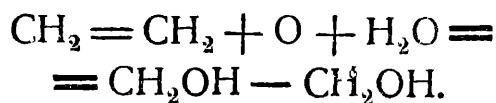
¹ Песок — кварц служит катализатором.

тите внимание на обесцвечивание бромной воды, происходящее вследствие того, что бром присоединяется к этилену, образуя бесцветное соединение.

Напишите равенство, выражающее взаимодействие брома с этиленом.

Повторите опыт с метаном, получая его в пробирке (опыт 2), и убедитесь, что в данном случае никакой реакции не происходит.

Опыт 5. Взаимодействие этилена с окислителем. Пропустите этилен через слабый раствор марганцовокалиевой соли, к которому прибавлено немного соды. Розоватый цвет исчезает, и появляется бурое окрашивание от двуокиси марганца. Этилен окисляется за счёт кислорода марганцовокалиевой соли:



Повторите опыт с метаном.

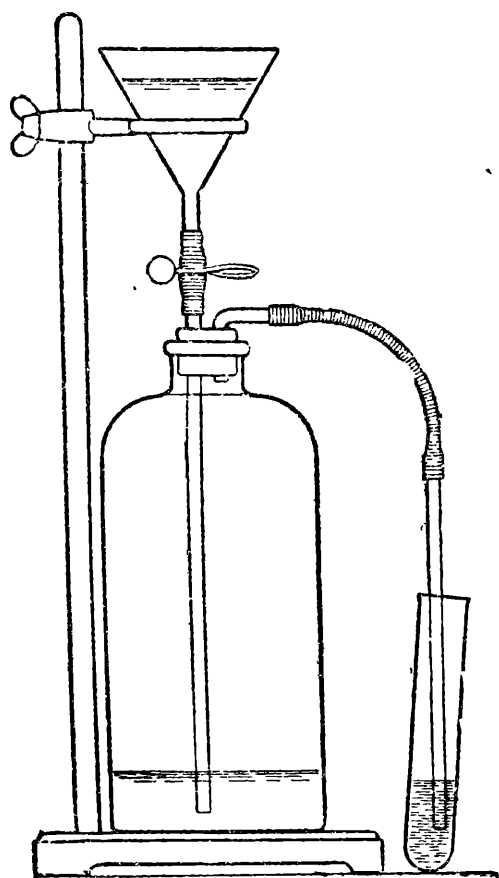


Рис. 29.

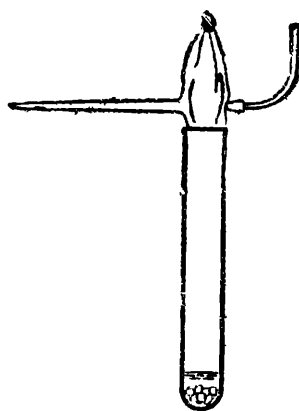


Рис. 30.

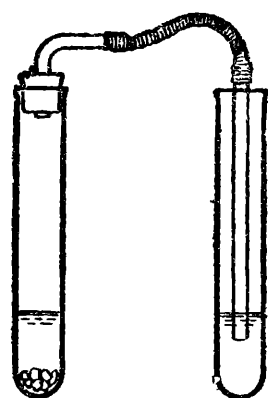


Рис. 31.

Опыт 6. Получение и горение ацетилена. Поместите в пробирку несколько кусочков карбида кальция и прилейте немного воды. Выделяющийся из пробирки ацетилен (он ядовит, и вдыхать его не следует) подожгите. Он горит коптящим пламенем. Вдувайте в пламя ацетилена воздух при помощи паяльной трубки (рис. 30). Пламя начинает ярко светить белым светом.

Опыт 7. Свойства ацетилена. Возьмите в пробирку кусочек карбида кальция, прилейте воды и заткните пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите в пробирку с раствором марганцовокалиевой соли (рис. 31).

Наполните ацетиленом по способу вытеснения воды небольшой цилиндр, прибавьте немного бромной воды и энергично взболтайте. Объясните результаты опытов.

Опыт 8. Разгонка нефти. К небольшой круглодонной колбочке с отводной трубкой (колба Вюрца) на 50—75 мл присоедините на пробке (или на каучуке на стык) длинную трубку — холодильник, как на рис. 32. Конец трубки вставьте в колбу или пробирку, помещен-

ную в чашку с холодной водой или льдом. Колбочку поместите в железную чашку с небольшим количеством сухого песка и укрепите в зажиме штатива.

Налейте в колбочку Вюрца *нефти*¹ до половины, прибавьте щепотку *песку* (чтобы жидкость лучше кипела, без толчков), закройте колбу пробкой. Если есть термометр на 300—350°, то вставьте в пробку термометр так, чтобы его шарик находился на уровне отводной трубки.

Нагрейте нефть на горелке, электрической плитке или примусе до кипения и, когда в приёмнике соберётся около $\frac{1}{2}$ мл жидкости,

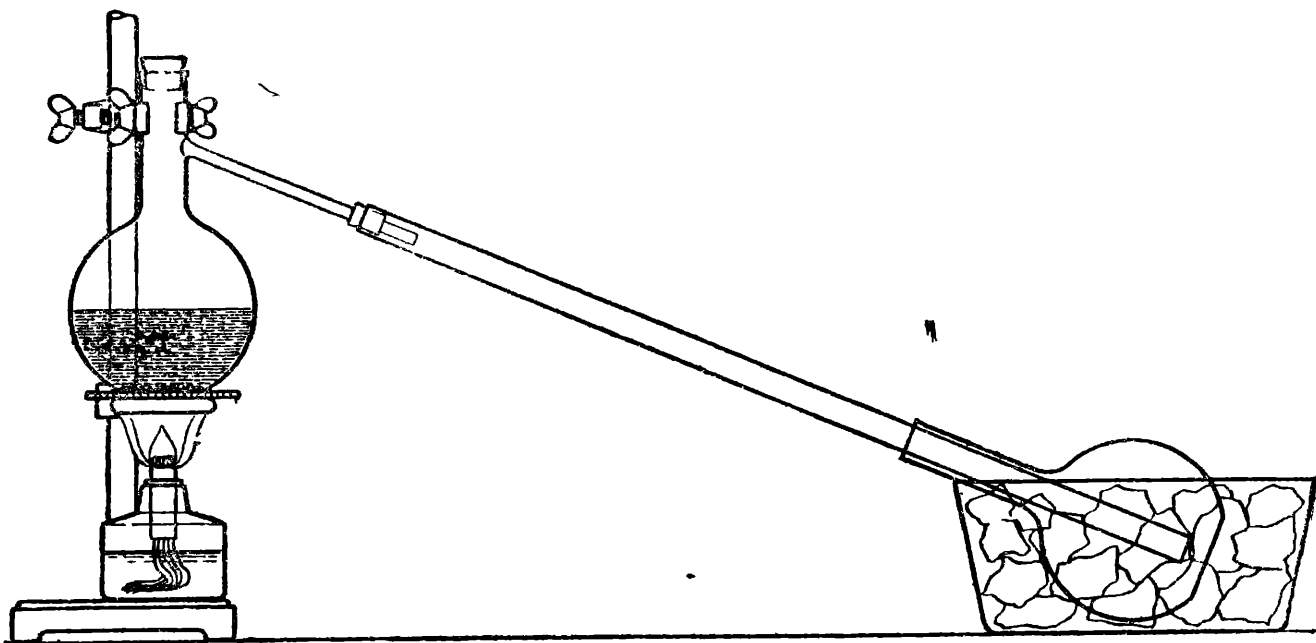


Рис. 32.

перемените приёмник и соберите ещё несколько миллилитров дистиллята.

Капните по несколько капель той и другой жидкости на куски фильтровальной бумаги и наблюдайте их испарение. Первая фракция (бензин) испаряется гораздо быстрее второй. За неимением железной чашки можно нагревать колбочку на сетке. На случай, если бы колбочка с нефтью лопнула, имейте наготове ведро с песком, чтобы засыпать пламя.

Опыт 9. Свойства бензола. Встряхивайте в пробирках по 1 мл бензола с равными объёмами: 1) воды, 2) спирта, 3) эфира. В чём растворяется бензол? Больше или меньше единицы его удельный вес? Смочите конец узкой полоски фильтровальной бумаги бензолом и подожгите. Сравните пламя бензола с пламенем метана, этилена, ацетилена. Взболтайте в пробирке бензол с *бромной водой*. Отметьте, что при этих условиях бензол растворяет бром, но с ним не реагирует.

Опыт 10. Взаимодействие брома с бензолом в присутствии железа. В присутствии железа бензол довольно легко реагирует с бромом. Какая реакция при этом происходит?

Присоединяется ли бром к бензолу (как в случае этилена), или водород бензола замещается бромом (как у метана)?

¹ Нефть предварительно должна быть отделена от воды.

Ответ на этот вопрос вы должны получить из следующего опыта, который можно производить только в *вытяжном шкафу* и в *присутствии преподавателя*.

Соберите прибор, как на рис. 33, с длинной изогнутой газоотводной трубкой. Пробирку *а* (пошире) укрепите в зажиме штатива. стакан пока отставьте, налейте в него воды и поставьте нагреваться отдельно.

Попросите преподавателя налить в пробирку *а* немного (около 1 мл) *брома*. Бром — очень опасная жидкость, и с нею нужно обращаться крайне осторожно.

Прилейте к бромю около 3 мл *бензола*, прибавьте несколько кусочков *железной проволоки* и тотчас же вставьте пробку с трубкой. Под конец трубки подведите пробирку *б* с водой, *не* погружая, однако, конца трубки в воду. Подождите некоторое время. Если реакция не начнется, то подогрейте пробирку со смесью, подставив под неё стакан с горячей водой, как на рисунке.

Чтобы довести реакцию до конца, нагревайте пробирку со смесью в кипящей воде.

Когда выделение белого „дымка“ из конца газоотводной трубки прекратится, закончите опыт.

Чтобы определить, что представляет собою тот белый „дымок“, который выделяется из газоотводной трубки, исследуйте жидкость в пробирке *б*. Испытайте жидкость с помощью *лакмусовой бумажки*. Отлейте часть жидкости в чистую пробирку и прибавьте немного раствора азотносеребряной соли.

Выпадение желтоватого осадка AgBr показывает, что жидкость в пробирке *б* содержит *бромистоводородную кислоту*.

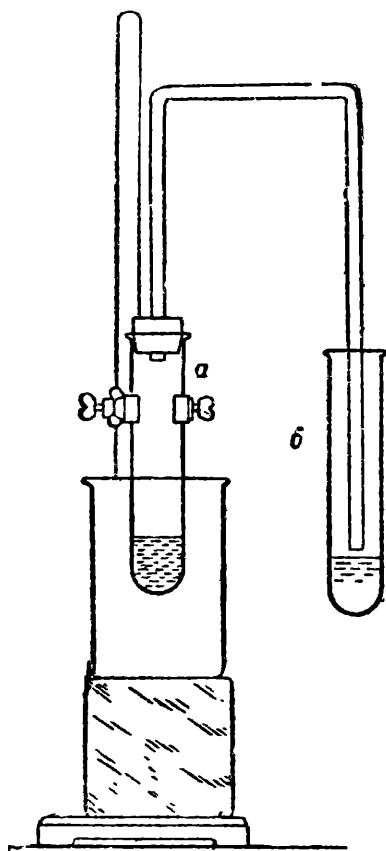


Рис. 33.

Зная, что на каждую граммоллекулу взятого бензола выделяется граммоллекула бромистого водорода, напишите равенство реакции брома с бензолом. Жидкость из пробирки *а* вылейте в стаканчик с холодной водой. На дне соберётся тяжёлая жидкость, окрашенная примесью брома в тёмный цвет — это бромбензол.

Опыт 11. Свойства нафталина. Ознакомьтесь с запахом нафталина, испытайте, растворяется ли нафталин в воде, бензоле, эфире, спирте. Зажгите щепотку нафталина на куске жести (вытяжной шкаф!). Каким пламенем горит нафталин?

Над фарфоровой чашкой с небольшим количеством нафталина закрепите (вверх концом) воронку так, чтобы она почти касалась краёв чашки. Нагревайте чашку на асбестовой сетке маленьким пламенем. Наблюдайте возгонку (сублимацию) нафталина.

3. Спирты (к главе VII).

Опыт 12. Получение и отгонка спирта. Для опыта, за несколько дней до урока, должна быть заготовлена колба с раствором 70 г глюкозы в 500 мл воды. К раствору прибавляется около 5 г обыкно-

венных сухих дрожжей, разболтанных в небольшом количестве воды. Колба затыкается пробкой с газоотводной трубкой, конец которой погружается в стакан с известковой водой, чтобы обнаружить выделение углекислого газа при реакции. Колба ставится в тёплое место. Газоотводная трубка должна быть всё время погружена в воду.

Через 4—6 суток в колбе образуется достаточное количество спирта.

Отлейте немного мутной жидкости из колбы в такой же приборчик, как тот, который применялся для перегонки нефти (рис. 32), но без железной чашки. Под конец трубки холодильника вместо колбы подставьте чашку с сухим поташом K_2CO_3 . Поташ отнимает от перегоняющегося спирта воду, образуя раствор; спирт же в растворе поташа нерастворим и остаётся на поверхности.

После того как в чашку отгонится несколько капель жидкости, убедитесь в том, что у вас в чашке спирт, — по запаху и по тому, что при поджигании он загорается характерным голубоватым пламенем.

Опыт 13. Спирт как растворитель. Налейте в пробирку 5 мл абсолютного спирта и растворите в нём, слегка подогревая на водяной бане, небольшое количество шеллака (раствор шеллака в спирте применяется как

политура). После охлаждения прибавляйте при встряхивании к раствору по каплям воду. Объясните наблюдаемое явление.

Опыт 14. Открытие воды в продажном спирте. Налейте в пробирку 1—2 мл винного спирта и прибавьте к нему щепотку свежепрокалённого медного купороса. Безводная серномедная соль, присоединяя воду, синее. Напишите равенство реакции.

Опыт 15. Получение этилата натрия. Получите от преподавателя пробирку с 1—2 мл абсолютного этилового спирта.¹ Бросьте в спирт маленький, с горошину, кусочек свежееотрезанного натрия, с поверхности которого удалён фильтровальной бумагой керосин,¹ в котором натрий хранится. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Испытайте чистоту выделяющегося водорода (собрав его в пробирку, рис. 34). Зажгите водород у конца газоотводной трубки (рис. 35). Когда весь натрий прореагирует, возьмите каплю раствора на стёклышко и дайте спирту испариться. Остаётся этилат натрия, быстро изменяющийся на воздухе. Прибавьте каплю красного лакмуса. Напишите равенства реакций.

Опыт 16. Взаимодействие этилового спирта с бромистым водородом. Налейте в пробирку (около $\frac{1}{3}$) заранее приготовленной преподавателем смеси этилового спирта с серной кислотой.²



Рис. 34.

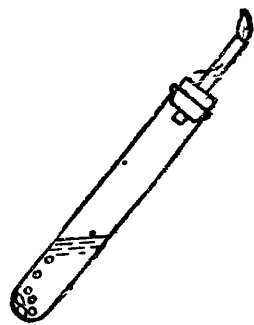


Рис. 35.

¹ „Абсолютным“ называется спирт без примесей. Чтобы освободить спирт от воды, его кипятят с негашёной известью и затем отгоняют.

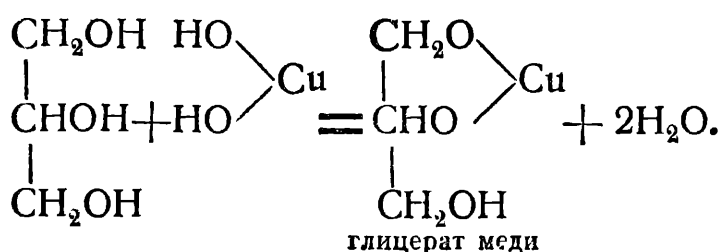
² На 110 мл спирта (ректификата) берут 75 мл воды и 110 мл концентрированной серной кислоты.

Прибавьте к этой смеси 1—2 г растёртого в порошок бромистого калия (или натрия). Серная кислота реагирует с бромистым калием с образованием бромистого водорода (напишите равенство реакции). Закройте пробирку с газоотводной трубкой, конец которой погрузите в другую пробирку (приёмник), наполненную водой с плавающими в ней кусочками льда. Сильное охлаждение необходимо, так как продукт реакции — бромистый этил — очень летуч (темп. кипения 38°,4).

Осторожно нагревайте смесь на слабом пламени. Бромистый этил собирается в пробирку (приёмник) в виде капель тяжёлой жидкости. Собрав несколько капель бромистого этила, сначала отнимите приёмник, чтобы холодную жидкость не всосало в прибор, и лишь затем прекратите нагревание.

Опыт 17. Свойства многоатомных спиртов. Получите свежеосаждённый гидрат окиси меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Для этого к небольшому количеству раствора едкого натра в пробирке прибавьте 3—4 капли раствора медного купороса.

Прилейте глицерина и взбалтывайте до растворения осадка.
Равенство реакции:



Опыт 18. Растворимость фенола в воде. Около 0,5 г (на-глаз) фенола смешайте (следить, чтобы фенол не попал на руки!) в пробирке с небольшим количеством воды и взболтайте. К полученной мутной жидкости прибавляйте воду при взбалтывании до тех пор, пока не получится прозрачный раствор (при 15° в 100 г воды растворяется всего около 6 г фенола).

Опыт 19. Образование фенолята натрия. Взболтайте с небольшим количеством воды (4—5 мл) около 1 г фенола. К жидкости прибавляйте по каплям раствор едкого натра, пока не получится прозрачный раствор (образование растворимого в воде фенолята натрия).

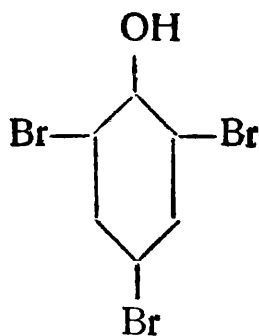
К полученному раствору прилейте соляной кислоты. Жидкость мутится, вследствие выделения при реакции фенола.

Напишите равенства реакций.

Можно ли получить фенолят натрия, действуя на фенол раствором соды? Прделайте соответствующий опыт. Выделяется ли CO_2 ?

Опыт 20. Реакция фенола с хлорным железом. Налейте в пробирку немного 1% раствора фенола. Прибавьте к раствору несколько капель раствора хлорного железа FeCl_3 . Наблюдается характерное фиолетовое окрашивание, образуются сложные соли железа.

Опыт 21. Взаимодействие фенола с бромом. Чистую пробирку ополосните раствором фенола и затем налейте в неё бромной воды. Появляется белая муть — трибромфенол:



Следите, чтобы трибромфенол не попал на кожу или на платье.

Опыт 22. Получение и свойства простого эфира. а) Возьмите в пробирку около 5 мл 95° этилового спирта и затем осторожно при встряхивании прибавьте равный объём концентрированной серной кислоты. Пробирку поместите в песчаную баню так, чтобы нижняя часть её была погружена в песок. Нагревайте затем на маленьком пламени и, как только начнётся образование газа, потушите горелку.

Познакомьтесь с запахом эфира (остерегайтесь, чтобы брызги жидкости не попали на лицо) и затем подожгите его пары у отверстия пробирки.

б) Исследуйте растворимость эфира, имеющегося в лаборатории, в воде. Налейте в пробирку до $\frac{1}{3}$ воды, прибавьте несколько капель эфира и взболтайте. Получается однородная жидкость — весь эфир растворился. После этого прибавьте 2—3 мл эфира и снова взболтайте. В пробирке ясно видны два слоя. Если прибавить немного раствора роданового железа $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, граница между слоями выступает резко (растворимость эфира в воде при комнатной температуре — около 8%). При работе с эфиром в комнате не должно быть огня.

в) Исследуйте растворимость воды в эфире. К нескольким (4—5) мл эфира прибавьте несколько капель воды и энергично взболтайте. Докажите, что вода растворилась в эфире, прибавив щепотку прокалённого медного купороса.

г) Кусочек пропитанной жиром бумаги поместите в сухую пробирку и, прибавив немного эфира, хорошенько встряхните. Вылейте эфир на часовое стекло и дайте ему испариться. Что осталось на стекле?

4. Альдегиды, кетоны, кислоты (к главам VIII и IX).

Опыт 23. Образование альдегидов при окислении спиртов. Налейте в пробирку 0,5—1 мл метилового спирта и опустите в неё раскалённую медную сетку, свёрнутую в цилиндр. Ощущается характерный запах. Это запах формальдегида, образовавшегося вследствие окисления спирта.

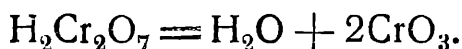
Напишите равенство реакции.

Опыт 24. Окисление этилового спирта с помощью хромовой смеси. К 1 мл этилового спирта прибавьте смесь 2 мл 5% раствора двуххромовокалиевой соли $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с 2 мл серной кислоты (1:5). Смесь подогрейте. Ощущается запах уксусного альдегида, и раствор делается зелёным. Окисление происходит вследствие следующих реакций.

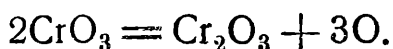
1. При действии серной кислоты на двуххромовокалиевую соль образуются двуххромовая кислота $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и сернокалиевая соль:



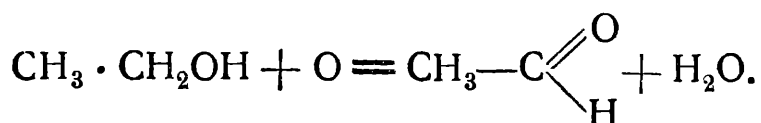
2. Двуххромовая кислота распадается на воду и хромовый ангидрид:



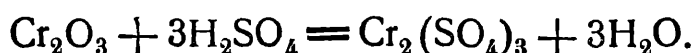
3. Хромовый ангидрид, теряя часть кислорода, превращается в окись хрома:



4. Кислород в момент выделения окисляет спирт:



5. Окись хрома Cr_2O_3 , являясь основным окислом, даёт с серной кислотой сернохромовую соль:



Изменение цвета раствора объясняется образованием соли $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

Опыт 25. Окисление альдегидов. Реакция серебряного зеркала. В совершенно чистую пробирку (прокипятите в ней раствор едкого натра и хорошо промойте) налейте 2—3 мл аммиачного раствора окиси серебра. Этот раствор можно получить, осадив окись серебра из раствора азотносеребряной соли AgNO_3 (5%) раствором щёлочи и добавляя по каплям аммиак до растворения образовавшегося вначале осадка окиси. К раствору прибавьте 1—2 мл формалина, спуская его постепенно по стенкам пробирки. Нагрейте пробирку с содержимым на водяной бане (в стакане с водой) до образования серебряного зеркала.

Объяснение реакции дано на стр. 74.

Оставшийся аммиачный раствор окиси серебра разбавьте водой и вылейте. Хранить этот раствор нельзя, так как из него при стоянии выделяется очень опасное гремучее серебро.

Опыт 26. Восстановление гидрата окиси меди формальдегидом. Осадите в пробирке гидрат окиси меди, прилив к раствору едкого натра 2—3 капли раствора медного купороса. Прибавьте немного формалина и прокипятите. Выпадает жёлтый осадок, переходящий затем в красный. Красный осадок — закись меди Cu_2O (объяснение реакции на стр. 75).

Вместо того чтобы употреблять свежесажённый гидрат окиси меди, эту же реакцию можно провести с так называемой жидкостью Фелинга. Последняя представляет собою раствор гидрата окиси меди в смеси растворов едкой щёлочи и двойной калиевонатриевой соли винной кислоты (образуется сложное соединение). В пробирку с жидкостью Фелинга прибавьте немного формалина и подогрейте. Выпадает красный осадок закиси меди.

Опыт 27. Окисление бензойного альдегида. Две капли бензойного альдегида оставьте в продолжение часа на часовом стекле на воздухе. Происходит окисление — образуется кристаллическая бензойная кислота.

Опыт 28. Получение уксусной кислоты окислением этилового спирта. При достаточно энергичном окислении можно из первичных спиртов получить соответствующие кислоты. Например:



В качестве окислителя воспользуйтесь хромовой смесью. Составьте прибор, изображённый на рис. 36.

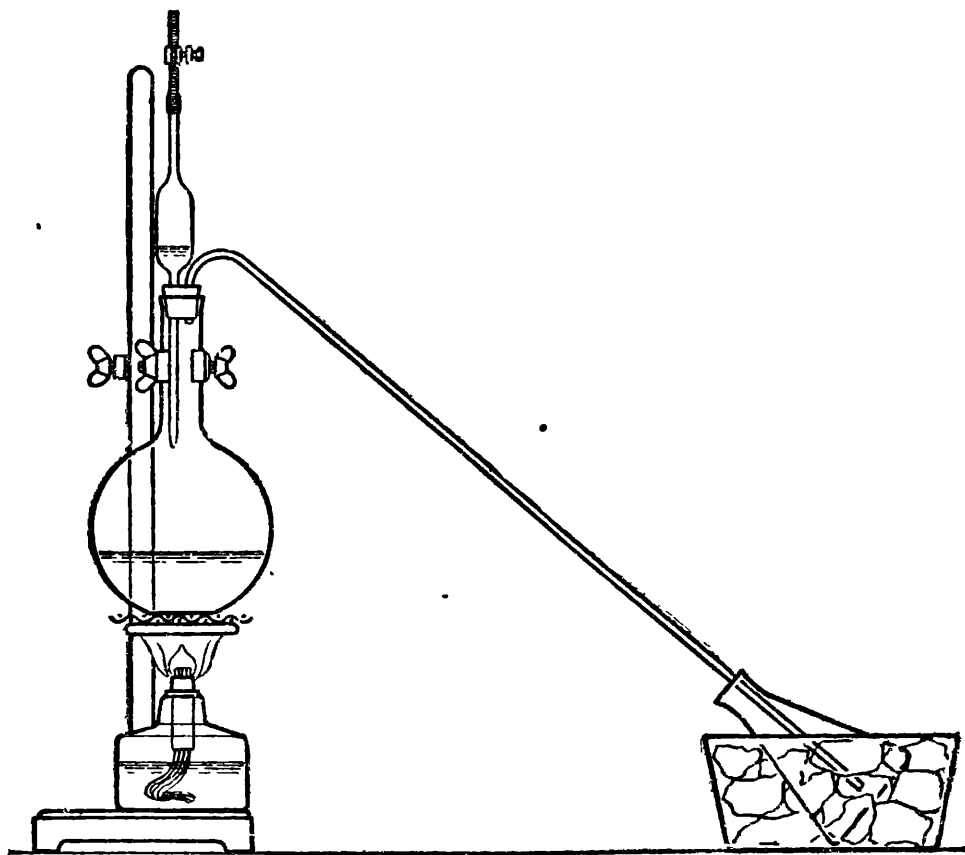


Рис. 36.

В колбу на 100—200 мл поместите 10 г мелко истолчённой двухромовокалиевой соли $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и прилейте 20 мл концентрированной серной кислоты.

В пипетку наберите 20 мл разбавленного водой спирта (1 объём спирта на 4 объёма воды). Вставьте пробку в колбу и, ослабляя зажим на пипетке, прибавляйте спирт медленно, по каплям, к хромовой смеси. Когда весь спирт будет прилит, нагревайте колбу, собирая дистиллят в приёмник, охлаждаемый снегом или льдом.

Чтобы убедиться, что образовалась кислота, испытайте дистиллят лакмусом. Дистиллят сохраните для следующих опытов.

Опыт 29. Свойства уксусной кислоты и её солей. Для опыта воспользуйтесь кислотой, полученной при опыте 28.

а). Раствор *уксусной кислоты* нейтрализуйте *содой* Na_2CO_3 и прилейте раствор *хлорного железа* FeCl_3 . Получается уксусножелезная соль; она подвергается гидролизу с образованием гидрата окиси железа и основных уксусножелезных солей. При нагревании они выпадают в виде бурого осадка.

б) К 1 г измельчённой *уксуснонатриевой соли* прилейте 2—3 мл *концентрированной серной кислоты*. Смесь нагрейте. Выделяющуюся уксусную кислоту можно обнаружить по запаху.

Опыт 30. Определение молекулярного веса уксусной кислоты. Молекулярный вес уксусной кислоты можно определить из данных анализа её серебряной соли.

Взвесьте точно фарфоровый тигелёк и затем, поместив в него около 0,5 г уксусносеребряной соли, снова взвесьте. Запишите вес взятой соли.

Прокалите тигелёк (неплотно прикрытый крышкой) до постоянного веса — соль разлагается, и в тигле остаётся серебро.

По найденному весу серебра определите молекулярный вес соли. При этом нужно принять во внимание, что уксусная кислота одноосновна и молекула соли должна содержать только один атом серебра.

Опыт 31. Основность щавелевой кислоты. Приготовьте при нагревании в чашке (не кипятите) насыщенный водный раствор щавелевой кислоты (воды $\frac{1}{2}$ пробирки). Возьмите $\frac{1}{4}$ пробирки полученного раствора и прибавляйте по каплям концентрированный раствор едкого кали. Выпадает осадок.

Добавьте теперь ещё такой же объём едкого кали — осадок исчезает.

Выпавший вначале осадок представляет собою кислую щавелевокалиевую соль. Она мало растворима в воде. При прибавлении новой порции щёлочи образуется средняя соль, в воде лучше растворимая.

Если теперь к раствору вновь прибавить $\frac{1}{4}$ пробирки насыщенного раствора щавелевой кислоты, то средняя соль перейдёт в кислую — опять появится осадок. Таким образом этот опыт показывает, что щавелевая кислота двуосновна.

Напишите равенства реакций.

Опыт 32. Щавелевокальциевая соль. Прибавьте к раствору щавелевой кислоты или её соли раствор хлористого кальция или сернокальциевой соли („гипсовая вода“). Образуется осадок малорастворимой щавелевокальциевой соли.

Опыт 33. Свойства стеарина. а) Небольшие кусочки стеарина поместите в пробирки и встряхивайте с несколькими миллилитрами воды, спирта, эфира, бензина. Перенесите по капле жидкости на бумагу. В каких случаях после испарения жидкости остаётся пятно? В чём стеарин растворяется?

б) Возьмите $\frac{1}{2}$ пробирки воды и прибавьте несколько капель раствора едкого натра. В другой пробирке приготовьте раствор стеарина и прибавьте к нему несколько капель раствора фенолфталеина.

Приливайте к раствору стеарина по каплям при встряхивании раствор едкого натра. Появляется ли сразу красное окрашивание? К какому классу относятся вещества, смесь которых называется стеарином? Мотивируйте ваш ответ.

5. Сложные эфиры (к главе X).

Опыт 34. Получение уксусноэтилового эфира. Смешайте в пробирке 2—3 мл этилового спирта с 2—3 мл 80% уксусной кислоты и с 4 мл концентрированной серной кислоты. Смесь нагревайте в кипящей воде 3—5 минут и затем вылейте её в стаканчик с насыщенным раствором поваренной соли и дайте отстояться (в растворе поваренной соли эфир менее растворим, чем в воде). Уксусноэтиловый эфир всплывает на поверхность. Обратите внимание на запах полученного эфира.

Напишите равенство реакции.

Опыт 35. Получение уксусноизоамилового¹ эфира. Смешайте в пробирке 2 мл изоамилового спирта $C_5H_{11}OH$, 2 мл уксусной кислоты, 1 мл концентрированной серной кислоты и нагревайте в кипящей воде 2—3 минуты. Перелейте жидкость в стакан с водой. На поверхности воды всплывает слой эфира.

Эфир имеет характерный запах „грушевой эссенции“, применяемой для придания аромата леденцам, лимонаду и т. п., а также как растворитель для целлулоида („амилацетат“ для склеивания кинофильмов и т. п.).

Опыт 36. Физические и химические свойства жиров. а) Испытайте растворимость выданных преподавателем жиров в различных растворителях (воде, спирте, эфире, бензине, ацетоне, четырёххлористом углероде).

б) К 1—2 мл бромной воды прибавьте несколько капель оливкового масла или олеиновой кислоты и взбалтывайте. Окраска брома исчезает. Это служит указанием на то, что в состав этих веществ входят ненасыщенные соединения.

в) К небольшому количеству оливкового масла прибавьте несколько капель раствора марганцовокалиевой соли $KMnO_4$ и соды Na_2CO_3 и встряхивайте. Наблюдайте изменения цвета раствора $KMnO_4$.

Здесь происходит окисление непредельных соединений, входящих в состав масла.

Опыт 37. Приготовление мыла. Для быстрого омыления жира лучше всего воспользоваться спиртовым раствором КОН. Для этого 5 г едкого кали КОН растворите в 12 мл воды и прибавьте 25 мл спирта. Отвесьте 12 г жира (коровьего масла или топленого свиного сала).

Растопите жир на спиртовке и перелейте в круглодонную колбочку. Прилейте раствор щёлочи. Закройте колбу пробкой со вставленным в неё обратным холодильником для паров спирта и нагревайте на спиртовке, подложив сетку. Время от времени взбалтывайте жидкость в колбочке.

Когда проба жидкости будет целиком растворяться в горячей дистиллированной воде, — омыление окончено. Часть раствора вылейте в стакан с насыщенным раствором поваренной соли $NaCl$. На поверхности всплывает натриевое мыло, которое можно отжать в тряпке и спрессовать в кусок.

¹ В продаже называется „амиловый“.

К неиспользованной части раствора прилейте соляной кислоты — происходит разложение мыла и выделение жирных кислот.

После охлаждения отделите кислоты фильтрованием. В фильтрате содержится образовавшийся при омылении глицерин. Чтобы выделить его из раствора, поступают следующим образом. Фильтрат осторожно нейтрализуют раствором поташа и затем выпаривают раствор на водяной бане досуха. Осадок переносят в колбочку и, прибавив немного смеси равных объёмов спирта и эфира, основательно встряхивают. Осадку дают осесть, прозрачную жидкость сливают в фарфоровую чашку и дают растворителю испариться (огни должны быть потушены); в остатке содержится глицерин.

Как это доказать?

Опыт 38. Получение жирных кислот из мыла. Растворите кусок мыла в горячей дистиллированной воде. По охлаждении прилейте соляной кислоты HCl . На поверхность всплывают твёрдые жирные кислоты.

Опыт 39. Нерастворимые мыла. К раствору мыла прилейте раствор хлористого кальция или известковую воду. Выпадает хлопьевидный осадок нерастворимого в воде кальциевого мыла.

Повторите тот же опыт, взяв вместо раствора CaCl_2 растворы солей других металлов: MgCl_2 , CuCl_2 , $(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2 \text{Pb}$. Напишите равенства реакций.

6. Углеводы (к главе XI).

Опыт 40. Химические свойства глюкозы.

а) Реакции, обусловленные присутствием спиртовых групп в молекуле глюкозы.

Со щёлочами и с гидратами окислов щелочноземельных металлов сахара дают сахараты (стр. 92).

Взболтайте в пробирке с 1—2 мл воды маленькую щепотку гашёной извести и приливайте, всё время встряхивая, концентрированный раствор (1 : 2) глюкозы до образования прозрачного раствора сахарата.

Пропустите в полученный раствор сахарата углекислый газ. Выпадает осадок углекальциевой соли.

б) Реакции, связанные с присутствием в молекуле глюкозы альдегидной группы.

Проделайте опыт с гидратом окиси меди (стр. 132), взяв вместо альдегида раствор глюкозы.

В совершенно чистую пробирку налейте 2—3 мл раствора (5%) азотносеребряной соли и приливайте к нему по каплям слабый раствор аммиака до растворения образовавшегося вначале осадка. Прибавьте несколько капель раствора NaOH , прилейте 1—2 мл 10% раствора глюкозы и нагрейте. На стенках образуется серебряное зеркало (опыт 25).

Опыт 41. Гидролиз тростникового сахара. Приготовьте в стаканчике 1% раствор обыкновенного сахара (рафинада). Слейте 2—3 мл этого раствора в пробирку и испытайте его с помощью жидкости Фелинга (опыт 26). Восстановления меди не происходит.

Возьмите новую порцию раствора сахара (в чистой пробирке), прибавьте к нему несколько капель разбавленной (1 : 5) серной кислоты и прокипятите в течение 3—5 минут.

Полученную жидкость нейтрализуйте *едким натром*, прибавьте *жидкости Фелинга* и нагрейте. Образовавшийся при гидролизе моносахарид восстанавливает окись меди в закись.

Опыт 42. Обнаружение в молоке молочного сахара. Налейте в пробирку ($\frac{1}{3}$ пробирки) *молока*, разбавленного наполовину водой, и прилейте несколько капель 10% *раствора уксусной кислоты*. Взболтайте смесь — выпадают хлопья свернувшегося казеина (белка, входящего в состав молока).

Профильтруйте жидкость, нейтрализуйте щёлочью, прилейте *фелинговой жидкости* и нагрейте. Происходит восстановление, обусловленное присутствием альдегидной группы в молекуле молочного сахара.

Опыт 43. Йодная проба на крахмал. Для этого и следующих опытов необходимо приготовить раствор крахмального клейстера: 1 г хорошо растёртого *крахмала* размешайте с небольшим количеством воды и прибавьте к 100 мл горячей воды.

К остывшему крахмальному раствору ($\frac{1}{4}$ пробирки) прибавьте каплю сильно разбавленной водой *йодной тинктуры* (раствор йода в спирте) или слабого раствора йода в йодистом калии. Получается синее окрашивание.

Испытайте, дают ли эту реакцию растворы тростникового и виноградного сахаров.

Опыт 44. Гидролиз крахмала. К 3 мл *крахмального раствора* прилейте *жидкость Фелинга* и подогрейте. Восстановления не происходит.

В фарфоровую чашку налейте 50 мл *крахмального раствора*, прибавьте 5 мл 10% *серной кислоты* и кипятите. Время от времени с помощью стеклянной трубочки переносите 2—3 капли раствора из чашечки в пробирку с холодной водой, содержащие по 1—2 капли йодного раствора. Когда йодная вода перестанет окрашиваться, смесь нейтрализуйте щёлочью, прибавьте немного *жидкости Фелинга* и нагрейте. Объясните результаты опыта.

Опыт 45. Приготовление пергамента. Длинную полоску *фильтровальной бумаги*, держа её за конец, опустите на 10—15 секунд (не больше!) в раствор серной кислоты (1 объём воды и 2 объёма концентрированной *серной кислоты*).

Вынув бумагу, промойте её водой и положите в *раствор аммиака* минут на 30.

Вынув затем полоску из раствора, оставьте её сохнуть на воздухе до следующего дня.

Опыт 46. Получение нитроклетчатки. Налейте в стаканчик 10 мл *концентрированной серной кислоты* и медленно добавьте 5 мл *концентрированной азотной кислоты* уд. веса 1,52. Дав смеси остыть, опустите в неё на 15—20 мин. комочек ваты. Вынув комочек с помощью стеклянной палочки, перенесите его в воронку, вставленную в колбу (рис. 37), отожмите кислоту с помощью пробирки (см. рисунок) и промывайте комочек во-

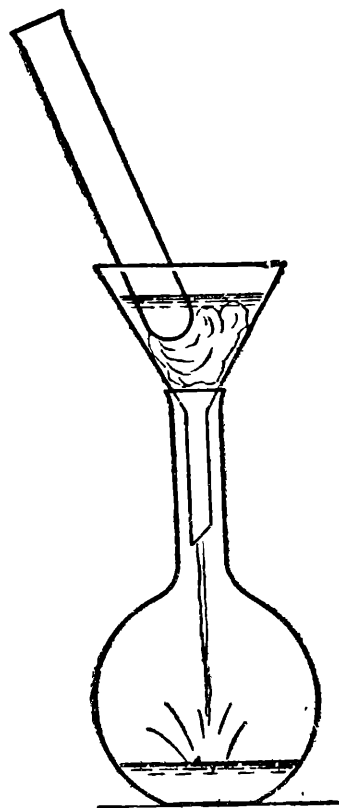


Рис. 37.

дой сначала на воронке, а затем в стакане до тех пор, пока промывная вода не перестанет давать кислой реакции на лакмус. После этого выжмите комочек и высушите его между листами фильтровальной бумаги. Смочите нитроклетчатку денатуратом и снова отожмите. Повторите это два раза и затем высушите комочек в токе тёплого воздуха. Для этого хорошо разрыхлите его и поместите в конец лампового стекла, укрепленного косо, как на рис. 38, и нагреваемого снизу спиртовкой.

Небольшую часть высушенной нитроклетчатки возьмите щипцами и подожгите. Сравните её горение с горением обыкновенной ваты.

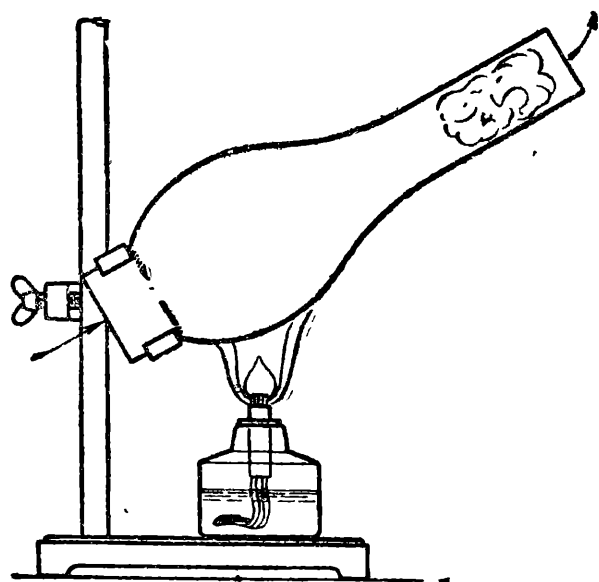


Рис. 38.

Небольшой комочек полученной нитроклетчатки поместите в стеклянную трубку (рис. 39), а рядом с ней поместите горошину. Прикрыв один

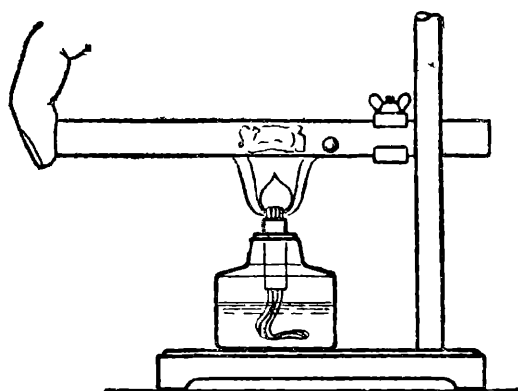


Рис. 39.

конец трубки пальцем, как указано на рисунке, нагревайте то место трубки, где находится нитроклетчатка. При вспышке (разложении) нитроклетчатки горошина вылетает из трубки.

Часть нитроклетчатки растворите в смеси 1 объёма *спирта* с 3—4 объёмами *серного эфира* (во время опыта вблизи не должно быть огня). Полученный раствор (коллодий) вылейте на стеклянную пластинку; по испарении растворителя на пластинке остаётся плёнка.

7. Нитросоединения и амины (к главе XII).

Опыт 47. Получение нитробензола. В колбочку влейте около 2 мл концентрированной (уд. вес 1,4) азотной кислоты и осторожно добавьте 4 мл концентрированной серной кислоты.

К охлажденной смеси прилейте по каплям около 2 мл бензола, всё время встряхивая пробирку и охлаждая в чашке с водой.

После того как весь бензол прибавлен, смесь слегка подогрейте и затем вылейте в стакан с холодной водой. Образовавшийся нитробензол собирается на дне в виде тяжёлого масла. Слейте находящуюся над ним жидкость и, чтобы отмыть нитробензол от остатков кислот, прибавьте чистой воды, взболтайте, дайте отстояться, слейте верхний слой и так повторите несколько раз. Отметьте запах нитробензола.

Опыт 48. Образование пикриновой кислоты. Нагрейте несколько миллилитров раствора фенола с несколькими каплями азотной кисло-

ты. Появление жёлтой окраски указывает на то, что образовался три-нитрофенол — пикриновая кислота.

Опыт 49. Получение анилина. В колбочку с несколькими каплями нитробензола поместите 2—3 маленьких кусочка олова или цинка и прилейте немного соляной кислоты. Чтобы реакция шла ровно, охлаждайте колбочку или же, если нужно, слегка подогревайте её. Реакция окончена, когда нитробензол исчезнет.

Чтобы выделить анилин из его соли, к смеси следует прибавить понемногу концентрированного раствора *едкого натра*; его нужно прилить столько, чтобы выпавший вначале $Zn(OH)_2$ перешёл в раствор. Теперь бросьте в колбочку кусочек пемзы, закройте пробкой с согнутой трубкой и перегоните в пробирку несколько капель жидкости. Разбавьте последнюю водой и убедитесь с помощью хлорной извести (опыт 51), что в дистилляте содержится анилин.

Опыт 50. Образование хлористоводородной соли анилина и её разложение. К 2,5 мл концентрированной соляной кислоты прибавьте 2 мл анилина. При охлаждении выделяются кристаллы соли анилина.

Отфильтровав последние, растворите их в возможно малом количестве воды. К раствору прибавьте концентрированный раствор *едкого натра*. Выделяется свободный анилин.

Опыт 51. Реакция на анилин. 1—2 капли анилина растворите в 20—30 мл воды. К раствору прилейте профильтрованный раствор *белильной извести*. Жидкость принимает фиолетовую окраску.

8. Крашение (к главе XIII).

Опыт 52. Крашение продажными красителями. Для крашения ткани можно воспользоваться имеющимися в продаже *красками для материй*. Обратите внимание, для какого рода волокна предназначается краситель (шерсть или хлопчатобумажная ткань). На пакетике обычно имеется рецепт, соответственно которому рассчитайте количество красителя, необходимое для окраски взятого вами количества ткани. Для этого узнайте вес красителя в пакете и возьмите часть его соответственно весу ткани. Точно так же рассчитайте нужное количество соли.

Выкрасите кусочек материи, как указано в объяснении на пакетике.

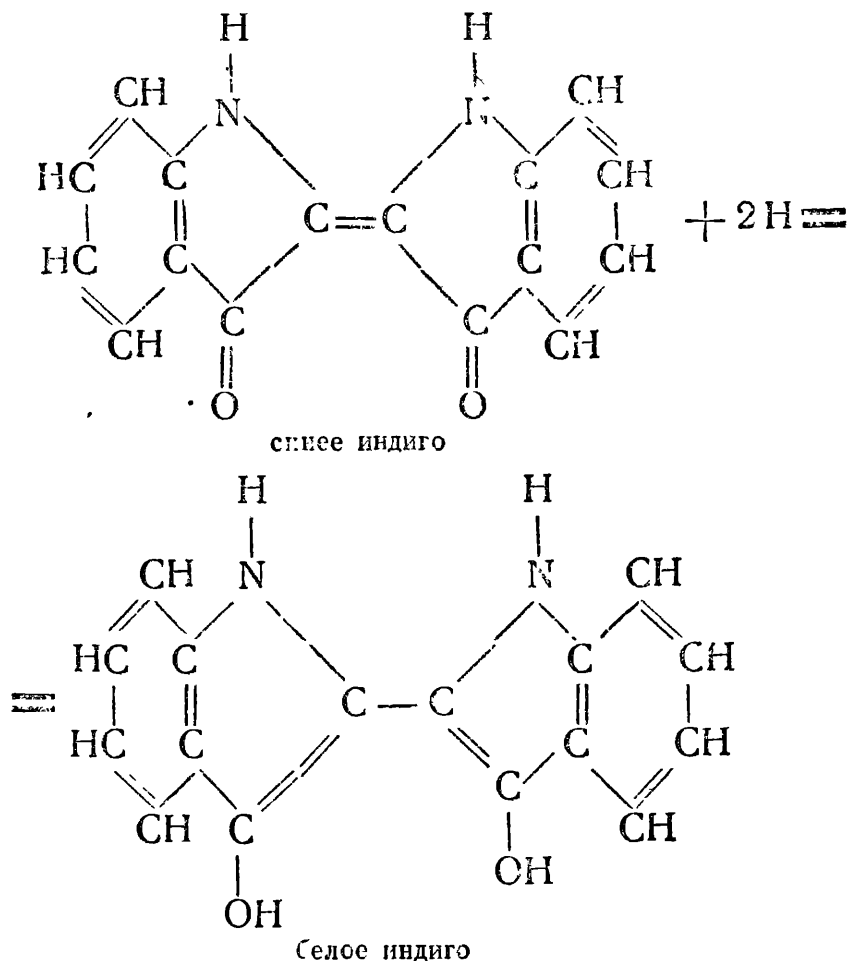
Опыт 53. Крашение чёрным анилином. Полотняную или хлопчатобумажную тряпочку прокипятите в 1% растворе едкого натра и затем промойте водой. Растворите 2 г двухромовокалиевой соли в 200 мл воды, прибавьте 1 мл серной кислоты, 1 мл соляной кислоты и 1 мл анилина. Перемешайте стеклянной палочкой, опустите в этот раствор ткань и нагрейте до кипения.

Вынув ткань, ополосните её и высушите.

Опыт 54. Крашение хлопка в синий цвет индиго. Всыпьте в стакан около 0,1 г индиго и при помощи стеклянной палочки разотрите его с несколькими каплями спирта. Прилейте туда же несколько миллилитров раствора $NaOH$ и добавьте воды до 100 мл. Нагрейте смесь до 40° и всыпьте немного гидросульфита натрия $Na_2S_2O_4$. Через некоторое время получается коричнево-жёлтый раствор. Опустите в этот „индиговый куб“ предварительно промытую хлопчато-

бумажную пряжу и прополощите её в течение нескольких минут при помощи стеклянной палочки. Выньте теперь пряжу из куба, промойте её и повесьте на стеклянной палочке. Вскоре пряжа окрашивается в яркосиний цвет.

При взаимодействии с гидросульфитом натрия синее индиго восстанавливается до белого индиго:



Кислород воздуха окисляет белое индиго в синее индиго.

Опыт 55. Крашение шерсти ализарином. Кусочек шерстяной ткани протравите путём кипячения в течение получаса в растворе, содержащем на 100 г воды по 10 г квасцов и кислой виннокалиевой соли. Затем окрасьте ткань в растворе ализарина (щепотка ализарина на 100 мл воды), причём раствор постепенно доведите до кипения. Для получения фиолетовой окраски шерсть протравливают железными квасцами (равные количества железных квасцов и виннокалиевой соли на 100 мл дистиллированной воды).

9. Белки (к главе XIV).

Опыт 56. Коллоидные свойства белков. а) Приготовьте раствор белка, для чего белок сырого куриного яйца тщательно отделите от желтка, растворите в 100 мл дистиллированной воды, размешивая стеклянной палочкой, и профильтруйте. Возьмите часть раствора в пробирку и нагрейте до кипения. Происходит коагуляция белка, в растворе образуются хлопья.

б) Как и другие коллоиды, белки могут быть осаждены электролитами.

К 2—3 мл раствора белка присыпьте серноаммониевой соли в порошке. Раствор мутнеет, и на дне пробирки собирается в виде хлопьев

осадок белковых веществ. Прилейте 10—15 мл воды — осадок растворяется.

в) Некоторые электролиты, например соли тяжёлых металлов, могут вызвать и *необратимую* коагуляцию белков. В три пробирки налейте по 2—3 мл раствора яичного белка. Прибавляйте по каплям в одну пробирку 5% раствора *азотнортутной соли* $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, в другую — 10% раствора *медного купороса* CuSO_4 , в третью — 2% раствора *азотносеребряной соли* AgNO_3 . Растворяются ли осадки при прибавлении воды?

Опыт 57. Цветные реакции на белки. При действии некоторых реактивов на белки образуются окрашенные в определённые цвета растворы или осадки. Эти реакции обусловлены присутствием в белковых молекулах определённых группировок атомов.

Биуретовая реакция. К 6 мл раствора белка куриного яйца прибавьте равный объём 10% раствора NaOH и несколько капель 0,3% раствора CuSO_4 . Взболтайте жидкость — получается красно-фиолетовое окрашивание. Эта реакция связана с присутствием в молекуле белка группы атомов — $\text{C} - \text{N} -$; её дают и такие вещества, как полипептиды



(стр. 121), а также некоторые вещества небелкового характера, например, биурет $\text{H} - \text{N} - \text{C} - \text{N} - \text{C} - \text{N} - \text{H}$, откуда и происходит название



реакции.

Ксантопротеиновая реакция. К водному раствору белка прибавьте $\frac{1}{8} - \frac{1}{10}$ часть по отношению к взятому объёму концентрированной *азотной кислоты* HNO_3 . Выпадает белый осадок, который медленно на холоду и быстро при нагревании окрашивается в жёлтый цвет.

Прибавьте к охлаждённому раствору избыток раствора аммиака — окраска осадка делается сранжевой.

Ксантопротеиновая реакция зависит от присутствия в молекуле белка ароматических группировок; с азотной кислотой образуются нитропродукты жёлтого цвета.

Опыт 58. Обнаружение в белке азота и серы. Немного неразбавленного водой белка нагрейте с двойным количеством твёрдого NaOH или натронной извести (*осторожно!*). Происходит выделение аммиака, который может быть открыт по запаху (*осторожно!*) или по посинению влажной лакмусовой бумажки, поднесённой к отверстию пробирки. По охлаждении растворите остаток в небольшом количестве воды, прибавьте к жидкости несколько капель раствора уксусно-свинцовой соли $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ — образуется чёрный осадок, чёрное или жёлтобурое окрашивание, зависящее от присутствия сернистого свинца PbS .

Опыт 59. Обнаружение белков в некоторых продуктах животного и растительного происхождения. а) Немного хорошо измельчённого мяса прокипятите с водой. Испытайте с помощью биуретовой реакции, содержатся ли в жидкости белки.

б) Немного волос прокипятите с раствором щёлочи до их растворения. Часть жидкости испытайте на содержание белковых веществ; с другой частью сделайте пробу на серу (опыт 58).

в) В пробирку с *соляной кислотой* поместите тонкую кость рыбы или птицы. Спустя несколько дней выньте кость из пробирки и обмойте её водой. Обратите внимание на изменения, происшедшие с костью, — они произошли вследствие удаления из кости минеральных солей, растворившихся в соляной кислоте. Прокипятите полученный оссеин со щёлочью и жидкость испытайте на присутствие белковых веществ.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.

- Абсолютный спирт 129
Авогадро 7
Авогадро закон 8
Автогенная сварка 37, 38
Автоклав 47, 89, 96
Адамсит 108
Адсорбция 83
Азотистый иприт 105
Азотная кислота 54, 90, 98, 100
Азотноэтиловый эфир 84
Азотные эфиры клетчатки 98
Азотный эфир глицерина 90
Акрихин 114
Ализарин 111, 140
Алкалоиды 113
Алкоголи 60
Алкоголяты 63, 92, 94
Альбумин 118
Альдегидная группа 73, 92
Альдегид бензойный 76
Альдегидо-спирты 93
Альдегиды 71, 72, 73
— восстановление 73
— окисление 74
Амилен 33
Амилацетат 86, 135
Амилоид 97
Аминогруппа 106, 120
Аминокислоты 120
Аминоуксусная кислота 120
Амины 100, 103, 138
Аммиак 55, 57, 104, 105
Аммиачная вода 56, 57
Амфотерные соединения 121
Анапная эссенция 86
Анилин 57, 102, 106, 111, 139
— хлористоводородный 106
Анилино-красочная промышленность 112
Антидетонаторы 46
Антифибрин 57
Антрахинон 111
Антрацен 111
Ароматические углеводороды 48
Арсены 108
Аспирин 113
Асфальт 44
Атропин 114
Ацетальдегид 76
Ацетилен 36, 50, 59, 75, 76, 108, 116, 126
Ацетиленовые углеводороды 59
Ацетилено-кислородная горелка 37
Ацетилклетчатка 99
Ацетон 73, 78, 135
Ацетофенон 78
Ациклические углеводороды 39
Байер 111
Бакелит 57, 75
Бездымный порох 98
Белильная известь 139
Белки 118, 140
Бензальдегид 76
Бензин 43, 44, 46, 127, 135
— искусственный 48
— сырой 41
Бензойная кислота 57, 76, 80, 133
Бензойный альдегид 76, 133
Бензол 49, 56, 57, 58, 59, 68, 127, 138
— сульфокислота 54, 80
Бензольное кольцо (ядро) 52, 53
Бергинизация 47
Бергус 47
Бертелло 4
Биозы 94
Биурет 141
Биуретовая реакция 141
Боковая цепь 52
Болотный газ 21
Бордо краска 111
Бражка 65
Бризантные вещества 98, 102
Брожение 64
Бром 128
Бромбензилцианид 57
Бромбензол 49, 128
Бромистый этилен 30, 66
Бумага 97
— пергаментная 98
Бутадиен 36, 65, 116
Бутан 23, 24, 26, 59, 60
Бутилен 33, 59
Бутиловый спирт 60, 62, 78
— спирт (изо) 62
Бутлеров 19, 26
Бухнер 64

Вазелин 44
Вакуум-аппарат 95
Валентность 13, 14
Вёлер 4
Вещества взрывчатые 90, 103, 107
— животные 3
— лекарственные 107
— минеральные 3
— неорганические 3
— органические 3
— растительные 3
Винил 108
— хлористый 116
Винный спирт 64
— — вывод формулы 15
Виноградный сахар 92, 93
Вискозный процесс 99
Витамины 114
Водород 52, 56
Водяной газ 56
Восстановление 72, 73, 77
Вторичные амины 103
— спирты 62
Вторичный атом углерода 62
— бутиловый спирт 62
— пропиловый спирт 77
Вулканизированный каучук 35
Вьель 98
Высаливание 89

Газгольдер 55
Галактоза 95
Галогенопроизводные предельных
углеводородов 22, 28
Газовая вода 56
Газолин 41
Галалит 120
Гвайюла 34
Гваякол 57
Гексан 24, 59
Гексадекан 24
Гексоген 75
Гемоглобин 118, 121
Генераторный газ 56
Гептаконтан 23, 24
Германин 114
Гетероциклические соединения 109
Гидрат окиси диметиламмония 105
— — метиламмония 105
Гидрогенизация жиров 89
Гидроксил, свойства группы 67
Гидролиз 89, 94, 96, 102, 120
Гипнон 78
Гипсовая вода 134
Гликоль 66
Глицерат меди 130
Глицериды 86, 87
Глицерид тристеариновый 87
Глицерин 66, 68, 130, 136
Глюкоза 92, 96, 117, 128, 136
Гомологи 24
Гомологический ряд 24
— — бензола 51

Гомологический ряд метана 22, 24
— — этилена 32, 33
Горная смола 45
Горчиный газ 69
Граммолекула, объём 11
Гремучий студень 90
Гремучее серебро 132
Грушевая эссенция 86, 135
Гудрон 45

Двойная связь 31
Двуатомные спирты 66
Двуосновные кислоты 83
Дегазация 70
Дёготь каменноугольный 55, 58, 111
Декстрины 96
Декстроза 92
Денатурация спирта 63, 65
Детонация 46, 90
Дифлегмация 42
Диастаз 65
Дибромпропан 39
Диметиламин 103
Диметиланилин 107
Диметилкетон 77, 78
Динамит 67, 90
Дисахариды 94
Дифениламин 107
Дифениларсин 108
Диэтиланилин 107
Дихлорэтан 30
Древесный спирт 63
Дрожжи 64
Дубление 119

Желатина 119
Желатин-динамит 90
Жерар 8
Жидкость Фелинга 132
Жизненная сила 3, 4
Жирные кислоты 87, 136
Жирный ряд 39
Жиры 86

Закон Авогадро 7, 8
— Бойля—Мариотта 55
— Гей-Люссака 55, 56
— простых объёмных отношений 7
Замкнутые цепи 38
Земляной газ 27
Зинин 106
Зимаза 65

Известь хлорная 70
Изоамиловый спирт 135
Изобутан 26, 27
Изобутилен 116
Изомеры 13
Изооктан 46
Изомерия 12, 13
Изопрен 35
Изопропиловый эфир 46
Индиго 110, 111, 112, 139, 140

Йодистый метил 22, 23, 28
— этил 23
— этилен 30
Йодоформ 29
Иприт 69, 105
— азотистый 105

Казеин 18, 75, 118, 120, 137
Казеиновые замазки 119, 120
Кальциевое мыло 136
Каменноугольный газ 56
— дёготь 55, 58, 110
Карамель 95
Карбид кальция 37, 126
Карбиды металлов 31
Карбоксил 80, 120
Карбонил 73, 77, 80
Карболит 75
Карболовая кислота 68, 75
Карбоновые кислоты 80
Катализаторы 65
Каучук 34, 35, 115
— вулканизированный 35
— синтетический 65
Кекуле 19
Керосин 42, 44
Кетоно-спирты 93
Кетоны 77
— жирно-ароматические 78
Кислота аминорасщепляемая 120
— бензойная 57, 76, 133
— карболовая 68, 75
— масляная 80, 84
— муравьиная 80, 81
— олеиновая 86, 135
— пальмитиновая 86
— пикриновая 102, 138, 139
Кислота пропионовая 80
— салициловая 112
— стеариновая 82, 86, 133
— уксусная 65, 74, 80, 81
— щавелевая 81, 83, 133
Кислоты двуосновные 83
— жирные 87
— карбоновые 80
— метаакриловые 117
— многоосновные 83
— непредельные 87
— органические 79, 80
— предельные 87
Клетчатка 97, 115, 118
Коагуляция белков 140
Кодеин 114
Кокаин 114
Кокс 55
Кок-сагыз 34
Коксовая печь 55
Колларгол 119
Коллоиды 140
Коллоидум 99, 138
Кольцо бензольное 53
Конденсация 115, 117, 118

Кофеин 114
Красители 57, 109, 110, 111, 139
Краска „бордо“ 111
Крахмал 65, 95, 137
Крашение 109, 139
Крэкинг нефти 44, 45, 47
Ксантопротеиновая реакция 141
Ксилолы 53, 58
Кубовое крашение 111
Кучеров 76, 82

Лавуазье 64
Лактаза 94
Лебедев С. В. 36
Леденец 95
Лигроин 43
Липазы 88
Льюизит 108
Льюис 108

Мазут 42, 43
Малахитовая зелень 111
Маргарин 90
Марена 111
Масла смазочные 44
— эфирные 85
Масляно-этиловый эфир 84
Масляная кислота 80
Масляный гудрон 44
Мёд 94
Мелинит 103
Метаакриловая кислота 116
Метан 20, 27, 28, 41, 59, 60, 75, 124
Мета-ксилол 52
Мета-положение 53
Метил (радикал) 28, 52, 78
Метиламин 103
Метиларсин 108
Метилацетилен 59
Метилбензол 52, 59
Метилвиолет 111
Метиловый спирт 46, 75, 81, 131
Метиловый эфир 18
Метилфенилкетон 77, 78
Метилэтиламин 103
Метилэтилпропиламин 104
Молекулярные формулы 5, 10
Молекулярный вес, определение 8
Молочный сахар 95, 137
Монозы 94
Моносахариды 94
Мочевина 4
Муравьиная кислота 74, 80
Муравьиный альдегид 71, 74, 75
— спирт 81
Мыла 88, 135
Мышьяковистый водород 108

Найлон 117
Нарцилен 38
Натриевое мыло 88, 135
Натронная известь 124

- Нафталин 58, 111, 128
 Ненасыщенные соединения 32, 89, 135
 Непредельные соединения 89, 135
 — углеводороды 29, 45, 48
 Нефть пенсильванская 40
 — СССР 41
 Нефтяные остатки 42
 Никотин 113
 Нитробензол 54, 100, 106, 138
 Нитрование 101, 107, 108, 111
 Нитроглицерин 67, 90, 101
 Нитроглицериновые пороха 90
 Нитрогруппа 100, 106
 Нитроклетчатка 98, 101, 137, 138
 Нитрометан 100
 Нитропроизводные 101
 Нитросоединения 54, 100, 138
 Нитроэтан 100
 Нормальная цепь 92
 Одноатомные спирты 60, 66
 Объём грамммолекулы газа 11
 Окисление 72
 — спиртов 71
 Октан 24, 45
 Октановое число 46
 Олеиновая кислота 86, 135
 Омыление 85, 89
 Омыление жиров 88, 135
 — сложных эфиров 85
 Опанол 116
 Органические основания 105
 Орто-ксилол 53
 Орто-оксибензойная кислота 112
 Орто-положение 53
 Оссеин 142
 Огравляющие вещества 103
 Пальмитиновая кислота 86
 Пара-положение 53
 Пара-ксилол 53
 Парафин 44
 Парафины 20
 П а с т ё р 64
 Патока 97
 Патрубки 43
 Пек 57
 Пентан 24
 Пентаэритрит 91
 Пептоны 120
 Первичные амилы 103
 — спирты 62
 Первичный атом углерода 62
 Пергамениная бумага 98, 137
 Перегонка фракционная 42
 Пикрагы 103
 Пикрат свинца 103
 Пикриновая кислота 102, 111, 138
 Пилокарпин 114
 Плодовый сахар 93
 Пироксиллин 98
 Плазмохин 114
 Плотность газов, определение 6
 Полимер 50, 115
 Полимеризация 50, 115
 Полиметиленовые углеводороды 59
 Полиозы 94
 Полипептиды 121, 141
 Полисахариды 94
 Политура 129
 Порох бездымный 98
 — нитроглицериновый 90
 Предельные кислоты 80, 87
 Предельное соединение 32
 Предельные углеводороды 20, 45, 48
 Природный газ 27
 Пропан 23, 24, 28, 60
 Пропил (радикал) 28, 52
 Пропилбензол 52
 Пропилен 33, 45, 47, 67
 Пропионовая кислота 80
 Пропионовый альдегид 72
 Пропиловый спирт 60, 72
 Протрава 83
 Протравное крашение 110
 Простые эфиры 68
 Пурпур 110, 112
 Пятихлористый фосфор 63
 Радикал 16, 28, 85, 102
 Реакция замещения 30, 49, 54
 Реакция Кучерова 82
 — омыления 85
 — присоединения 30, 54, 89
 — сульфирования 54
 Реакции цветные 141
 — этерификации 84
 Резина 35
 Ректификационная колонна 43
 Рудничный газ 21
 Салициловая кислота 68, 112
 Салол 113
 Саломас 89
 Сахар виноградный 92, 137
 — молочный 95, 137
 — плодовый 93
 — свекловичный 95
 — свинцовый 83
 — тростниковый 95, 136
 Сахараты 92, 94, 136
 Сахарин 57, 58
 Сахароза 94
 Светильный газ 55, 56, 57
 Свинцовый сахар 83
 Связи 16
 Связь вторичная 62
 — двойная 31, 116
 — тройная 36, 116
 Сера хлористая 35
 Серная кислота 44, 54, 68, 72, 84
 Серный эфир 68, 138
 Серебряного зеркала реакция 74, 92, 132

Сернометилловый эфир 84
Сероуглерод 87
Сивушные масла 65
Синтез 82
— белков 120
Синтетическая нефть 47
Синтетические красители 82
— лекарств. вещества 112
Синтетический каучук 36, 65
Смазочные масла 44
Сложные эфиры 84, 133
— — неорганических кислот 90
Смола 55
— винилитовая 116
Совпреп 36
Соли органических кислот 81
Соли аммония 104
Солод 65
Соляровое масло 43
Соляная кислота 94, 104, 106, 130, 135
Спирт бутиловый 60
— вишневый 15, 129
— двуатомный 66
— денатурированный 65
— древесный 63, 65
— метиловый 60, 63, 72, 75, 81, 125
— пропиловый 60, 72
— этиловый 47, 60, 64, 68, 71, 125
Спирты одноатомные 60, 66
— многоатомные 66
— первичные, вторичные, третичные 62
Стеарин 88, 134
Стеариновая кислота 86
Стрептоцид 57, 114
Стрихнин 114
Строения формулы 13
Структурные формулы 14
Сублимация 128
Субстантивное крашение 110
Субстантивные красители 110
Сульфидин 114
Сульфирование 54, 107, 108
Сульфаниловая кислота 107
Сульфогруппа 54
Сухая перегонка дерева 82
— — каменного угля 55, 118

Тарелки 43
Тау-сагыз 34
Теория строения 18
Тетраэтилсвинец 46
Тетрил 57
Тиоэфиры 69
Тол 102
Толуидины 107
Толуол 52, 56, 57, 58, 59, 102, 111
Тройная связь 36
Третичные амины 104
Третичный атом углерода 62
Трибромфенол 130
Триметиламин 104, 105

Тринитротолуол 102
Триозы 94
Трисахариды 94
Тристеариновый глицерид 87
Трифениламин 107
Трифенилметан 111
Трихлортриэтиламин 105
Тростниковый сахар 95, 186
Тротил 57, 102
Туалетный уксус 86
ТЭН 91
ТЭС 46

Углеводы 91, 136
Углевороды 59, 124
— ароматические 49, 59
— ацителеновые 37, 59
— непредельные 23, 59
— полиметиленовые 59
— предельные 20, 59
— циклические 39, 59
— этиленовые 29, 33, 59
Удушающие вещества 103
Уксус 83
Уксус туалетный 86
Уксусная кислота 65, 74, 81, 82, 84, 133, 135
— — „ледяная“ 81
— эссенция 83
Уксусноизоамиловый эфир 86, 135
Уксусносвинцовая соль 83
Уксусноэтиловый эфир 84, 85, 86, 133
Уксусный альдегид 72, 74, 66, 131
Уравнение Жерара 8
Уротропин-75

Фелинга жидкость 132, 136
Фенацетин 57
Фенил (радикал) 78
Фенол 57, 67, 75, 102, 111, 118, 130, 138
Фенолят натрия 67, 130
Фенолфталеин 111
Ферменты 64
Фишер 121
Формалин 63, 75, 118, 132
Формальдегид 75, 131, 132
Формулы строения 13
— структурные 14
— эмпирические 15
Фруктовые эссенции 85
Фосген 108
Фракционная перегонка 42
Фреон 29
Фруктоза 94
Фукусин 111

Хинин 113
Хлор 69
Хлорарсин 108
Хлорвинил 108
Хлорвинилдихлорарсин 108
Хлорацетофенон 79

Хлористый винил 116
— диметиламмоний 104
— метиламмоний 104
— триметиламмоний 104
— этил 23
Хлорокись фосфора 63
Хлороформ 29, 65
Хлорофилловые зерна 96
Хлорпикрин 57, 103
Хондрилла 34
Хромовая смесь 72, 131

Целлон 99
Целлофан 99
Целлулоид 99, 135
Целлюлоза 97
Центрофугирование 95
Цепь боковая 52, 54
— замкнутая 32, 48
— нормальная 26, 46
— разветвлённая 46
Цепи открытые 38, 39, 52
Цикл 39, 122
Циклические углеводороды 46
Циклогексан 39, 52, 59
Циклопентан 39, 59
Циклопарафины 38, 39, 40
Циклопропан 39, 59

Шёлк искусственный 99

Щавелевая кислота 81, 83, 134

Эбонит 35
Эмпирические формулы 15
Энгельс 122
Энзимы 64, 121
Этан 23, 28, 32, 60, 66
Этерификация 84, 85, 98
Эгил (радикал) 16, 28, 52
— бромистый 15, 23, 28, 130
— йодистый 23
— хлористый 23
Этиламин 103
Этилацетат 86
Этилат натрия 17, 129
Этилбензол 52, 59
Этилен 29, 45, 47, 59, 69, 125
— бромистый 30, 66
— йодистый 30
— хлористый 30
Этиленгликоль 47, 66, 67
Этиленовые углеводороды 34, 59
Этиловый спирт 47, 60, 64, 68, 71, 84,
85, 129
— эфир 68, 85
Эфир метиловый 18
Эфиры азотной кислоты 90
— клетчатки 98
— простые 68
— сложные 84
Эфирные масла 86

Ядро бензольное 52, 53
Ядровое мыло 89

ОГЛАВЛЕНИЕ

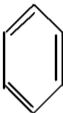
	Стр.
Предисловие	2
I. Введение	3
II. Молекулярные формулы и формулы строения	5
1. Вещества с одной и той же простейшей формулой	—
2. Законы Бойля — Мариотта и Гей-Люссака	—
3. Относительная плотность газов	6
4. Закон простых объёмных отношений и закон Авогадро	7
5. Уравнение Жерара и определение молекулярных весов	8
6. Молекулярные формулы	10
7. Объём граммолекулы газа	11
8. Изомерия	12
9. Формулы строения	13
10. Строение молекулы винного спирта	15
11. Строение молекулы метилового эфира. Теория строения	18
III. Предельные углеводороды (парафины)	20
1. Метан	—
2. Гомологи метана	22
3. Изомерия в ряду предельных углеводородов	25
4. Предельные углеводороды в природе	27
5. Галогенопроизводные предельных углеводородов	28
IV. Непредельные углеводороды ряда этилена. Каучук. Ацетилен	29
1. Этилен	—
2. Углеводороды ряда этилена	32
3. Получение этилена и его применение	34
4. Каучук	—
5. Ацетилен	36
V. Циклопарафины. Нефть	38
1. Циклопарафины	39
2. Нефть	40
3. Перегонка нефти	41
4. Применение нефтепродуктов	44
5. Крэкинг нефти	45
6. Высокооктановое моторное топливо	46
7. Превращение твёрдого топлива в жидкое	47
8. Нефть как химическое сырьё	48
VI. Ароматические углеводороды. Сухая перегонка каменного угля	—
1. Бензол	49
2. Гомологический ряд бензола	51
3. Химические свойства ароматических углеводородов	54
4. Получение и применение ароматических углеводородов	—
VII. Спирты и простые эфиры	60
1. Предельные одноатомные спирты	—
2. Химические свойства спиртов	62
3. Метиловый спирт	63

4. Этиловый спирт	64
5. Многоатомные спирты	66
6. Фенол	67
7. Простые эфиры	68
8. Тиоэфиры. Иприт	69
VIII. Альдегиды и кетоны	71
1. Окисление спиртов	—
2. Альдегиды	73
3. Отдельные представители альдегидов	75
4. Кетоны	77
5. Отдельные представители кетонов	78
IX. Органические кислоты	79
1. Свойства органических кислот	80
2. Муравьиная кислота	81
3. Уксусная кислота	—
4. Применение уксусной кислоты	82
5. Щавелевая кислота	83
X. Сложные эфиры	84
1. Получение сложных эфиров	—
2. Реакция омыления	85
3. Эфиры органических кислот	86
4. Жиры	—
5. Омыление жиров	88
6. Производство стеарина, глицерина, мыла	—
7. Гидрогенизация жиров	89
8. Маргарин	90
9. Сложные эфиры неорганических кислот	—
XI. Углеводы	91
1. Глюкоза	92
2. Фруктоза	93
3. Сахароза. Классификация углеводов	94
4. Свойства и получение сахарозы	95
5. Молочный сахар	—
6. Крахмал	—
7. Клетчатка	97
8. Эфиры клетчатки	98
9. Искусственный шёлк	99
XII. Нитросоединения и амины	100
1. Нитросоединения	—
2. Амины	103
3. Арсины	108
XIII. Красители. Лекарственные вещества. Синтетические высокомолекулярные вещества	109
1. Красители и крашение	—
2. Некоторые красители	111
3. Лекарственные вещества	112
4. Синтетические высокомолекулярные вещества	115
XIV. Белки	118
1. Состав белков	—
2. Применение белков в промышленности	119
3. Строение белков	120
Лабораторные работы	123
Алфавитный указатель	143

**Внимание, бензольное
кольцо в наше время
обозначается так:**



или



**Использованное в учебнике
обозначение бензола**



**Теперь означает
циклогексан**