

СОДЕРЖАНІЕ

ВТОРОГО ВЫПУСКА.

СТРАН.

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

О составѣ и свойствахъ гидрата бромноватоалюминіевой соли, Дм. Добросердова	133
Синтезъ гексаметилтриметиленгликоля и его превращенія, А. Н. Славянова	140
О пентафенилэтанѣ и гексафенилэтанѣ, А. Е. Чичибабина	160
О соединеніи бромистаго алюминія съ эфиромъ, В. А. Плотникова	163
О соединеніяхъ бромистаго и іодистаго магнія съ производными углекислоты (съ табл. VII), Б. Н. Меншуткина	168
О вліяніи циклической связи на реакціонную способность, П. И. Петренко-Критченко	179
Дѣйствіе смѣси α -броммаслянаго эфира и паратолуиловаго алдегида на цинкъ; синтезъ α -этил- β -толилэтиленмолочной кислоты, И. Мацуревича	183
Объемное опредѣленіе водорода, А. П. Лидова	195
Къ методикѣ объемнаго опредѣленія водорода, А. П. Лидова	207
О сплавахъ мѣди съ никкелемъ и золотомъ; электропроводность твердыхъ металлическихъ растворовъ (съ табл. VIII, IX и X), Н. С. Курнакова и С. Ф. Жемчужнаго	211
Къ химіи замѣщенныхъ меркураммоніевъ, І. Н. В. Харичкова	230
Протоколъ засѣданія Русскаго Физико-Химическаго Общества по случаю кончины Д. И. Менделѣева и Н. А. Меншуткина 1 февраля 1907 года	241
Послѣдніе дни жизни, кончина и погребеніе Д. И. Менделѣева	241
Послѣдніе дни жизни, кончина и погребеніе Н. А. Меншуткина	278
О гидрозоляхъ, П. П. Веймарна ; объ обратимыхъ коллоидахъ, П. П. Веймарна ; процессъ окисленія высыхающихъ растительныхъ маселъ, С. А. Фокина ; полимеризація растительныхъ маселъ, С. А. Фокина ; синтезъ и свойства α -метил- β -изобутилэтиленмолочной кислоты, В. Райхштейна ; синтезъ α -куменилэтиленмолочной кислоты, Г. Бронштейна	304
Протоколъ 126 засѣданія Отдѣленія Химіи М. О. Л. Е. А. и Э.	312

ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

Неорганическая химія въ 1905 году (окончаніе), В. В. Курилова	11
Этотъ выпускъ законченъ 8 апрѣля 1907 года.	

Journal de la Société Physico-Chimique Russe

à l'Université de St.-Pétersbourg.

Section de chimie.

Tome XXXIX, № 2.

	Pag.
Sur la composition et sur les propriétés du hypobromite d'aluminium, par M. D. Dobroserdov	133
Synthèse du hexaméthylèneglycol et ses transformations, par M. A. Slavjanov	140
Sur le pentaphénylthane et sur le hexaphénylthane, par M. A. Čičibabin	160
Combinaison du bromure d'aluminium avec l'éther, par M. V. Plotnikov	163
Combinaisons du bromure et du iodure de magnésium avec les dérivées de l'acide carbonique (avec planche VII), par M. B. Menšutkin	168
Influence de la liaison cyclique sur le pouvoir d'entrer dans les réactions, par M. P. Petrenko-Kritčenko	179
Action du mélange de l'éther α -brombutyrique et de l'aldéhyde paratouylique sur le zinc; synthèse de l'acide α -éthyl- β -tolyléthylène lactique, par M. I. Macurevič	183
Dosage volumétrique de l'hydrogène, par M. A. Lidov	195
Méthodique de dosage volumétrique de l'hydrogène, par M. A. Lidov	208
Alliages du cuivre avec le nickel et avec l'or: électroconductibilité des dissolutions métalliques solides (avec planches VIII, IX et X), par MM. N. Kurnakov et S. Žemčyžnyi	211
Sur les mercureammoniums substitués, par M. K. Charičkov	230
Procès verbal de la séance de la société Physico-Chimique Russe du 1—14 février 1907.	
Les derniers jours de la vie, la mort et l'enterrement de M. D. Mendelév	241
Les derniers jours de la vie, la mort et l'enterrement de M. N. Menšutkin	278
Sur les hydrosols, par M. P. Veimarn ; sur les colloïdes réversibles, par M. P. Veimarn ; sur l'oxydation des huiles desséchants végétales, par M. S. Fokin ; polymérisation des huiles végétales, par M. S. Fokin ; synthèse et propriétés de l'acide α -méthyl- β -isobutyléthylène lactique, par M. V. Raichstein ; synthèse de l'acide α -cyményléthylène lactique, par M. G. Bronstein	304
Procès verbal de 126-ème séance de la section de chimie de la Société des Naturalistes de Moscou	312

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.



Изъ химической лабораторіи Казанскаго Университета.

180. О составѣ и свойствахъ гидрата бромноватоалюминіевой соли ¹⁾.

Дм. Добросердова.

Свѣдѣнія о бромноватоалюминіевой соли до сихъ поръ были чрезвычайно скудны, почти отсутствовали. Правда, справочники Гмелина-Краута и Даммера ²⁾ указываютъ, что она была получена уже Раммельсбергомъ раствореніемъ гидрата окиси алюминія въ водной бромноватой кислотѣ и выпариваніемъ раствора надъ сѣрной кислотой. Привожу цѣликомъ данныя этого автора для сравненія ихъ съ моими, пользуясь ихъ краткостью. Вотъ въ буквальной передачѣ все, что было найдено Раммельсбергомъ:

Бромноватый алюминій.

Растворъ этой соли, приготовленный прямымъ путемъ, даетъ, наконецъ, при выпариваніи надъ сѣрной кислотой *„вязкую прозрачную массу безъ всякихъ слѣдовъ кристаллизаціи, которая на воздухѣ вслѣдствіе притягиванія влажности быстро превращается въ жидкость“* ³⁾.

При всей скудости этихъ данныхъ они, какъ легко видѣть, не содержатъ къ тому же и никакихъ указаній на составъ полученной имъ соляной массы, такъ какъ Раммельсбергъ не приводитъ ни одного анализа.

¹⁾ Эта замѣтка является изложеніемъ изслѣдованій, относящихся къ 1904 году.

²⁾ Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie, 2, 642; Dammer, 3, 95.

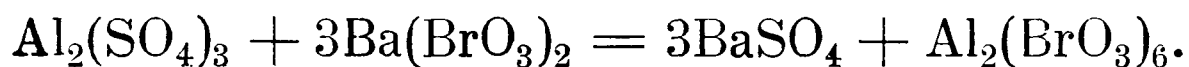
³⁾ Pogg. Annalen. 55, 63.

Такое состояніе свѣдѣній о трактуемой соли и побудило меня предпринять болѣе подробное изслѣдованіе ея какъ для подтвержденія уже имѣющихся данныхъ, такъ и для полученія новыхъ. Изъ дальнѣйшаго изложенія легко однако видѣть, что мнѣ не пришлось подтвердить и этихъ немногихъ данныхъ указаннаго автора, которыя оказались ошибочными.

Предлагаемая замѣтка пріобрѣтаетъ нѣкоторый интересъ при сопоставленіи ея результатовъ съ данными, полученными мною для хлорноватоалюминіевой соли и ея гидратовъ.

Приготовленіе и составъ соли.

Для приготовленія бромноватоалюминіевой соли я предпочелъ воспользоваться не прямымъ способомъ, какъ Раммельсбергъ, а реакціей двойного обмѣна бромноватаго барія и сѣрноокислаго алюминія:



Вслѣдствіе слабой растворимости бромноватаго барія, послѣ отфильтрованія отъ осадка сѣрноокислаго барія полученъ былъ довольно значительный объемъ (около двухъ литровъ) жидкости, содержащей въ растворѣ бромноватоалюминіеву соль. Эта жидкость осторожно выпаривалась на водяной банѣ до $\frac{2}{3}$ объема, причемъ эта операція была тотчасъ же прекращена, какъ только были замѣчены первые слѣды слабаго розовато-буроватаго окрашиванія и легкій запахъ. По охлажденіи исчезли однако и эти ничтожные слѣды разложенія, послѣ чего растворъ концентрировался уже при обыкновенной температурѣ, но въ разрѣженномъ пространствѣ, надъ крѣпкой сѣрной кислотой.

Спустя нѣкоторое время, когда объемъ раствора сильно уменьшился, получилась тяжелая, довольно густая жидкость съ едва замѣтнымъ запахомъ и едва уловимой окраской. Послѣдняя выдѣлила затѣмъ при обыкновенной температурѣ сразу довольно значительную массу мелкихъ кристалловъ, совершенно не похожую на ту „zähe, klare Masse ohne Zeichen der Krystallisation“, о которой упоминаетъ Раммельсбергъ. (Вѣроятно, у послѣдняго содержаніе воды въ растворѣ получилось менѣе девяти частицъ на одну частицу безводной соли, благодаря чему ему и не удалось выдѣлить легко получаемый и хорошо кристаллизующійся

¹⁾ Ж. Р. Х. О. 36, 468 (1904).

девятиводный гидратъ). Кристаллы, однако, были не настолько хорошо образованы и крупны, чтобы можно было хорошо замѣтить и съ увѣренностью назвать кристаллическую форму. Выдѣлившіеся кристаллы послѣ тщательнаго отжиманія въ пропускной бумагѣ оказались несравненно менѣе гигроскопичными, чѣмъ это наблюдалось для обоихъ полученныхъ мною гидратовъ хлорноватоалюминиевой соли, такъ что выставленные на воздухъ они даже при продолжительномъ стояніи лишь слегка смочаются и слипаются, но совсѣмъ не расплываются въ жидкость.

Составъ выдѣлившихся кристалловъ опредѣлялся на основаніи процентнаго содержанія въ нихъ окиси алюминія и брома.

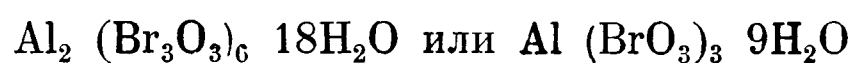
Содержаніе окиси алюминія опредѣлялось простымъ прокаливаніемъ навѣски кристалловъ въ платиновомъ тиглѣ; взвѣшивалась безводная окись алюминія, причемъ:

1)	2,0802	дали	0,1900	Al_2O_3 ,	что отвѣч.	9,13%	Al_2O_3 .
2)	0,6585	"	0,0600	"	"	9,11	"
							Сред. 9,12% Al_2O_3 .

Содержаніе брома въ кристаллахъ опредѣлялось іодометрическимъ путемъ, разлагая навѣску растворомъ іодистаго калия съ прибавленіемъ слабой соляной кислоты; выдѣляющійся при этой реакціи іодъ титровался затѣмъ растворомъ сѣрноватистонатріевой соли съ содержаніемъ 0,01 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ въ 100,94 куб. сант., причемъ:

3)	0,2597	потреб.	81,61	к. с.	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,	что отвѣч.	41,49%	Br.
4)	0,1142	"	35,93	"	"	"	41,54	"
5)	0,1810	"	57,17	"	"	"	41,70	"
								Сред. 41,58% Br.

Полученныя данныя позволяютъ выразить составъ выдѣлившихся кристалловъ слѣдующей формулой:



При сравненіи съ теоретическими цифрами для этого девятиводнаго гидрата получаются слѣдующія разности:

Теорія:	8,91%	Al_2O_3	и	41,83%	Br.
Получено:	9,12	"	"	41,58	"
		+ 0,21%			
			— 0,25%		

Найденныя уклоненія легко объясняются нѣкоторой гигроскопичностью кристалловъ и слѣдами разложенія.

Для сравненія привожу также соотвѣтствующія цифры для смежныхъ гидратовъ.

	16H ₂ O	18H ₂ O	20H ₂ O
Al ₂ O ₃	9,21 ⁰ „	8,91 ⁰ „	8,64 ⁰ „
Br	43,23 „	41,83 „	40,55 „
Мол. вѣсъ	1111,0 „	1147,04 „	1183,1 „

С в о й с т в а.

Сравнительно слабая гигроскопичность кристалловъ, о которой упоминалось уже выше, позволила опредѣлить температуру плавленія полученной соли, плавящейся повидимому безъ разложенія. Именно при температурѣ 62,3° наблюдается появленіе первыхъ слѣдовъ жидкости, и только при нѣсколько высшей температурѣ начинается замѣчаться выдѣленіе бурыхъ паровъ и вспѣниваніе полуплавленной массы соли. При этомъ обѣ фазы процесса замѣчаются вполне отчетливо.

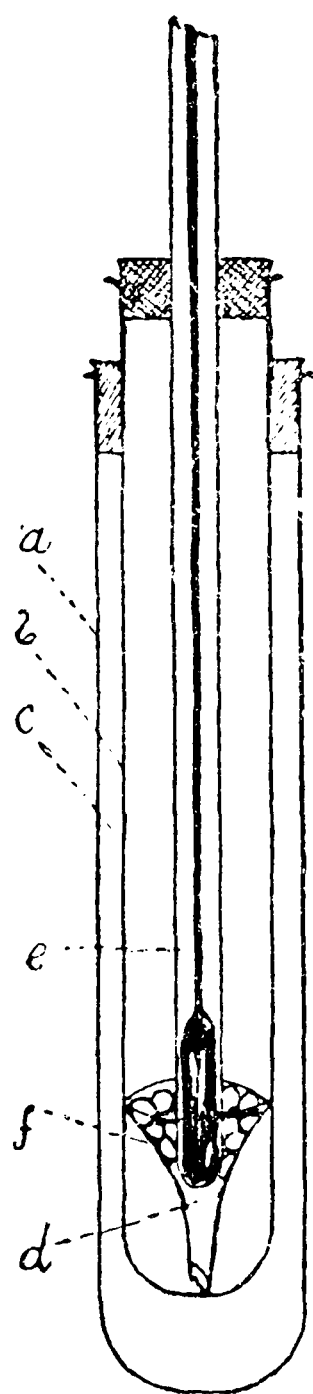


Рис. 1.

Определеніе температуры плавленія (см. рис. 1) производилось по способу, сходному съ тѣмъ, когда пользуются небольшими количествами вещества и капилляромъ: та же баня съ водой, глицериномъ или сѣрной кислотой, та же двойная стеклянная муфта изъ пробирокъ (*a* и *b*) вокругъ термометра съ воздушнымъ слоемъ между ними (*c*). Разница лишь въ томъ, что вмѣсто капилляра для помѣщенія вещества (нѣсколько кристалликовъ) — употребляется тонкостѣнный стеклянный конусъ (*d*), открытый съ обоихъ концовъ, причемъ острымъ концомъ онъ опирается о дно второй пробирки, верхнимъ же краемъ мѣстами касается ея стѣнокъ. Сверху же вводится термометръ (*e*) до прикосновенія съ внутренними стѣнками конуса, причемъ испытуемое вещество (*f*), лежа тонкимъ слоемъ на стѣнкахъ конуса, окружаетъ или касается въ то же время и шарика термометра. При этихъ условіяхъ температура, показываемая термометромъ въ моментъ плавленія крупинокъ вещества, лежащихъ на внутренней стѣнкѣ конуса, весьма близка къ температурѣ плавленія вещества, во всякомъ случаѣ ближе, чѣмъ въ

томъ случаѣ, если наблюдать начало плавленія вещества, лежащаго на днѣ второй пробирки. Въ послѣднемъ случаѣ можно замѣтить, что крупинки вещества на днѣ плавятся замѣтно раньше лежащихъ между шарикомъ термометра и внутренними стѣнками конуса. Моментъ плавленія послѣднихъ удобно наблюдается, смотря сбоку на просвѣтъ, причемъ легко замѣтить начало и конецъ плавленія отдѣльныхъ кусочковъ, а также и разложеніе вещества, разъ оно имѣетъ мѣсто въ дѣйствительности.

Этотъ способъ наблюденія температуры плавленія при небольшихъ количествахъ вещества я рѣшаюсь рекомендовать для замѣны обычнаго способа наблюденія съ капилляромъ, который, какъ извѣстно, далеко не отличается точностью (такъ какъ даваемая имъ величины для температуръ плавленія обыкновенно выше истинныхъ).

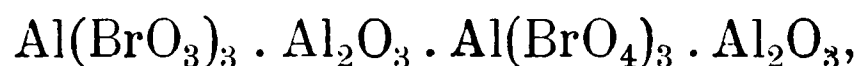
При нагреваніи на водяной банѣ кристаллы состава $\text{Al}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ плавятся при указанной температурѣ и затѣмъ разлагаются съ выдѣленіемъ бурыхъ паровъ. Послѣ продолжительнаго сушенія остатка при 100° получается сухая, мало гигроскопическая масса буровато-красноватаго цвѣта, содержащая, какъ видно изъ нижеприведенныхъ анализовъ, $29,5\%$ Al_2O_3 и $22,41\%$ Br, вытѣсняющаго въ присутствіи соляной кислоты іодъ изъ іодистаго калия, т. е. брома, принадлежащаго бромноватой кислотѣ.

6) 0,3290 дали 0,0962 Al_2O_3 , что отвѣч. $29,24\%$ Al_2O_3 .

Бромъ бромноватой кислоты опредѣлялся, какъ выше, іодометрически, пользуясь тѣмъ же растворомъ сѣрноватистокислаго натрія съ содержаніемъ $0,01\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ въ 100,94 к. с., причемъ:

7) 0,1638 потребов. 37,80 к. с. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, что отвѣч. $22,41\%$ Br.

При указанномъ способѣ разложенія бромноватоалюминиевой соли, трудно, конечно, рассчитывать получить достаточно однородный продуктъ. Тѣмъ не менѣе не мѣшаетъ указать, что полученные цифры (ан. 6 и 7) близко подходят къ теоретическимъ для вещества состава:



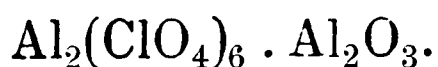
въ которомъ іодометрически титруется лишь бромъ бромноватой соли, т. е. $\frac{1}{2}$ всего брома.

Теорія для $\text{Al}_2(\text{BrO}_3)_3(\text{BrO}_4)_3 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ $28,57\%$ Al_2O_3 и $22,35\%$ Br.

Получено:	29,24	„	22,41	„
Разница:	+ 0,67		+ 0,06	

Приведенныя цифры, не позволяя высказаться категорически, дѣлаютъ однако весьма вѣроятнымъ предположеніе, что при указанныхъ условіяхъ (при температурѣ 100°) продуктъ разложенія бромноватоалюминіевой соли состоитъ въ главной массѣ изъ соединенія основныхъ солей бромноватой и бромной кислотъ приведенной формулы.

Напомнимъ здѣсь, что при рѣзкомъ нагрѣваніи хлорноватоалюминіевой соли, когда разложеніе ея происходитъ безъ взрыва ¹⁾, получается масса состава:



Совершенно естественно такимъ образомъ, что при болѣе низкой температурѣ (100°) и, какъ болѣе прочная, бромноватая соль того же металла не успѣваетъ перейти цѣликомъ въ основную бромную, останавливаясь въ процессѣ разложенія на полдорогѣ; съ другой стороны остатокъ отъ разложенія содержитъ вдвое болѣе Al_2O_3 , т. е. является болѣе основнымъ, чѣмъ продуктъ разложенія хлорноватоалюминіевой соли.

Какъ и слѣдовало ожидать, бромноватокислый алюминій не можетъ быть полученъ въ безводномъ состояніи безъ разложенія. При обезвоживаніи въ разрѣженномъ пространствѣ надъ сѣрной кислотой на другой же день обнаруживается появленіе слабой бурожелтой окраски и характерный запахъ брома. При дальнѣйшемъ стояніи окрашиваніе увеличивалось, и спустя 2—3 недѣли соль приняла окраску, чрезвычайно напоминающую по цвѣту глетъ, причемъ окрашиваніе не ограничивается поверхностью кристалликовъ соли, но является сплошнымъ. При нѣкоторой близости цвѣта окраска не можетъ быть конечно приписана бромѣ; мало вѣроятно также предположеніе, что она принадлежитъ безводной соли. Возможно, что это цвѣтъ, свойственный бромокиси алюминія. По истеченіи пяти мѣсяцевъ взвѣшиваніе показало, что при указанныхъ условіяхъ кристаллы теряютъ не только всю воду, но и часть брома, что уже указывается и запахомъ.

Повтореніе взвѣшиванія, черезъ тотъ же промежутокъ времени, обнаружило наличность всего 39% взятой навѣски, тогда какъ для безводной соли нужно ожидать 71,73%.

8) 0,5480 оставили черезъ 5 мѣс. 0,3058, т. е. 55,8%

„ „ 10 „ 0,2136, т. е. ок. 39%.

¹⁾ Loc. cit. стр. 473.

Для сравненія съ хлорноватоалюминіевою солью и въ дополненіе данныхъ касательно послѣдней укажемъ потери вѣса для этой соли въ тѣ-же сроки.

0,5033	$\text{Al}(\text{ClO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	оставили	черезъ	2 мѣс.	0,4997
"	"	"	"	5 "	0,4838
"	"	"	"	10 "	0,4321, т. е. 85,85%.

Изъ этихъ данныхъ легко видѣть, что при тѣхъ же условіяхъ шестиводный гидратъ хлорноватоалюминіевой соли несравненно прочнѣе бромноватой, теряя воду и разлагаясь лишь съ большимъ трудомъ и въ незначительной степени. Такъ по истеченіи 10 мѣс. указанная навѣска теряетъ всего нѣсколько сотыхъ грамма, оставляя 85,85% своего вѣса, тогда какъ полное обезвоживаніе этого гидрата оставило бы около 70%.

Продолжая сравненіе обѣихъ солей, укажемъ также, что при прибавленіи анилина къ концентрированному раствору бромноватоалюминіевой соли жидкость застываетъ вслѣдствіе обильнаго выдѣленія гидрата окиси алюминія, изъ слабыхъ же растворовъ выпадаетъ обычный студенистый осадокъ. Студенистая масса, полученная въ первомъ случаѣ, быстро начинаетъ окрашиваться въ розоватый цвѣтъ, который затѣмъ черезъ грязно-вишневый переходитъ въ почти черный. Такимъ образомъ, мы и въ данныхъ условіяхъ окисленія анилина наблюдаемъ образованіе продукта его — нигранилина.

Подобно хлорноватоалюминіевой соли и бромноватый алюминій обладаетъ сильно окислительными свойствами. Такъ, растворъ хлористаго марганца окисляется имъ съ выдѣленіемъ гидрата перекиси марганца, хромовые квасцы переводятся въ соль хромовой кислоты, растворъ іодистаго калия выдѣляетъ свободный іодъ. Кромѣ того ртуть съ растворомъ $\text{Al}(\text{BrO}_3)_3$ даетъ на холоду бѣлый осадокъ, который при нагреваніи растворяется и чернѣетъ съ растворомъ амміака. Металлическій алюминій дѣйствуетъ нѣсколько слабѣе, а при нагреваніи столь же энергично, какъ и при магніѣ.

Составъ полученнаго мною девятиводнаго гидрата бромноватаго алюминія $\text{Al}_2(\text{BrO}_3)_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Al}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ —тотчасъ же опредѣляетъ собою и мѣсто его въ системѣ галоидныхъ и оксигалоидныхъ солей, какъ оно дается теоріей химическихъ формъ проф. Ф. М. Флавицкаго ¹⁾.

¹⁾ Ж. Р. Х. О. 23, 101 и слѣд.

Согласно этой теоріи описанный гидратъ является представителемъ 2-ой начальной формы и отвѣчаетъ моногидрортокислотѣ вида $RH(OH)_6 = RHO_3 + 3H_2O$.

Этотъ фактъ является, такимъ образомъ, новымъ подтвержденіемъ предсказаній теоріи химическихъ формъ. Представляется весьма вѣроятнымъ, что и для іодноватоалюминіевой соли удастся констатировать существованіе гидратовъ, предуказанныхъ этой теоріей. Этимъ увеличивается интересъ полученія и изслѣдованія названной соли, о которой въ литературѣ не имѣется никакихъ свѣдѣній.

Работа выполнена въ лабораторіи неорганической химіи проф. Ф. М. Флавицкаго.

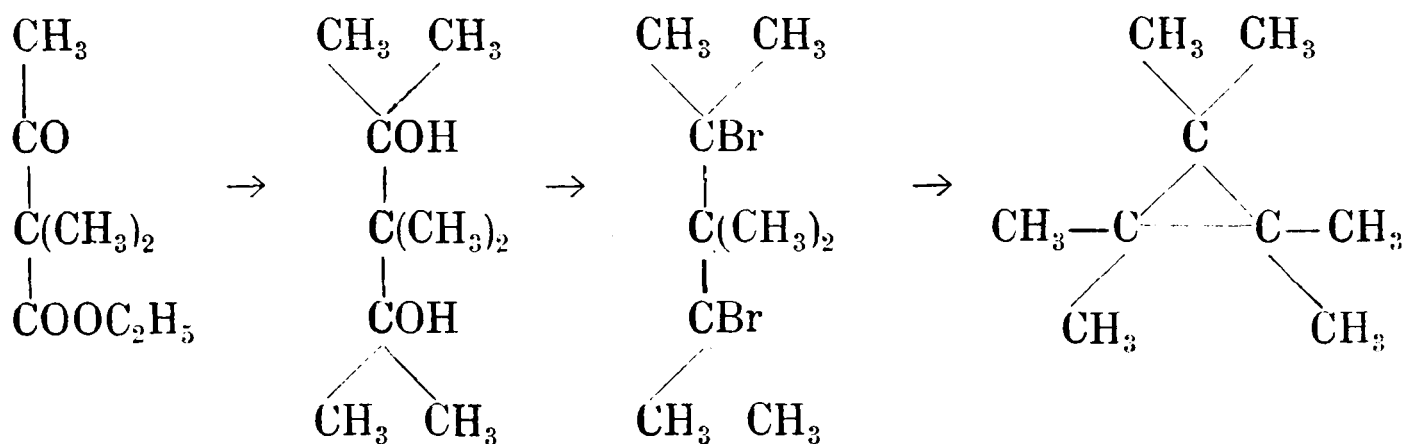
Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

363. Синтезъ гексаметилтриметиленгликоля и его превращенія.

А. Н. С л а в я н о в а.

I. Теоретическая часть.

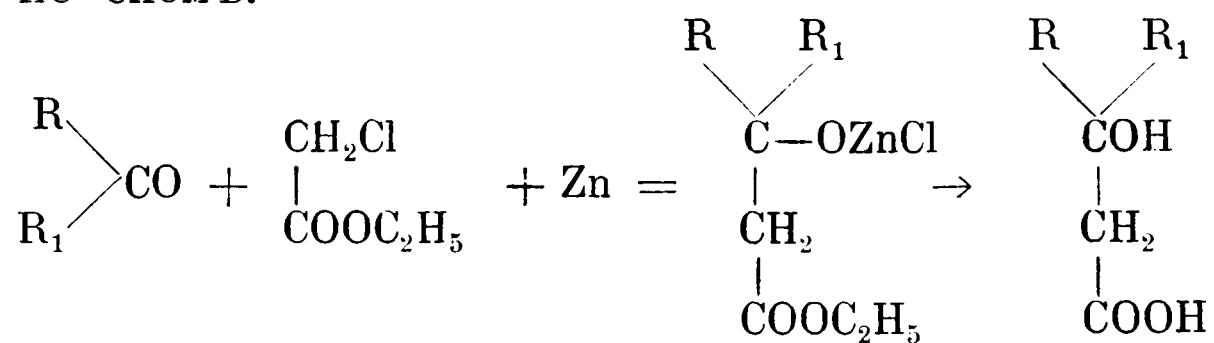
Еще зимой 1902 — 1903 года въ лабораторіи органической химіи Спб. Университета я произвелъ синтезъ гексаметилтриметиленгликоля по методу Гриньяра, пользуясь диметилацетоуксуснымъ эфиромъ, какъ исходнымъ веществомъ. Но работа была прервана на два года и только въ 1905—1906 году я могъ закончить изслѣдованіе. Конечной цѣлью работы былъ синтезъ гексаметилтриметилена слѣдующимъ путемъ: диметилацетоуксусный эфиръ съ магнійіодметиломъ по Гриньяру образуетъ гликоль, изъ котораго дѣйствіемъ бромистаго водорода я рассчитывалъ получить дибромидъ $C_9H_{18}Br_2$, который въ свою очередь отнятіемъ брома цинковой пылью по Густавсону я хотѣлъ превратить въ гексаметилтриметиленъ:



Дальнѣйшее изложеніе покажетъ, что гексаметилтриметиленъ получить такимъ способомъ невозможно, такъ какъ гликоль, полученный мной, весьма непрочное соединеніе и не даетъ соотвѣствующаго дибромюра съ девятью атомами углерода.

На засѣданіи Отдѣленія Химіи Р. Ф. Химическаго Общества 2 марта 1906 года Н. М. Кижнеръ сообщилъ ¹⁾ о произведенномъ А. П. Калишевымъ синтезѣ гексаметилтриметиленгликоля и его распаденіи на ацетонъ и тетраметилэтиленъ. Тогда Ж. И. Юцичъ сообщилъ ²⁾ о томъ, что мною еще раньше полученъ гликоль и въ общихъ чертахъ выяснено его распаденіе — констатировано присутствіе тетраметилэтилена. Такъ какъ первоначальная цѣль моей работы этимъ путемъ недостижима, то я заканчиваю настоящей статьей работу въ направленіи изученія распаденія гликоля, считая не безинтереснымъ сообщить результаты моего изслѣдованія, которые освѣщаютъ данныя, добытыя еще Гриньяромъ, при дѣйствіи CH_3MgI на диэтилацетоуксусный эфиръ.

На полученіе гликоля меня навела статья Гриньяра о дѣйствіи магнійорганическихъ соединеній на β -кетоефиры ³⁾. Интересъ этой статьи заключается въ выясненіи вопроса о различіи въ реакціонной способности карбонильной и эфирной группъ въ одной и той же молекулѣ по отношенію къ синтезу съ магнійорганическими соединеніями. Для цинкорганическихъ соединеній работами Реформатскаго ⁴⁾ установлено, что при реакцированіи кетоновъ (или алдегидовъ) съ цинкомъ моногалоидэфирами эфирная группа совершенно не вступаетъ въ реакцію; въ результатѣ синтеза Реформатскій получилъ цѣлый рядъ третичныхъ β -оксикислотъ по схемѣ:



По отношенію къ магнійорганическимъ соединеніямъ α , γ , δ ... и т. д. кетоефиры реагируютъ такъ, что карбониль, какъ болѣе электроотрицательная группа, реагируетъ первымъ, послѣ чего при дальнѣйшемъ взаимодействіи вступаетъ въ реакцію и эфир-

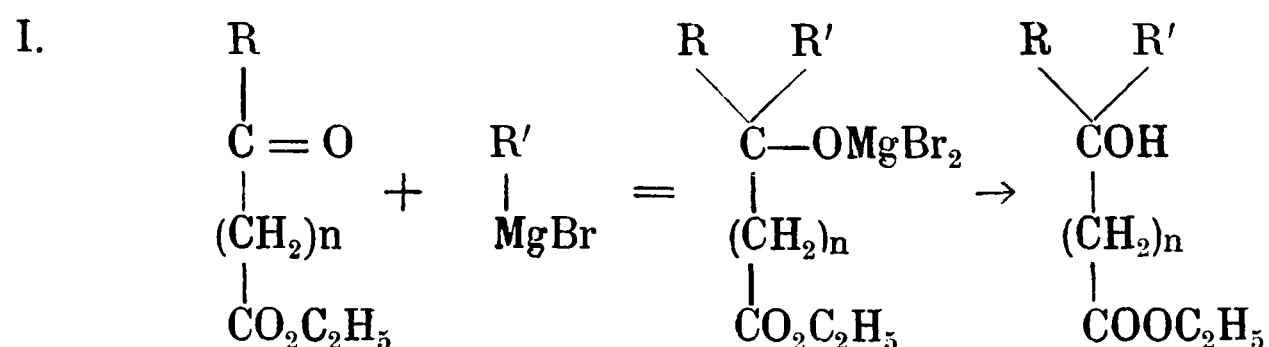
¹⁾ Протоколы засѣданій Р. Х. О, 1906, 68.

²⁾ Тамъ-же 69.

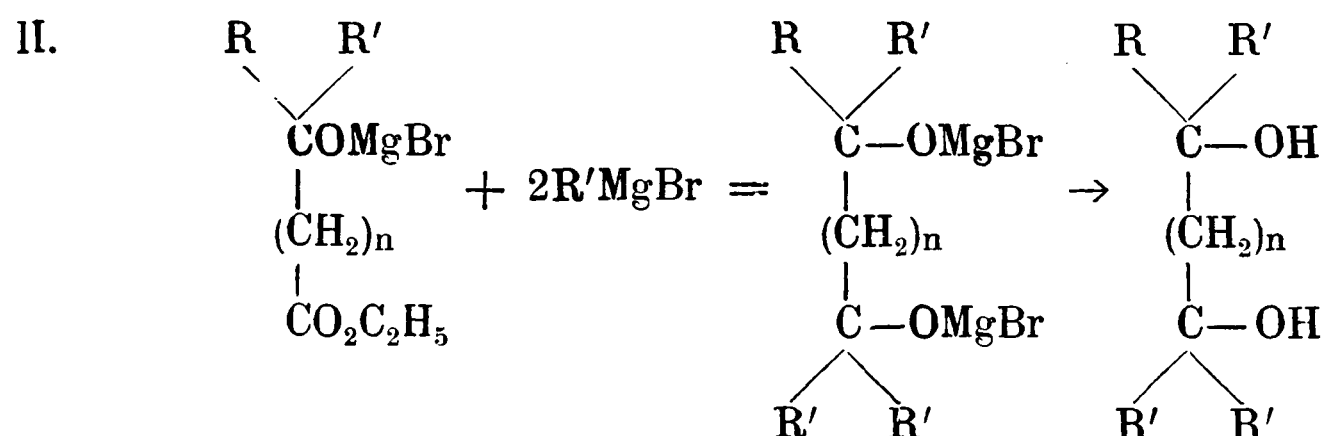
³⁾ С. Р. 132, 833.

⁴⁾ Ж. Р. Х. О. 22, 45.

ная группа ¹⁾. По окончаніи реакціи между 1 мол. кетоэфира и 1 мол. RMgGal получается комплексное магниевое соединеніе, дающее по разложеніи водой эфиръ оксикислоты; т. о. первая фаза реакціи выражается схемой ($n \geq 2$ или $= 0$ при α -кето-эфирахъ):



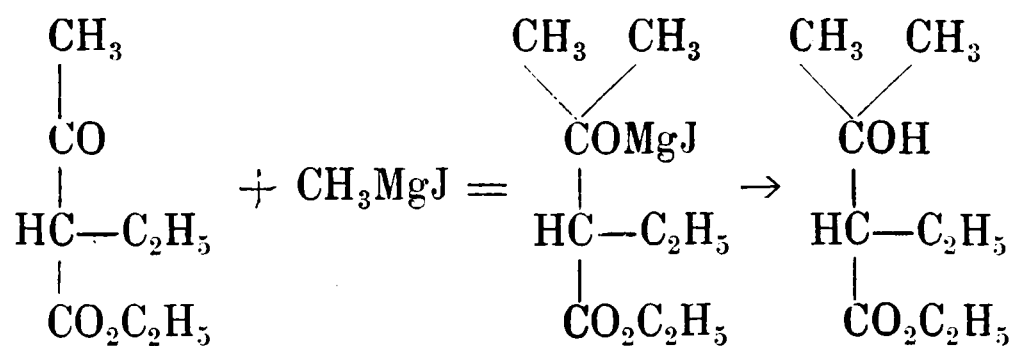
Если же прилить еще 2 мол. RMgGal , то вступаетъ въ реакцію и эфирная группа и въ результатѣ синтеза получается двутретиный гликоль:



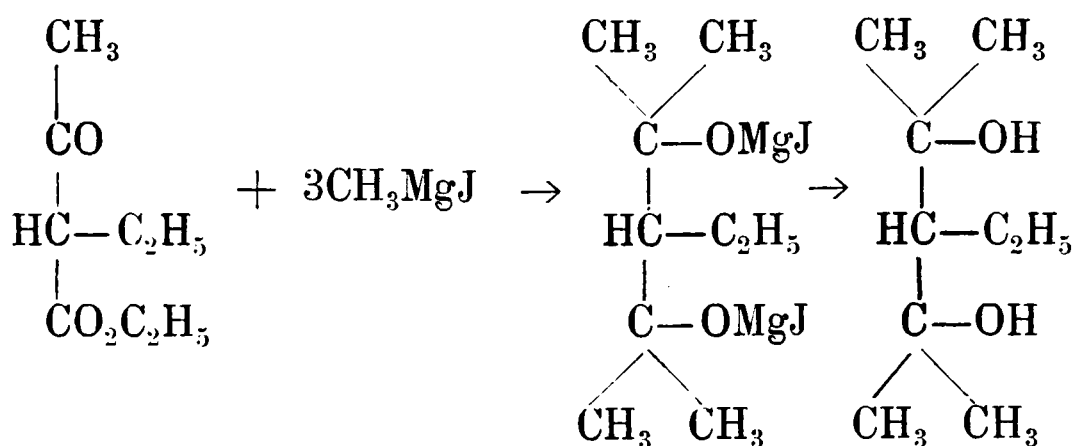
Этотъ ходъ анализа доказанъ Гриньяромъ на многочисленныхъ примѣрахъ. Напримѣръ, для α -кетоэфировъ, изъ изоамилпировинограднаго эфира съ CH_3MgJ получена α -оксиизомасляная кислота, а съ бромистымъ магниѣизоамилломъ—метилизоамилгликолевая кислота. Изъ γ -кетоэфировъ получаютъ большею частью лактоны соотвѣтствующихъ оксикислотъ и окиси гликолей; γ -кетоэфиры всегда образуютъ гликоли, а α -кетоэфиры не даютъ ихъ: чѣмъ далѣе другъ отъ друга отстоятъ активныя группы, тѣмъ онѣ становятся зависимѣ другъ отъ друга. β -кетоэфиры, по Гриньяру, реагируютъ неправильно, поскольку возможна энольная структура кетоэфира: такъ, ацетоуксусный эфиръ никакого гликоля не образуетъ, въ результатѣ синтеза на половину регенерируется ацетоуксусный эфиръ, наполовину образуется его Mg -производное, которому Гриньяръ придаетъ формулу по типу формулъ щелочей Михаэля; при реакціи выдѣляется метанъ. Благодаря этимъ даннымъ Гриньяръ принимаетъ, что ацетоуксусный эфиръ реагируетъ здѣсь исключительно въ энольной формѣ.

¹⁾ Ann. Ch. phys. [7] 27, 548—574; C. R. 135, 627.

Этилацетоуксусный эфиръ съ 1 мол. CH_3MgJ даетъ смѣсь неизмѣннаго кетоэфира и эфира метилэтил- β -оксимасляной кислоты (по I фазѣ):

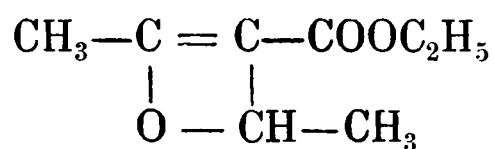


а съ 3 мол. CH_3MgJ —большая часть эфира все таки остается неизмѣнной, а частью реакція идетъ по II фазѣ съ образованіемъ тетраметилэтил- β -пропиленгликоля:

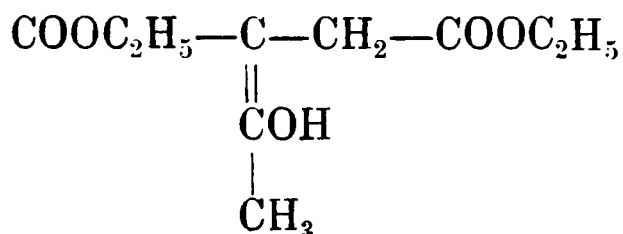


Диэтилацетоуксусный метиловый эфиръ $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ реагируетъ по наблюденіямъ Гриньяра неправильно: съ 1 мол. CH_3MgJ даетъ диэтилацетатъ метила $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$, съ 3 мол. CH_3MgJ получается обратно первоначальный эфиръ, затѣмъ углеводородъ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, продуктъ дегидратациі спирта $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, котораго изолировать не удалось; образованіе его Гриньяръ объясняетъ кетоннымъ расщепленіемъ частицы подѣ влияніемъ неправильнаго присоединенія частицы CH_3MgJ ; при этомъ долженъ образоваться ацетонъ, который при дѣйствіи CH_3MgJ образуетъ триметилкарбинолъ; но ни ацетонъ, ни триметилкарбинолъ Гриньяру не удалось выдѣлить.

Этилиденацетоуксусный эфиръ реагируетъ по Гриньяру въ окисной формѣ



Этиловый эфиръ ацетоянтарной кислоты реагируетъ въ энольной формѣ

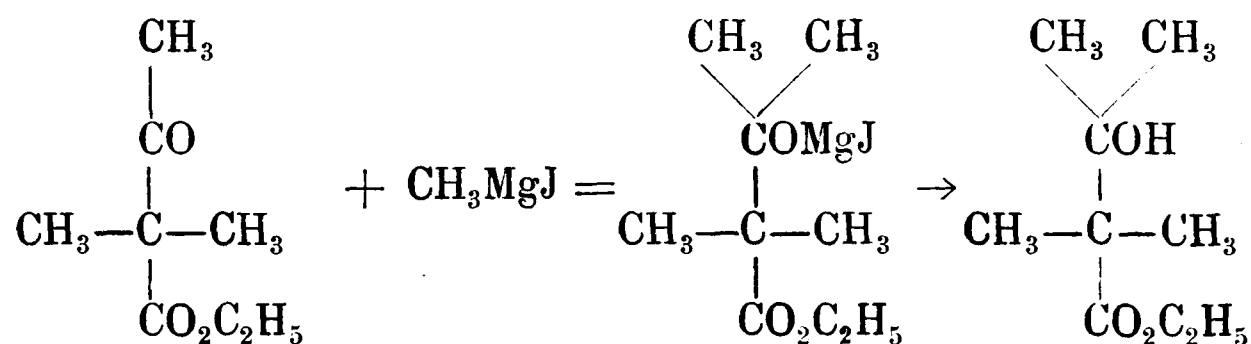


Въ работѣ Гриньяра указана одна подробность, которую я считаю причиной неудачи синтеза гликоля $(\text{CH}_3)_2\text{CONH}-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{CONH}(\text{CH}_3)_2$ изъ диэтилацетоуксуснаго эфира. Послѣ разложенія водой густую массу гидрата окиси магнія Гриньяръ обрабатываетъ уксусной кислотой до *кислой* реакціи: „on s'arrête d'ailleurs lorsque la liqueur devient claire et *légèrement acide*“ ¹⁾.

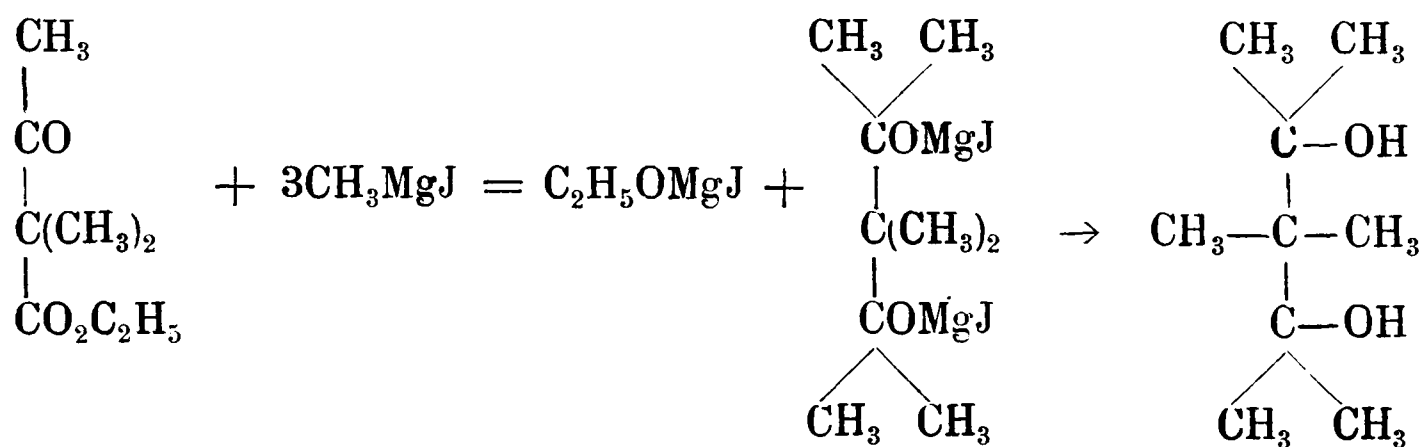
При полученіи моего гликоля я, руководствуясь этимъ указаніемъ, получилъ нѣсколько отрицательныхъ результатовъ: вмѣсто гликоля получились продукты его распада—тетраметилэтиленъ, ацетонъ и вода; дѣло въ томъ, что мой гликоль, а также, вѣроятно, и Гриньяровскій его гомологъ, чрезвычайно легко дегидратируется съ распаденіемъ на гексенъ и ацетонъ; это происходило всякій разъ, какъ только растворъ, извлекаемый эфиромъ, былъ хотя слабо-кислый: тѣхъ ничтожныхъ слѣдовъ уксусной кислоты, которые могутъ быть извлечены эфиромъ, совершенно достаточно для полного разложенія гликоля.

Переходя къ моему исходному веществу, диметилацетоуксусному эфиру, можно было предвидѣть на основаніи литературныхъ данныхъ образованіе двухъ соединений по слѣдующимъ схемамъ:

I. При разрушеніи только кетонной связи получаемъ въ результатъ эфиръ оксикислоты:



II. При дѣйствіи еще 2 мол. CH_3MgJ получаемъ окончательный продуктъ — гексаметилтриметиленгликоль:



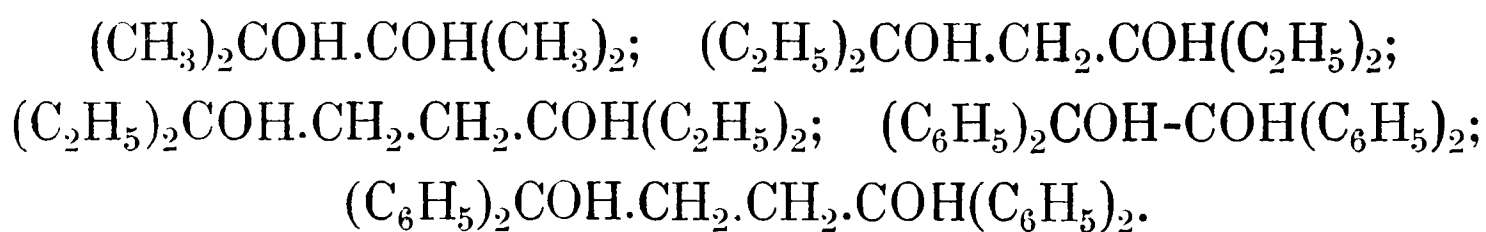
Кромѣ двухъ нормальныхъ продуктовъ реакціи, эфира оксикислоты и гликоля, можно было ждать и аномалій, въ видѣ про-

¹⁾ Ann. Ch. phys. 24, 463.

дуктовъ распадѣнія гликоля. Всѣ эти продукты, а также непро-
реагировавшая часть исходнаго вещества дѣйствительно оказа-
лись въ результатѣ синтеза.

Мною изслѣдовано также дѣйствіе CH_3MgI на диметилмало-
новый эфиръ; литературныя аналогіи и здѣсь позволяли пред-
видѣть образованіе нѣсколькихъ продуктовъ реакціи; еще въ
области цинкорганическихъ соединений изслѣдованія Зайцева ¹⁾
и Марковникова ²⁾ показали, что при реакціи цинкалкиловъ съ
щавелевыми эфирами вступаетъ въ реакцію только одна изъ
эфирныхъ группъ, послѣ чего другая теряетъ реакціонную спо-
собность, такъ что въ результатѣ синтеза получаются только
эфиры оксикислотъ. Что касается малоновыхъ эфировъ, то из-
слѣдованія Даймлера ³⁾, Матвѣева и Жуковскаго ⁴⁾ показали, что
цинкгалоидалкилы, не вступая въ реакцію съ эфирными группами,
реагируютъ съ водородомъ метиленной группы, образуя, напри-
мѣръ, въ случаѣ малоноваго эфира и $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ —диэтилмалоновый
эфиръ.

Съ магнійорганическими соединеніями, напротивъ, эфиры дву-
основныхъ кислотъ реагируютъ до конца, давая двутретичные
гликоли, частью образуя эфиры оксикислотъ; такъ что здѣсь за-
мѣчается послѣдовательность въ реагированіи одинаковыхъ группъ.
Валеръ ⁵⁾, а также позднѣе Дильтей и Ластъ ⁶⁾, дѣйствуя на эфиры
щавелевой, малоновой и янтарной кислотъ метил-, этил-, и фе-
нилмагніевыми соединеніями, получили цѣлый рядъ двутретич-
ныхъ гликолей:



Такимъ образомъ при полученіи гликоля изъ диметилмалоноваго
эфира кромѣ конечнаго продукта слѣдовало ждать также эфира
оксикислоты по слѣдующимъ схемамъ:

¹⁾ Ж. Р. Х. О. 8, 71; Ж. Р. Х. О. 9, 17.

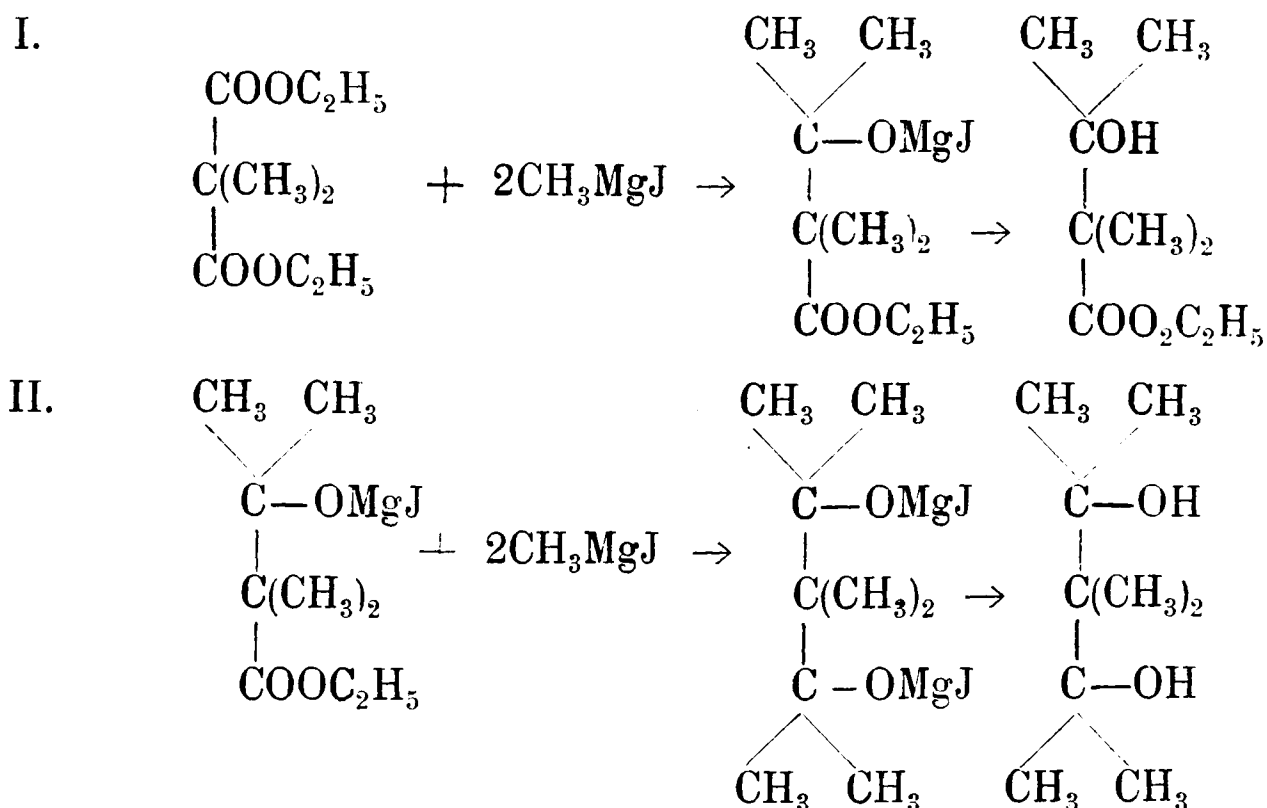
²⁾ Ж. Р. Х. О. 15, 407.

³⁾ Berl. Ber. 22, 203.

⁴⁾ Ж. Р. Х. О. 19, 297; Ж. Р. Х. О. 19, 601.

⁵⁾ С. Р. 132, 833; С. Р. 136, 694; Bull. Soc. Chim. 29, 683.

⁶⁾ Berl. Ber. 37, 2639.



И эфиръ оксикислоты, и гликоль оказались, дѣйствительно, въ результатѣ синтеза вмѣстѣ съ непрореагировавшей частью диметилмалоноваго эфира.

II. Экспериментальная часть.

1. Дѣйствіе магнійіодметила на диметилацетоуксусный эфиръ.

Исходнымъ веществомъ для синтеза гликоля у меня служилъ диметилацетоуксусный эфиръ, препаратъ отъ Кальбаума, перегнанный подъ уменьшеннымъ давленіемъ (т. кип. 70° — 73° при 14 мм.). Магнійіодмометиль приготовленъ по Гриньяру; реакціоннымъ сосудомъ служилъ баллонъ, стеклянная мѣшалка въ которомъ вращается посредствомъ мотора, дѣйствующаго нагрѣтымъ воздухомъ: для того, чтобы пары эфира не выходили наружу, имѣется ртутный запоръ; растворъ CH_3J , а затѣмъ кето-эфира въ сухомъ эфирѣ приливается черезъ капельную воронку, соединенную съ боковой трубкой, другая соединена съ обратнопоставленнымъ холодильникомъ, снабженнымъ хлоркальціевою трубкой и промывной стеклянкой Тищенко, съ KOH -растворомъ пирогаллола.

Къ 24,4 гр. магнія, находящагося подъ слоемъ сухого эфира, приливался эфирный растворъ (1:5 по объему) 142 гр. совершенно сухого CH_3J , хранившагося надъ CaCl_2 . По окончаніи реакціи, когда не было болѣе крупинокъ магнія, приливалось 50 гр. диметилацетоуксуснаго эфира въ эфирномъ растворѣ (1:3 по объему); лучше брать избытокъ CH_3MgJ , такъ какъ при этомъ выходъ увеличивается. Послѣ прибавленія всего количества кето-

эфира, баллонъ нагрѣвался до умереннаго кипѣнія эфира въ продолженіе 3—5 часовъ на водяной банѣ. Охладивъ баллонъ до 0°, содержимое выливалось въ колбу съ чистымъ снѣгомъ или льдомъ. Сливъ эфирный растворъ съ образовавшейся густой кашеобразной массы, я раньше растворялъ все въ уксусной кислотѣ и доводилъ до щелочной реакціи и выпаденія гидрата окиси магнія поташомъ. Впослѣдствіи же, чтобы избѣжать дегидратации гликоля во время прибавленія кислоты, извлекалъ эфиромъ непосредственно изъ этой густой массы. Эфирный растворъ продуктовъ реакціи высушивался сплавленнымъ поташомъ, эфиръ отгонялся на водяной банѣ и оставшееся въ баллонѣ густое масло перегонялось подъ уменьшеннымъ давленіемъ. При 11 мм. до 117° перегоняются жидкія фракціи съ холодильникомъ, затѣмъ оставшееся кристаллическое вещество—гликоль—перегоняется безъ холодильника и въ пріемникѣ превращается въ кристаллическую массу, которая очищалась возгонкой. Я останавлиюсь сначала на изслѣдованіи жидкихъ фракцій, кипящихъ до 117° при 11 мм., а затѣмъ перейду къ кристаллическому продукту реакціи, кипящему 118°—120°. Всѣ фракціи, полученныхъ изъ 50 гр. диметилацетоуксуснаго эфира при одномъ изъ удачныхъ синтезовъ, слѣдующіе:

т. кип.	35°—60°,	60°—68°,	68°—70°,	70°—118°,	118°—120°
гр.	2,	5,	26,	2,	12.

А. Изслѣдованіе продуктовъ реакціи, кипящихъ 35°—117° при 11 мм. Для того, чтобы освободиться отъ непрореагировавшаго диметилацетоуксуснаго эфира, всѣ фракціи, кипящія до 117° при 11 мм., соединенныя вмѣстѣ, обработаны воднымъ 20% поташомъ. Количества, вошедшія въ реакцію: 84 гр. K_2CO_3 , 335 гр. H_2O и 95 гр. жидкихъ продуктовъ реакціи, состоящихъ изъ фракцій:

т. кип. при 11 мм.	35°—60°,	60°—68°,	68°,	69°—70°,	70°—80°,	80°—117°
грамм.	6,	14,	25,	47,	2,	1.

Все это 15 часовъ нагрѣвалось до кипѣнія съ обратно поставленнымъ холодильникомъ, послѣ чего верхній слой уменьшился приблизительно въ 3 раза; затѣмъ все отогнано съ водянымъ паромъ и изслѣдованію подвергнуты отдѣльно: часть, оставшаяся въ колбѣ въ поташномъ растворѣ, не перегнавшаяся съ водянымъ паромъ,—и часть, перешедшая въ пріемникъ.

Поташный растворъ нейтрализованъ и доведенъ до кислой реакціи сѣрной кислотой и извлеченъ эфиромъ. Эфирный растворъ

при испареніи на часовомъ стеклѣ оставляетъ кристаллическій налетъ съ неясно образованными кристаллами. Эфирный растворъ высушенъ безводной сѣрнонатріевою солью, профильтрованъ, эфиръ отогнанъ на водяной банѣ. Оставшееся вещество въ баллонѣ подвергнуто перегонкѣ при 25 мм. Получены фракціи:

т. кип. при 25 мм.	55°—91°,	91°—110°,	110°
грамм.	5,	2,	16.

До 110° гонится жидкость съ рѣзкимъ, сильно кислымъ запахомъ; послѣ 110° оставшіеся въ баллонѣ кристаллы только возгоняются не плавясь. Поэтому перегонка была прекращена, кристаллы растворены въ эфирѣ, выкристаллизованы, отжаты на тарелкѣ и взогнаны при уменьшенномъ давленіи (25 мм.).

Кислая жидкость, кипѣвшая 55°—110° при 25 мм., вторично перегнана при 18 мм., причемъ получены фракціи:

	I	II	III	IV
т. кип. при 18 мм.	33°—44°,	45°—60°,	61°,	62°—81°
грамм.	0,2,	0,3,	6,	0,2.

Третья фракція, перегнавшаяся точно въ одномъ градусѣ, перегнана еще разъ при обыкновенномъ давленіи (764 мм.); жидкость начала кипѣть при 140°; до 151° перешло нѣсколько капель, все остальное перешло отъ 151°—153°. Элементарный анализъ этой фракціи, кипѣвшей 151°—153°, далъ слѣдующіе результаты:

I. 0,1350 гр. кислоты дали 0,2712 гр. CO₂ и 0,1112 гр. H₂O;
найдено С 54,79, Н 9,21.

II. 0,2463 гр. кислоты дали 0,4926 гр. CO₂ и 0,2019 гр. H₂O;
найдено С 54,55, Н 9,17.

Эти данныя отвѣчаютъ формулѣ C₄H₈O₂, для которой С54,51, Н9,15.

Изъ масляныхъ кислотъ по физическимъ константамъ вполне подходитъ къ описываемой кислотѣ изомасляная: т. кип. ея по послѣднимъ даннымъ ¹⁾: 61°,2 при 17,5 мм., и 153°,2 при 760,6 мм.; т. кип. кислоты, полученной мной: 61°, при 18 мм., и 151°—153° при 764°. Такое совпаденіе температуръ кипѣнія и данныхъ анализа заставляетъ признать, что мы имѣемъ дѣло съ изомасляной кислотой (CH₃)₂CH—COOH, которая образовалась вѣроятно вслѣдствіе кислотнаго расщепленія диметилацетоуксуснаго эфира при кипяченіи съ поташомъ. Кристаллическое вещество, очищенное,

¹⁾ Schmidt. Z. phys. Ch. 1891, 7, 457.

какъ выше указано, возгонкой, было подвергнуто анализу, который далъ слѣдующіе результаты:

I. Навѣска 0,1851 гр.; получено 0,3877 гр. CO_2 и 0,1599 гр. H_2O ;
найдено С 57,13, Н 9,66.

II. Навѣска 0,2259 гр.; получено 0,4732 гр. CO_2 и 0,1956 гр. H_2O ;
найдено С 57,13, Н 9,69.

Эти данныя отвѣчаютъ эмпирическому составу $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$, для котораго С—57,49, Н—9,65. Температура плавленія взогнанныхъ кристалловъ 152° — $152^\circ,5$; кристаллизуются изъ эфира въ видѣ квадратныхъ табличекъ.

Всѣ эти свойства позволяютъ признать это вещество за тетраметилэтиленмолочную кислоту $(\text{CH}_3)_2\text{CON} - \text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{COOH}$, для которой т. пл. опредѣлена Реформатскимъ ¹⁾ въ 152° — 153° , и которая также кристаллизуется изъ эфира табличками Fähnchen ²⁾. Найдя тетраметилэтиленмолочную кислоту, можно было предположить, что изомасляная кислота явилась, какъ продуктъ распада первой, аналогично распаденію (при перегонкѣ) α -диметил- β -этилэтиленмолочной кислоты на пропионовый альдегидъ и изомасляную кислоту, указанному Реформатскимъ и Шишковскимъ ³⁾;



Но непосредственный опытъ разложенія оксикислоты 20% растворомъ K_2CO_3 пятичасовымъ кипяченіемъ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ далъ отрицательный результатъ: оксикислота вся получена обратно, не обнаружено ни слѣда изомасляной кислоты и ацетона. Т. о. изомасляная кислота—продуктъ кислотнаго расщепленія диметилацетоуксуснаго эфира при кипяченіи съ K_2CO_3 . Часть продукта омыленія K_2CO_3 фракцій, кипѣвшихъ до 117° при 11 мм., перегнавшаяся съ водянымъ паромъ, состоитъ изъ капель масла на поверхности воднаго раствора; выдѣливъ изъ раствора поташомъ и соединивъ вмѣстѣ, вещество было изслѣдовано на присутствіе кетона (предполагался диметилизопропилкетонъ) насыщеннымъ растворомъ кислой сѣрнистонатріевой соли; но послѣ 15-часового стоянія не выдѣлилось никакихъ кристалловъ. Промывъ изслѣдуемое масло сухой двуугленатріевой солью, чтобы удалить NaHSO_3 и смывъ остатки

¹⁾ Berl. Ber. **28**, 2839.

²⁾ Ibidem.

³⁾ Ж. Р. Х. О. **33**, 158.

на фильтрѣ эфиромъ, вещество высушено поташемъ, профильтровано и перегнано; получены фракціи:

	I	II	III	IV	V	VI
т. кип.	38°—45°	45°—83°	84°—110°	111°—180°	181°—184°	184°—201°
граммы.	—	1,5,	0,7,	0,4,	5,0,	1,0.

I фракція—эфиръ, II тоже съ незначительной примѣсью, III, IV переходныя фракціи, V главная масса, VI продукты осмоленія. Главная фракція по температурѣ кипѣнія и запаху представляетъ изъ себя диметилацетоуксусный эфиръ (т. кип. 184°)¹⁾.

Б. Изслѣдованіе кристаллическаго продукта реакціи. Кристаллическое вещество, кипѣвшее 118°—120° при 11 мм., очищенное возгонкой, было проанализовано:

I. Навѣска 0,1527 гр., получено 0,3777 гр. CO₂ и 0,1717 гр. H₂O;
найдено С 67,46, Н 12,58.

II. Навѣска 0,1428 гр., получено 0,3534 гр. CO₂ и 0,1598 гр. H₂O;
найдено С 67,50, Н 12,52.

Элементарный анализъ доказываетъ, что гликоль имѣетъ эмпирическій составъ C₉H₂₀O₂, для котораго С 67,50, Н 12,50. Его строеніе, какъ гексаметилтриметиленгликоля (CH₃)₂СОН — С(CH₃)₂·СОН(CH₃)₂, устанавливается какъ способомъ полученія изъ кетоэфира и эфира двуосновной кислоты, такъ и продуктами его разложенія, описанными ниже. Гликоль представляетъ изъ себя безцвѣтные кристаллы камфорнаго запаха, жгучаго вкуса, прекрасно возгоняющіеся въ видѣ перистыхъ и дендритныхъ кристалловъ, плав. при 76°,5 и кипящихъ при 223°—225° при 753 мм. и 118° при 11 мм.

Гликоль мало растворимъ въ водѣ, хорошо въ спиртѣ и эфирѣ, менѣе растворимъ въ петролейномъ эфирѣ. Онъ весьма нестойкъ по отношенію къ слабымъ кислотамъ и весьма легко дегидратируется ими при самомъ незначительномъ нагреваніи: не говоря уже о минеральныхъ кислотахъ, какъ H₂SO₄, HBr, HCl, даже разведенные растворы органическихъ кислотъ, какъ 3% щавелевая кислота, даже 3% уксусная кислота нацѣло дегидратируютъ гликоль. Первоначальное предположеніе, что отнятіемъ 2H₂O образуется діенный углеводородъ CH₂ = C(CH₃)·C(CH₃)₂·C(CH₃) = CH₂, не оправдалось: частица гликоля при дегидратации претерпѣваетъ полное распадѣніе на ацетонъ, тетраметилэтиленъ и воду. Прежде чѣмъ излагать произведенныя мною превращенія

¹⁾ Beilstein 1, 606.

гликоля, я кратко изложу полученіе гликоля и изслѣдованіе побочныхъ продуктовъ при реакціи CH_3MgI на диметилмалоновый эфиръ.

Ведя реакцію при тѣхъ же условіяхъ, какія указаны выше для диметилацетоуксуснаго эфира, мною получено въ результатѣ масло, при перегонкѣ дающее также рядъ жидкихъ фракцій до 118° при 11 мм., а затѣмъ кристаллическую фракцію 118° — 120° , гексаметилтриметиленгликоль (выходъ около 20%). Жидкія фракціи также омылены 20% K_2CO_3 и подвергнуты перегонкѣ съ водянымъ паромъ. Въ поташномъ растворѣ найдена тетраметилэтиленмолочная кислота, а также очень незначительное количество изомасляной. Въ перегонѣ найденъ только диметилмалоновый эфиръ. Т. о. синтезъ гликоля съ помощью диметилмалоноваго эфира не даетъ никакихъ преимуществъ, т. к. выходъ (20%) меньше, чѣмъ изъ диметилацетоуксуснаго (25—30%), и никакихъ новыхъ интересныхъ побочныхъ продуктовъ не получается; единственное его значеніе для настоящей работы — лишнее доказательство структуры гликоля, а также подтвержденіе послѣдовательности въ реакірованіи одинаковыхъ группъ въ одной молекулѣ при синтезахъ по Гриньяру.

2. Превращенія гексаметилтриметиленгликоля.

А. Дегидратация гликоля. Ацетонъ и тетраметилэтиленъ. Какъ уже было упомянуто выше, если въ эфирный растворъ гликоля при его извлеченіи изъ продукта обработки водой попадутъ слѣды кислоты, гликоль при перегонкѣ подъ уменьшеннымъ давленіемъ весь нацѣло разлагается, улетаетъ, въ приѣмникѣ можно собрать только воду, пахнущую кислотой.

При извлеченіи непосредственно изъ массы, полученной послѣ разложенія водой, иногда также не удавалось получить гликоль, а только смѣсь продуктовъ его разложенія; вѣроятно, дегидратирующимъ образомъ дѣйствуютъ въ этомъ случаѣ слѣды магниевыхъ солей, которыя въ видѣ эфировъ могутъ попасть въ эфирный растворъ. Оказалось, что продукты разложенія гликоля въ обоихъ этихъ случаяхъ совершенно одинаковы. Чтобы изучить ихъ, дегидратация была произведена въ слѣдующихъ условіяхъ. Гликоль съ 5% уксусной кислотой подвергался 1— $1\frac{1}{2}$ часовому кипяченію съ обратно поставленнымъ холодильникомъ;

отгонкой продуктовъ дегидратации получена жидкость, кипящая въ предѣлахъ 53° — 130° при обыкновенномъ давленіи. Изъ нея выдѣлены два вещества, кипящія 53° — 60° и 72° — 73° ; выше кипящихъ фракцій очень мало. Фракція 53° — 60° , а также и выше до 72° при повторной перегонкѣ дала фракцію $55,5^{\circ}$ — 58° ; это—жидкость чистаго ацетоннаго запаха, растворимая въ водѣ, дающая съ КОН и іодомъ желтый зернистый осадокъ съ сильнымъ запахомъ іодоформа, что доказываетъ, что это одинъ изъ метил-кетонѣвъ; съ семикарбазидомъ $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}-\text{NH}_2$ въ уксуснокисломъ растворѣ выдѣляетъ обильный кристаллическій осадокъ семикарбазона, температура плавленія котораго послѣ отжиманія на тарелкѣ и промывки эфиромъ оказалась 187° , т. е. температурой плавленія ацетонсемикарбазона ¹⁾. Всѣ эти данныя съ полною очевидностью доказываютъ, что однимъ изъ продуктовъ дегидратации гликоля является ацетонъ, что, слѣдовательно, дегидратация гликоля связана съ распаденіемъ его частицы. Другой продуктъ дегидратации—углеводородъ, кипящій 72° — 73° , перегнанный надъ натріемъ, былъ проанализованъ; анализъ далъ слѣд. результаты:

I. 0,0980 гр. углеводорода дали 0,3073 гр. CO_2 и 0,1276 гр. H_2O ;
найденно С 85,52, Н 14, 55.

II. 0,0829 гр. углеводорода дали 0,2591 гр. CO_2 и 0,1064 гр. H_2O ;
найденно С 85,24, Н 14,36.

Эти данныя показываютъ, что углеводородъ изъ гликоля не $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (С87,01, Н12,99), а одинъ изъ этенныхъ углеводородовъ: для C_nH_{2n} вычислено С85,62, Н14,38. Молекулярный вѣсъ углеводорода опредѣленъ по способу Виктора Мейера.

I. 0,0669 гр. углеводорода вытѣснили 19,1 кб. см. сухого воздуха при температурѣ ванны 22° и атмосферномъ давленіи 753,1 мм. (съ поправкой на латунную шкалу по Ландольту). Пользуясь формулой Кюстера ²⁾ $M = \frac{28,08}{\text{сст}} \cdot \frac{G}{g \text{ VII}}$, гдѣ M —молекулярный вѣсъ, сст объемъ вытѣсненнаго воздуха, G навѣска и $g \text{ VII}$ вѣсъ 1 кб. см. воздуха при данныхъ условіяхъ температуры и давленія, найдено $M = 82,97$.

II. 0,0666 гр. углеводорода вытѣснили 18,9 кб. см. воздуха при температурѣ ванны 21°_1 и давленіи 753,2 мм. Найдено $M = 83,16$.

¹⁾ Beilstein, Ergänzungsband 1, 825.

²⁾ Logarithm. Rechentafeln f. Chemiker.

Вычисленъ молекулярный вѣсъ для C_6H_{12} 84. Слѣдовательно, полученный углеводородъ есть гексенъ. Чтобы опредѣлить его строеніе, опредѣленъ его удѣльный вѣсъ и изслѣдованъ бромюръ, получаемый присоединеніемъ брома въ петролейноэфирномъ растворѣ. Опредѣленіе уд. вѣса при 0° дало слѣд. результаты:

I. Вода при 0° , наполняющая пикнометръ, вѣситъ 5,0003 гр., углеводородъ при 0° —3,5780 гр.; отсюда $d_0 = 0,7155$.

II. Вѣсъ H_2O при 0° —3,1890 гр., вѣсъ C_6H_{12} при 0° —2,2711 гр.; слѣд. $d_0 = 0,7122$.

Присоединяя бромъ къ углеводороду въ петролейноэфирномъ растворѣ, полученъ бромюръ, плавящійся въ запаянномъ капиллярѣ 169° — 170° , анализъ котораго по Каріусу далъ слѣдующіе результаты:

I. 0,2542 гр. бромюра дали 0,3910 гр. $AgBr$;
найдено Br 65,45.

II. 0,3115 гр. бромюра дали 0,4802 гр. $AgBr$;
найдено Br_2 65,60.

Вычислено для $C_6H_{12}Br$ 65,54% Br .

Всѣ эти данныя совпадаютъ съ данными для тетраметилэтилена ¹⁾, который кипитъ 73° , имѣетъ уд. вѣсъ 0,712 и даетъ дибромюръ, плавящійся ²⁾ при 169° — 170° , 2,3-дибром-2,3-диметилбутанъ $(CH_3)_2CBr—CBr(CH_3)_2$; полученный бромюръ такъ же, какъ и этотъ, кристаллизуется изъ эфира длинными призматическими иглами, въ спиртѣ растворимъ труднѣе, чѣмъ въ эфирѣ. Вышеприведенными данными установлено строеніе продуктовъ разложенія гексаметилтриметиленгликоля подъ вліяніемъ кислотъ,—ацетона и тетраметилэтилена; дальнѣйшее изслѣдованіе, имѣющее цѣлью выяснитъ строеніе бромюра, полученнаго изъ гликоля дѣйствіемъ HBr , еще болѣе подтвердитъ это заключеніе. Для установки структуры упомянутаго бромюра былъ поставленъ опытъ присоединенія HBr къ углеводороду изъ гликоля; 5 гр. углеводорода обработаны 50 гр. HBr , насыщеннаго при 0° въ стеклянкѣ оранжеваго стекла. Послѣ 40 часовъ стоянія въ темномъ мѣстѣ съ частымъ взбалтываніемъ, реакціонная смѣсь вылита въ толченый ледъ; отдѣливъ закристаллизовавшійся бромюръ посредствомъ мокраго фильтра, промывъ ледяной водой и высушивъ надъ $CaCl_2$, бромюръ перегнанъ подъ уменьшеннымъ давленіемъ со ртутнымъ регуляторомъ при 70 мм. Получено три

¹⁾ Beilstein, 1, 119.

²⁾ Каширскій, Ж. Р. Х. О. 13, 84.

фракціи: I очень мало 45° — 58° , II главная масса 59° — 60° и III остатокъ, закристаллизовавшійся въ баллончикѣ; II фракція представляетъ изъ себя жидкость, плавящуюся при $+12^{\circ}$ — $+13^{\circ}$, замерзающую въ ледяной водѣ. Анализъ ея на бромъ далъ слѣд. результаты:

I. 0,2521 гр. бромюра дали 0,2868 гр. AgBr;
найдено Br 48,41.

II. 0,2356 гр. бромюра дали 0,2683 гр. AgBr;
найдено Br 48,46.

Вычислено для $C_6H_{13}Br$ Br = 48,44%.

Опредѣленъ также уд. вѣсъ бромюра.

Вѣсъ воды въ пикнометрѣ при 19° 1,0328 гр., вѣсъ бромюра при 19°
1,2283 гр., откуда $d_{19}^{19} = 1,1893$.

Данныя анализа указываютъ на эмпирическій составъ бромюра $C_6H_{13}Br$; при нормальномъ присоединеніи HBr къ тетраметилэтилену этому составу соотвѣтствовала бы симметричная структура монобромгидрина пинакона $(CH_3)_2CH—CBr(CH_3)_2$, соединенія до сихъ поръ не описаннаго.

Но имѣя въ виду легкость изомеризаціи пинаконовой структуры въ пинаколиновую и способность пинаколиноваго бромюра $(CH_3)_3C—CHBr—CH_3$ отъ малѣйшихъ примѣсей являться жидкимъ при комнатной температурѣ (т. пл. чистаго 24° — 25°), необходимо было изслѣдовать бромюръ дѣйствіемъ брома и омыленіемъ водой.

Но передъ тѣмъ какъ перейти къ изложенію этихъ опытовъ, я останавлиюсь на кристаллической фракціи перегонки продукта дѣйствія HBr на гексенъ. Кристаллическое вещество въ баллончикѣ растворено въ эфирѣ и выкристаллизовано (кристаллизуется въ формѣ длинныхъ призмъ, характерныхъ для $(CH_3)_2CBr—CBr(CH_3)_2$) изъ эфира. Т. плавл. кристалловъ послѣ первой кристаллизаціи 145° , а послѣ второй 168° — 199° ; т. о. при всѣхъ предосторожностяхъ нельзя избѣжать образованія небольшого количества дибромюра $(CH_3)_2CBr—CBr(CH_3)_2$. Если же бромистый водородъ не совершенно безцвѣтенъ, а слегка желтоватъ (какъ было у меня во время перваго опыта дѣйствія HBr) и, слѣд., содержитъ немного свободного брома, *весь* продуктъ реакціи будетъ состоять изъ одного дибромюра.

Перехожу къ дѣйствію брома на монобромгидринъ $C_6H_{13}Br$; 0,6 гр. бромюра въ петролейноэфирномъ растворѣ насыщены бромомъ при охлажденіи льдомъ. Послѣ 10 часовъ стоянія обез-

цвѣтившійся растворъ, промытый водой, высушенный CaCl_2 , оставленъ кристаллизоваться. Кристаллы въ формѣ звѣздочекъ, вынутые изъ маточнаго раствора, отжатые на простой глиняной тарелкѣ, промытые водой, плавилась при 166° , а послѣ перекристаллизаціи изъ эфира кристаллы въ формѣ характерныхъ длинныхъ призмъ показали т. пл. 169° . Слѣдовательно, дѣйствіе брома даетъ *симметрическій* дибромюръ, дибромтетраметилэтиленъ $(\text{CH}_3)_2\text{CBr—CBr}(\text{CH}_3)_2$.

Омыленіе монобромгидрина $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$ водой служитъ вторымъ доказательствомъ пинаконовой, симметричной двутретичной структуры его. Какъ извѣстно, первичные галоидалкилы не омыляются водой на холоду, вторичные омыляются съ трудомъ, третичные же омыляются очень легко, чѣмъ я и воспользовался для характеристики бромгидрина. 4,5 гр. бромюра, перегнавшагося въ одномъ градусѣ ($59^\circ\text{—}60^\circ$ при 70 мм.) помѣщены съ 31,5 гр. H_2O въ стекляночку съ деревянной пробкой и подвергнуты энергичному встряхиванію въ продолженіе 2 часовъ въ качалкѣ, приводимой въ движеніе моторомъ. Черезъ 2 часа верхній слой отфильтрованъ, промытъ водой, перенесенъ въ колбочку, высушенъ CaCl_2 , перегнанъ надъ металлическимъ натріемъ съ дефлегматоромъ; по температурѣ кипѣнія $72^\circ\text{—}73^\circ$ это вещество оказалось тетраметилэтиленомъ. Спиртъ высолень изъ воднаго раствора поташомъ, отдѣленъ, высушенъ окисью барія; перегнавъ полученную жидкость съ характернымъ камфорнымъ запахомъ надъ окисью барія въ маленькомъ баллончикѣ съ укороченнымъ точнымъ термометромъ, найдена т. кип. $116,7^\circ\text{—}117^\circ$ ¹⁾ при 748 мм., что вполне совпадаетъ съ т. кип. 117° при 744 мм., указанной Павловымъ ¹⁾ для диметилизопропилкарбинола $(\text{CH}_3)_2\text{CH—CON}(\text{CH}_3)_2$. Определена также т. плавл. спирта: моментально замерзающій въ смѣси ацетона съ твердой углекислотой, онъ расплавляется гладко въ предѣлахъ одного градуса— $14^\circ\text{—}13^\circ$ (для диметилизопропилкарбинола— 14°); обратную кристаллизацію въ охлаждающей смѣси (-17°) вызвать не удалось. Эти данныя доказываютъ, что омыленіе монобромгидрина даетъ диметилизопропилкарбинолъ и тетраметилэтиленъ, который, очевидно, образовался дегидратаціей карбинола подъ вліяніемъ HBr , освобождающагося изъ бромюра при омыленіи:



¹⁾ Lieb. Ann. 196, 123.

Б. Бромирование гликоля по времени предшествовало изученію дегидратации; поэтому, не зная еще легкости разложенія гликоля подѣйствіемъ кислотъ, я съ цѣлью полученія дибромюра $(\text{CH}_3)_2\text{CBr} - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{CBr}(\text{CH}_3)_2$ дѣйствовалъ сначала бромомъ и фосфоромъ, а затѣмъ, получивъ отрицательный результатъ, бромистымъ водородомъ, насыщеннымъ при 0° .

а) Дѣйствіе Р и Br. Въ баллонѣ помѣщено 8 гр. гликоля, 3,1 гр. красного фосфора, немного петролейнаго эфира; изъ дѣлительной воронки по каплямъ прилито 20 гр. брома въ петролейноэфирномъ растворѣ. Послѣ 6-часового кипяченія на водяной банѣ съ обратно - поставленнымъ холодильникомъ, растворъ бромюра отфильтрованъ, высушенъ, петролейный эфиръ отогнанъ, оставшійся кристаллическій бромюръ отжать на тарелкѣ, промыть водой, высушенъ и анализованъ на Br по Каріусу:

I. 0,1858 гр. бромюра дали 0,2830 гр. AgBr ;
найдено Br 64,83.

II. 0,1372 гр. бромюра дали 0,2040 гр. AgBr ;
найдено Br 63,27.

Темп. плавл. бромюра $143^\circ - 145^\circ$ опредѣлена въ запаянномъ капиллярѣ. Результаты анализа ясно указали, что произошло распадентіе скелета гликоля, такъ какъ для соотвѣтствующаго бромюра $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Br}_2$ $\% \text{Br}$ 54,54.

Этотъ результатъ совершенно понятенъ изъ предыдущаго: избытокъ брома подѣйствовалъ на образовавшійся тетраметилэтиленъ, давъ кристаллическій дибромтетраметилэтиленъ ($\% \text{Br} = 65,54$).

б) Дѣйствіе HBr , насыщ. при 0° . 8 гр. гликоля помѣщены въ стеклянку оранжеваго стекла со стеклянной пробкой, по охлажденіи до -3° прилито 80 куб. см. насыщенной при 0° HBr . Гликоль черезъ $\frac{1}{2}$ часа уже расплавился. Послѣ 9-дневнаго стоянія покраснѣвшее содержимое стеклянки вылито въ чистый снѣгъ; обезцвѣтившійся, закристаллизовавшійся бромюръ, опустившійся на дно, отдѣленъ, промытъ ледяной водою, высушенъ CaCl_2 и перегнанъ при 30 мм., причемъ получено 2 фракціи: I отъ $46^\circ - 50^\circ$ 5 гр. и II отъ $50^\circ - 85^\circ$ около 1 гр. Первая фракція, кристаллизовавшаяся нацѣло при охлажденіи снѣговой водою, очищена вымораживаніемъ: заморозивъ бромюръ въ охлаждающей смѣси (-20°), отжавъ на тарелкѣ на холоду при -11° , получены кристаллы, жидкіе при комнатной температурѣ,

плав. при $+10,^{\circ}5$. Для окончательной очистки бромюръ былъ еще разъ перегнанъ при 70 мм., причемъ онъ нацѣло перегнался отъ $58^{\circ}-60^{\circ}$. Анализъ на бромъ далъ слѣдующіе результаты:

I. 0,1838 гр. бромюра дали 0,2113 гр. AgBr;
найдено Br48,92.

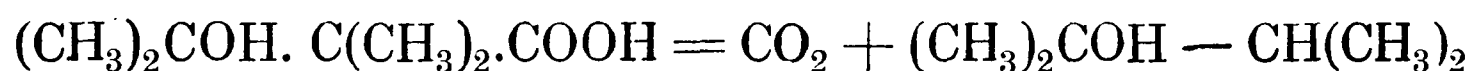
II. 0,2424 гр. бромюра дали 0,2752 гр. AgBr;
найдено Br48,31.

Для $C_6H_{13}Br$ имѣемъ $Br = 48,44\%$.

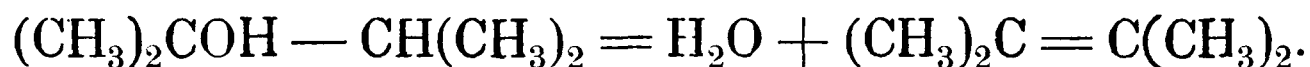
Такимъ образомъ дѣйствіе HBr, свободного отъ брома, даетъ монобромтетраметилэтиленъ, описанный выше.

Вышеприведенными данными устанавливается съ несомнѣнностью симметричное двутретичное строеніе монобромгидрина $(CH_3)_2CH - CBr(CH_3)_2$, получающагося изъ гликоля (а также тетраметилэтилена) дѣйствіемъ бромистаго водорода, а слѣдовательно становится вполне доказаннымъ распаденіе гликоля подъ вліяніемъ дегидратирующихъ веществъ на ацетонъ и тетраметилэтиленъ. Остается выяснитъ промежуточный продуктъ распаденія гликоля. Обращаясь къ литературнымъ даннымъ для распаденія β -оксикислотъ, аналогичныхъ гексаметилтриметиленгликолю, можно отмѣтить слѣдующіе факты:

Тетраметилэтиленмолочная кислота при перегонкѣ съ разведенной (1:5) H_2SO_4 разлагается на CO_2 и диметилизопропилкарбиноль:



Нечистая кислота при тѣхъ же условіяхъ даетъ еще тетраметилэтиленъ, продуктъ дегидратациі диметилизопропилкарбинола ¹⁾:



Дайнъ получилъ при окисленіи 2% $KMnO_4$ фенилоксипивалиновой кислоты—бензалдегидъ и оксимасляную кислоту ²⁾, а при окисленіи разведенной H_2SO_4 α -изопропил β -фенилэтиленмолочной кислоты—бензалдегидъ и изовалеріановую кислоту ³⁾.

При сухой перегонкѣ диэтил- β -оксимасляной кислоты образуется, по Шнаппу ⁴⁾, уксусный алдегидъ и диэтилуксусная кис-

¹⁾ Реформатскій, Berl. Ber. **28**, 2839.

²⁾ Ж. Р. Х. О. **29**, 658.

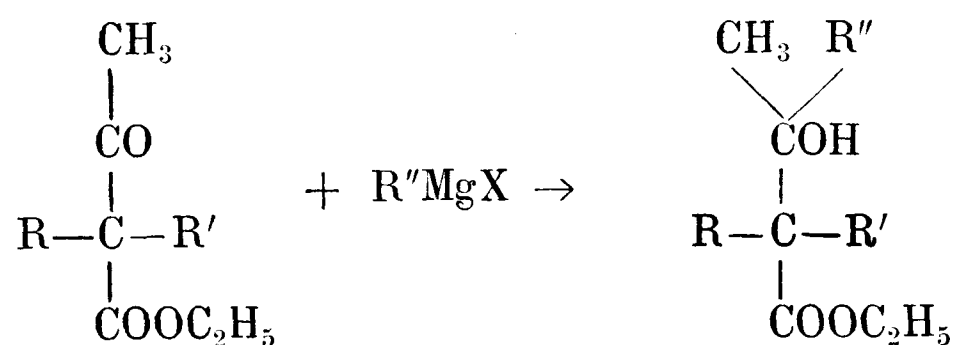
³⁾ Ж. Р. Х. О. **29**, 664.

⁴⁾ Lieb. Ann. **201**, 70.

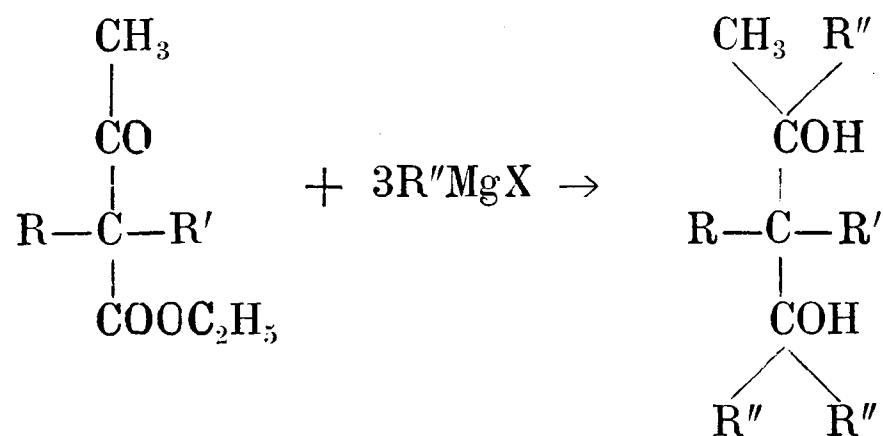
примѣняя различные магнійгалоидалкилы и двузамѣщенные ацетоуксусные эфиры и двузамѣщенные малоновые эфиры съ различными радикалами, мы имѣемъ возможность легкаго полученія β -оксикислотъ и двутретичныхъ β -пропиленгликолей съ разнообразными радикалами; послѣдніе же, благодаря легкости ихъ распада подъ вліяніемъ кислотъ, даютъ новый путь полученія съ хорошимъ выходомъ разнообразныхъ четырехзамѣщенныхъ этиленовыхъ углеводовъ и различныхъ кетоновъ.

Все это можно изобразить въ слѣдующей общей схемѣ (гдѣ R, R', R'' углеводородные радикалы, X галоидъ). Изъ двузамѣщенного ацетоуксуснаго эфира:

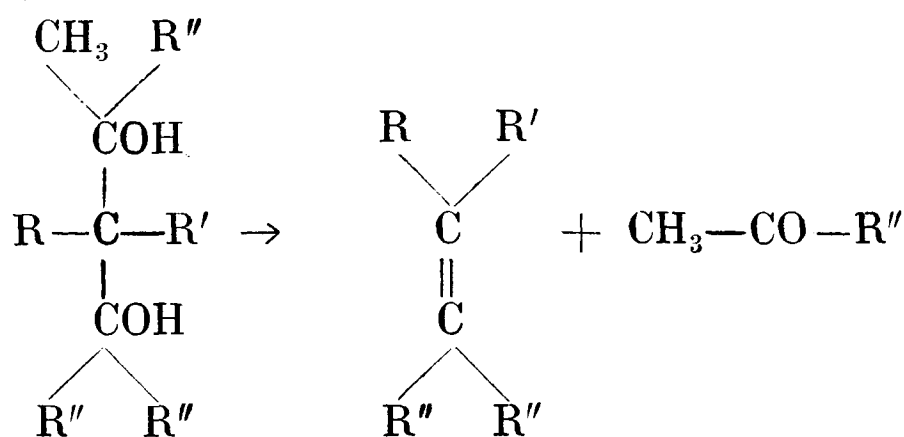
I полученіе эфировъ оксикислотъ:



II полученіе двутретичныхъ β -гликолей:

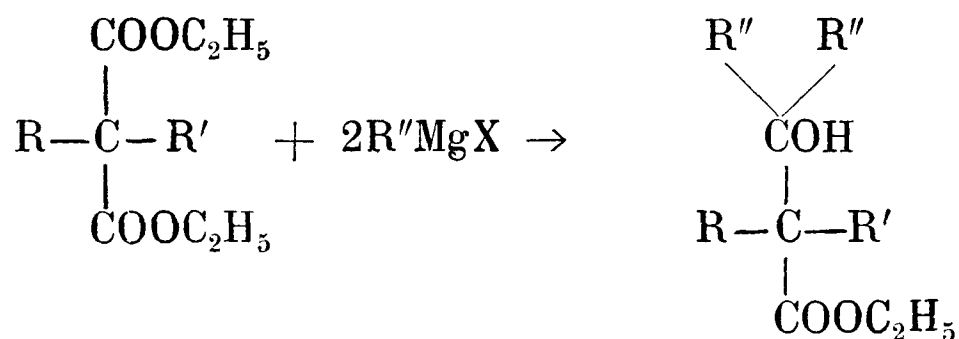


III распадёніе гликолей:

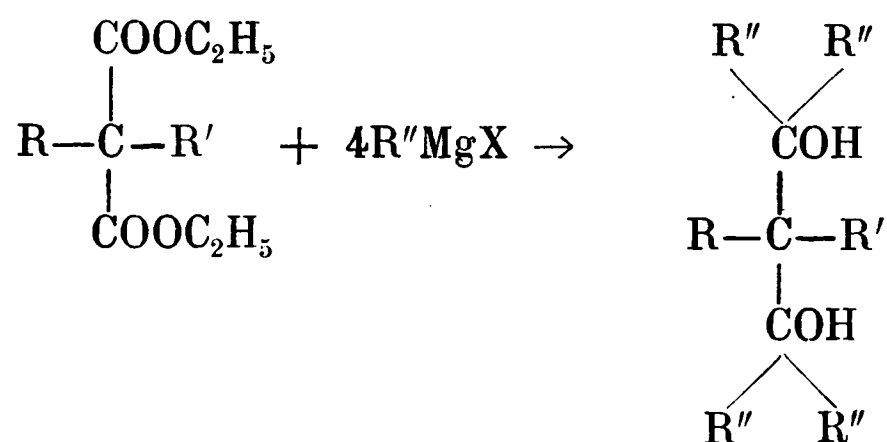


Изъ двузамѣщенного малоноваго эфира:

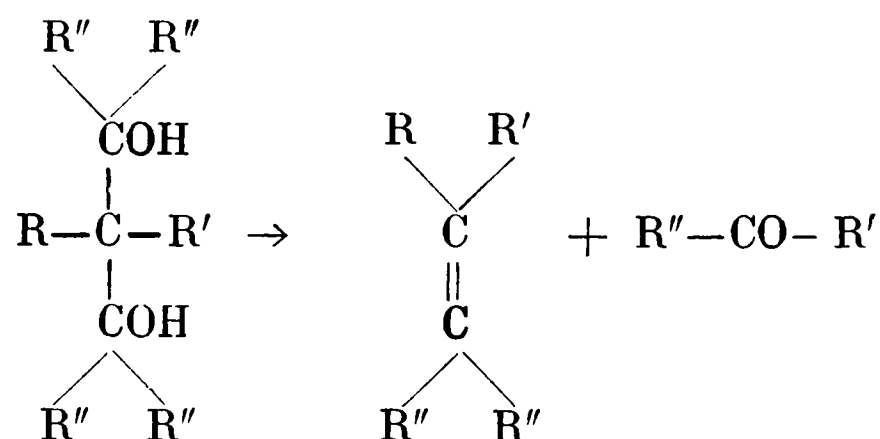
I полученіе эфировъ оксикислотъ:



II получение дитретичныхъ β -пропиленгликолей:



III распадёніе гликолей:



Въ заключеніе считаю пріятнымъ долгомъ выразить глубокую благодарность Ж. И. Юцичу за совѣты и руководство работой.

Спб. 30 мая 1906 года.

О пентафенилэтанѣ и гексафенилэтанѣ.

(Предварительное сообщеніе).

А. Е. Чичивабина.

Послѣ того, какъ мнѣ удалось показать, что вещество, которому Ульманъ и Борсумъ, а также Гомбергъ, приписывали строеніе гексафенилэтана, на самомъ дѣлѣ обладаетъ инымъ строеніемъ, вопросъ о гексафенилэтанѣ снова привлекъ вниманіе многихъ химиковъ. При этомъ мнѣнія о свойствахъ, какія долженъ имѣть этотъ углеводородъ, рѣзко раздѣлились. А именно, тогда какъ часть химиковъ тѣмъ или другимъ путемъ примкнула къ аргументированному мной предположенію, что этотъ углеводородъ долженъ явиться веществомъ непрочнымъ, и что по всей вѣроятности столь поразившій своими свойствами „трифенилметиль“ Гомберга и есть настоящій гексафенилэтанъ (Флуршеймъ ¹⁾) и въ послѣднее время Гантцъ ²⁾, другая часть придерживалась

¹⁾ Journ. pr. Ch. (2) 71, 497 (1905).

²⁾ Berl. Ber. 39, 2478 (1906).

противуположнаго мнѣнія, на которомъ съ самаго начала и до послѣдняго времени стоялъ самъ Гомбергъ, и полагала, что гексафенилэтанъ долженъ обладать свойствами „насыщенности“ (Гомбергъ, Якобсонъ, Шмидлинъ, сюда же примыкаетъ и Форлендеръ, полагающій, что кромѣ гексафенилэтана *A*, т. е. „трифенилметила“, долженъ еще существовать насыщенный гексафенилэтанъ *B*). Исходя изъ послѣдняго мнѣнія, Гомбергъ ¹⁾ и Шмидлинъ ²⁾ сдѣлали попытки получить гексафенилэтанъ. Гомбергу удалось получить лишь различныя полифенилированные производныя этана, до пентафенилэтана включительно, при чемъ свойства этихъ соединений, повидимому, окончательно убѣдили его въ томъ, что гексафенилэтанъ долженъ быть веществомъ вполне насыщеннаго характера. Шмидлинъ полагаетъ даже, что ему удалось получить новый „гексафенилэтанъ“.

Нельзя не признать, что именно то обстоятельство, что для общихъ къ гексафенилэтану веществъ не было обнаружено свойствъ, аналогичныхъ характернымъ свойствамъ „трифенилметила“, являлось сильнѣйшимъ препятствіемъ для общаго признанія въ „трифенилметилѣ“ настоящаго гексафенилэтана. Въ виду этого мною уже съ самаго начала дѣлались попытки обнаружить въ многофенилированныхъ производныхъ этана указанныя свойства. Работы эти, хотя и дали въ нѣкоторыхъ случаяхъ положительные результаты (о которыхъ будетъ сообщено впослѣдствіи), но результаты эти не были столь рѣзкими, чтобы они уже сами по себѣ могли явиться рѣшительнымъ доводомъ въ пользу гексафенилэтанной формулы трифенилметила.

Поэтому я обратился къ одному изъ ближайшихъ по строенію углеводородовъ, а именно къ пентафенилэтану, полученіе и свойства котораго, какъ было упомянуто, особенно укрѣпили Гомберга въ томъ мнѣніи, что и гексафенилэтанъ долженъ быть веществомъ столь же прочнымъ, какъ и другіе углеводороды предѣльнаго характера.

Изслѣдованіе пентафенилэтана вполне подтвердило мое предположеніе, что этотъ углеводородъ долженъ обладать переходными свойствами между „трифенилметиломъ“ и обычными ароматическими углеводородами предѣльнаго характера. Уже Гомбергъ описываетъ это вещество, какъ не имѣющее определенной

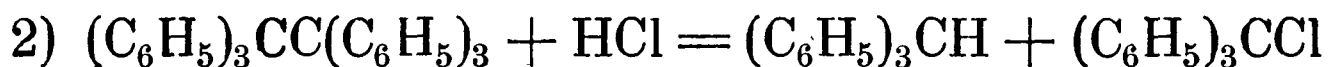
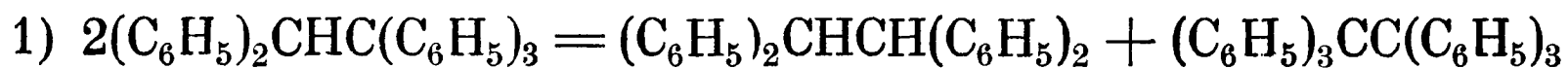
¹⁾ Berl. Ber. 39, 1461 (1906).

²⁾ Berl. Ber. 39, 4198 (1906).

температуры плавления, но разлагающееся при нагревании, при чемъ уже раньше вещество желтѣетъ. Это обстоятельство натолкнуло меня на мысль, что здѣсь происходитъ не только разложение, но и окисленіе кислородомъ воздуха. Дѣйствительно, въ атмосферѣ угольной кислоты пентафенилэтанъ плавится довольно рѣзко при 178° — 179° . Пожелтѣніе все же происходитъ, и плавленіе сопровождается разложениемъ. (Гомбергъ указываетъ темп. пл. между 160° — 170° ; при чемъ уже при 150° замѣтны слѣды плавления).

Непосредственный опытъ также показалъ, что при температурахъ, близкихъ къ темп. плавления, вещество жадно поглощаетъ кислородъ. То же происходитъ и въ нагрѣтомъ нитробензольномъ растворѣ. Предварительные опыты говорятъ за то, что при нагреваніи происходитъ распаденіе пентафенилэтана на симм. тетрафенилэтанъ и гексафенилэтанъ (трифенилметанъ), который уже и окисляется кислородомъ воздуха.

Нагреваніе пентафенилэтана безъ доступа воздуха въ бензольномъ растворѣ при 150° съ хлористымъ водородомъ также свидѣтельствуетъ о крайней непрочности связи между двумя этанными углеродами. При этомъ углеводородъ претерпѣваетъ полное измѣненіе. Въ качествѣ продуктовъ превращенія обнаружены: с. тетрафенилэтанъ, трифенилметанъ и трифенилхлорметанъ. Повидимому, и въ этомъ случаѣ сначала происходитъ распаденіе пентафенилэтана на симм. тетрафенилэтанъ и гексафенилэтанъ (трифенилметилъ), а затѣмъ послѣдній присоединяетъ частицу хлористаго водорода съ образованіемъ трифенилметана и трифенилхлорметана:



Эти данныя показываютъ, что связь между этанными углеродами пентафенилэтана, которая при обыкновенной температурѣ мало отличается отъ обычныхъ простыхъ связей (такъ напр. углеводородъ можно нагревать въ уксуснокисломъ растворѣ съ избыткомъ хромовой кислоты, при чемъ лишь часть углеводорода окисляется въ трифенилкарбинолъ и бензофенонъ; нѣкоторая же часть остается неизмѣненной), при нѣсколько повышенной температурѣ дѣлается крайне непрочной. Въ этомъ отношеніи свойства пентафенилэтана при повышенной температурѣ совершенно приближаются къ свойствамъ „трифенилметила“ при обыкновен-

ной температурѣ, а слѣдовательно *последній представляетъ ничто иное, какъ гексафенилэтанъ.*

Вновь полученный Ю. Шмидлиномъ „гексафенилэтанъ“ уже по своей устойчивости по отношенію къ нагрѣванію и по отношенію къ кислороду воздуха не можетъ быть гексафенилэтаномъ. По всему вѣроятію, онъ представляетъ не вполне чистый тетрафенилметанъ, явившійся, повидимому, результатомъ конденсаціи трифенилхлорметана съ бензоломъ $(C_6H_5)_3CCl + C_6H_6 = (C_6H_5)_4C + HCl$. Съ такимъ предположеніемъ согласны и результаты анализа этого углеводорода.

Приведенные факты говорятъ также и противъ предположенія Форлендера, согласно которому трифенилметиль есть непрочный гексафенилэтанъ *A*, и что долженъ еще существовать прочный гексафенилэтанъ *B*, такъ какъ нельзя ожидать, чтобы прочныя соединенія *B* при повышеніи температуры переходили въ непрочныя *A*, что должно бы было происходить съ пентафенилэтаномъ, который, какъ указано, при обыкновенной температурѣ ничѣмъ не отличается отъ обычныхъ ароматическихъ углеводородовъ предѣльнаго характера.

Что касается до хиноидныхъ формулъ, предложенныхъ для трифенилметила, то онѣ могутъ допускаться лишь въ томъ, мною уже раньше указанномъ, предположеніи, что между хиноидными формами и изображаемыми обычными формулами ароматическими формами существуетъ отношеніе таутомеріи. Насколько необходимо такое предположеніе, должны показать дальнѣйшія изслѣдованія. Но и въ случаѣ существованія хиноидныхъ формъ, для безцвѣтнаго твердаго трифенилметила, а частью и для растворовъ, остается справедливой формула гексафенилэтана.

24 декабря 1906 г.

Изъ физико-химической лабораторіи Университета св. Владиміра.

О соединеніи бромистаго алюминія съ эфиромъ.

В. А. Плотникова.

Какъ показалъ Густавсонъ, галоидныя соли алюминія вступаютъ въ соединеніе съ содержащими кислородъ органическими веществами. Для хлористаго алюминія извѣстны многочисленные кислородные комплексы, полученные Густавсономъ, Виноградовымъ, Ком-

бомъ, Перье, Безекеномъ, Вокеромъ и др.; въ 1902 г. Колеръ получилъ и для бромистаго алюминія соединенія съ нѣкоторыми кетонами, хлорангидридами кислотъ и слѣдующими эфирами: фениловымъ $(C_6H_5)_2O$, анизоломъ $C_6H_5OCH_3$ и метиленфениленовымъ ¹⁾ $C_{13}H_{10}O$; въ комплексахъ съ эфирами на одну молекулу бромистаго алюминія $AlBr_3$ приходится одна молекула эфира R_2O . По указанію Колера, галоидныя соли алюминія соединяются и съ жирными эфирами; взаимодействіе сопровождается значительнымъ выдѣленіемъ тепла; продукты реакціи представляютъ собою или жидкости, или мелкіе порошки, которые почти невозможно промыть и высушить безъ значительнаго разложенія.

Такимъ образомъ, раствореніемъ бромистаго алюминія въ эфиръ не удалось получить комплекса съ однимъ изъ простѣйшихъ кислородныхъ органическихъ соединеній — съ этиловымъ эфиромъ. Между тѣмъ это соединеніе было уже давно получено Никле, хотя и нѣсколько инымъ способомъ ²⁾: дѣйствіемъ брома и алюминіевыхъ стружекъ при охлажденіи на безводный эфиръ.

Изъ полученныхъ Никле соединеній съ эфиромъ, комплексъ съ бромистымъ алюминіемъ былъ единственный, который перегонялся безъ разложенія; въ послѣднихъ порціяхъ перегона содержится легкоплавкое, расплывающееся на воздухѣ желтое вещество, которое подъ колоколомъ воздушнаго насоса надъ сѣрной кислотой становится бѣлымъ и по анализу подходитъ къ формулѣ $AlBr_3(C_2H_5)_2O$ ³⁾.

Кристаллическій комплексъ хлористаго алюминія съ эфиромъ $AlCl_3 \cdot C_4H_{10}O$ былъ полученъ Вокеромъ и Спенсеромъ ⁴⁾.

Въ виду того интереса, который представляютъ для вопроса о строеніи химическихъ соединеній какъ комплексы бромистаго алюминія, такъ и различные эфирные комплексы, казалось желательнымъ и для бромистаго алюминія получить соединеніе съ эфиромъ такимъ способомъ, который исключаетъ возможность побочныхъ реакцій.

Предварительные опыты вполне подтверждаютъ указаніе Колера на трудность выдѣленія въ чистомъ видѣ соединенія бромистаго алюминія съ эфиромъ: даже при дѣйствіи свѣже перегнаннаго надъ натріемъ эфира на безцвѣтный бромистый алюминій,

¹⁾ Americ. Chem. Journal, **27**, 241 (1902).

²⁾ Nicklès, Comptes Rendus, **52**, 869 (1861).

³⁾ По обозначенію Никле $Br_3Al_2 + 2C_4H_5O$.

⁴⁾ Journ. Chem. Society, **85**, 1106 (1904).

получается рыжеватый растворъ, который тотчасъ начинаетъ краснѣть, желтѣть и вскорѣ становится темнобурымъ. Чтобы реакція совершалась постепенно и безъ доступа воздуха, пробирка съ бромистымъ алюминіемъ подвѣшивалась надъ слоемъ эфира въ хорошо закупоренной колбѣ; бромистый алюминій расплывался въ пробиркѣ, поглощая пары эфира; но даже и по этому способу растворъ получался бурый. Чистый препаратъ удастся получить только при соблюденіи тѣхъ особенныхъ мѣръ предосторожности для удаленія влаги и другихъ примѣсей, какія необходимы при изслѣдованіи электропроводности неводныхъ растворовъ. Совершенно безцвѣтный, нѣсколько разъ перегнанный, бромистый алюминій распредѣлялся тонкимъ слоемъ по стѣнкамъ пробирки, снабженной притертой пробкой и боковою трубкой. Свѣже-перегнанный надъ натріемъ и охлажденный ледяною водою эфиръ осторожно вливался черезъ капилляръ на дно пробирки; бромистый алюминій постепенно превращался въ кристаллическую массу комплекса; когда прекращалось поглощеніе эфира и разогрѣваніе, кристаллы взбалтывались съ небольшимъ избыткомъ эфира; по испареніи эфира въ пустотѣ, комплексъ получался въ видѣ совершенно сухихъ и безцвѣтныхъ кристалловъ. При медленномъ охлажденіи насыщеннаго раствора, можно получить кристаллы длиною до одного сантиметра.

А н а л и з ъ.

Навѣска въ 0,5356 гр. разложена водою въ банкѣ съ притертой пробкой; растворъ разведенъ до 300 куб. сант. При титрованіи по способу Фольгарда 25 куб. сант. раствора потребовали 8,3 куб. сант. AgNO_3 (1 куб. сант. AgNO_3 соотвѣтствуетъ 0,003791 гр. Br). Изъ 150 куб. сант. послѣ выпариванія и прокаливанія получилось 0,0412 гр. Al_2O_3 .

	Получено.	Требуется по теоріи для $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.
Br	70,50%	70,33%
Al	8,16%	7,95%

Въ запаянномъ капиллярѣ кристаллы плавятся около 47° . Комплексъ чрезвычайно легко разлагается отъ слѣдовъ влаги, на воздухѣ желтѣетъ и расплывается; легко растворимъ въ эфирѣ, бромѣ, бензолѣ, хлороформѣ, сѣроуглеродѣ; но при избыткѣ сѣроуглерода образуются два слоя. Водный растворъ пахнетъ эфиромъ. При раствореніи даже значительнаго количества комплекса въ бромѣ или хлороформѣ не наблюдается никакихъ признаковъ химическаго взаимодействія; не замѣчается также ника-

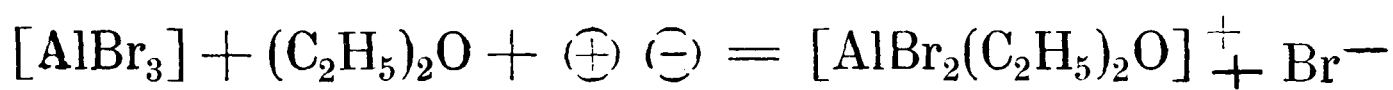
кихъ признаковъ химическаго взаимодействія; не замѣчается также никакой реакціи при дѣйствіи: сѣроуглерода на бромный растворъ комплекса, брома—на сѣроуглеродный, бензола—на бромный растворъ, брома—на бензольный. Между тѣмъ раствореніе эфира въ бромъ сопровождается весьма значительнымъ выдѣленіемъ тепла и образованіемъ изслѣдованнаго Шютценбергеромъ бромида; при дѣйствіи хлороформа на бромистый алюминій происходитъ обмѣнное разложеніе и выдѣляется хлористый алюминій; при дѣйствіи сѣроуглерода на бромный растворъ бромистаго алюминія каждая капля сѣроуглерода реагируетъ почти со взрывомъ, образуя осадокъ комплекса AlBr_7CS_2 : изъ бромнаго раствора избыткомъ сѣроуглерода бромистый алюминій осаждается нацѣло; отъ прибавленія брома къ сѣроуглеродному раствору бромистаго алюминія получаютъ изслѣдованные мною комплексы AlBr_7CS_2 и $\text{Al}_2\text{Br}_{10}\text{CS}_2$; наконецъ, бромъ и бензолъ въ присутствіи бромистаго алюминія вступаютъ въ бурную реакцію бромированія. Какъ и въ другихъ подобныхъ случаяхъ, изслѣдованіе электропроводности показало, что, параллельно съ такимъ рѣзкимъ измѣненіемъ химическихъ свойствъ, глубоко измѣнились и электрохимическія: растворы бромистаго алюминія въ бромъ, сѣроуглеродъ и хлороформъ можно причислить къ непроводникамъ электричества, тогда какъ соединеніе бромистаго алюминія съ эфиромъ въ тѣхъ же растворителяхъ оказывается хорошимъ электролитомъ.

Въ виду тѣсной связи между химическими и электрическими свойствами, комплексу необходимо приписать такую формулу, которая выражала бы его электрохимическую подвижность. Такъ какъ чистый бромистый алюминій въ перечисленныхъ выше растворителяхъ іоновъ не образуетъ, то вѣроятно же всего значительную электропроводность комплекса объяснить образованіемъ комплексныхъ іоновъ алюминія ¹⁾; рѣзкое измѣненіе химическихъ свойствъ находится въ полномъ согласіи съ такимъ допущеніемъ, такъ какъ іоны, комплексные іоны и нейтральныя молекулы относятся совершенно различно къ однимъ и тѣмъ же реактивамъ. Но въ большинствѣ изслѣдованныхъ случаевъ нейтральныя

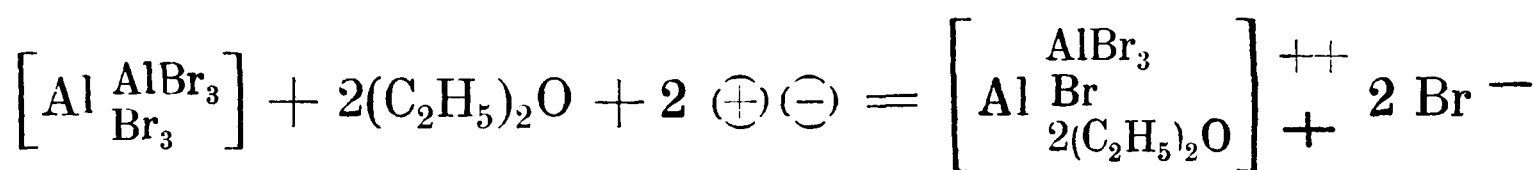
¹⁾ По опытамъ Стиле, при электролизѣ раствора эфира въ бромистомъ водородѣ эфиръ переносится къ катоду; если и оксоніевымъ соединеніямъ, какъ уже было мною предложено для диметилпиронатовъ, приписать координатныя формулы, опыты Стиле можно считать доказательствомъ способности эфира вступать въ составъ комплексныхъ катионовъ.

молекулы не обнаруживаютъ химической активности, которая появляется только съ распаденіемъ молекулъ на іоны; перечисленные же выше реакціи, наоборотъ, протекаютъ энергично при дѣйствіи реагентовъ на не-іонизованные растворы ¹⁾.

Пользуясь координатными формулами Вернера, взаимодействіе между бромистымъ алюминіемъ и эфиромъ можно выразить слѣдующимъ уравненіемъ:



или, приписывая бромистому алюминію удвоенную формулу:



Находившіеся въ первой сферѣ не-іонизованные атомы брома при образованіи комплекса вытѣсняются во вторую сферу, приобрѣтая способность переходить въ состояніе іоновъ.

Какъ было указано въ прежнихъ сообщеніяхъ, каталитическія свойства бромистаго алюминія и его способность къ различнымъ реакціямъ находятся въ тѣсной связи со склонностью атома алюминія образовывать комплексные іоны: въ большинствѣ случаевъ продукты реакціи оказываются электролитами и самый механизмъ реакцій возможно объяснить образованіемъ комплексныхъ іоновъ; если предложенное объясненіе справедливо, то съ образованіемъ прочныхъ комплексныхъ іоновъ должна значительно ослабѣть или даже совершенно исчезнуть способность алюминія къ тѣмъ реакціямъ, которыя обусловливаются образованіемъ комплексныхъ іоновъ. Приведенные выше опыты и формулы находятся въ полномъ согласіи съ этимъ выводомъ.

Въ заключеніе выражаю искреннюю благодарность студенту Университета Св. Владиміра Всевол. Цитовичу за живое и энергичное участіе въ изслѣдованіи комплекса.

Кіевъ. Сентябрь 1906.

¹⁾ Въ работахъ Густавсона можно найти примѣры реакцій, мгновенно протекающихъ въ такихъ растворахъ, которые по позднѣйшимъ изслѣдованіямъ оказались непроводниками электричества; въ послѣднее время Каленбергомъ и его учениками подробно изслѣдованы различные случаи химическаго взаимодействія въ не-іонизованныхъ растворахъ (Journal phys. Chemistry, 6 (1902), 1; 10 (1906), 593).

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Политехническаго Института.

23. О соединеніяхъ бромистаго и іодистаго магнія съ производными углекислоты ¹⁾.

Б. Н. М е н ш у т к и н а.

Изъ производныхъ углекислоты я изслѣдовалъ дѣйствіе уретана, мочевины и угольноэтиловаго эфира на эфиры бромистаго и іодистаго магнія. Получающіяся при этомъ съ названными веществами соединенія галоиднаго магнія и изслѣдованіе растворимости ихъ въ входящихъ въ составъ ихъ веществахъ и описаны въ этой статьѣ.

1. Соединенія бромистаго магнія съ уретаномъ.

Въ литературѣ описано лишь одно соединеніе уретана, гдѣ уретанъ играетъ роль кристаллизационной воды: это—соединеніе съ уретаномъ хлористаго алюминія ²⁾. Соединеніе это образуется при нагрѣваніи смѣси двухъ частицъ уретана и одной частицы хлористаго алюминія; отдѣльные кристаллы получаютъ, если работать въ присутствіи сѣроуглерода. Полученные кристаллы не растворимы въ бензолѣ, хлороформѣ, сѣроуглеродѣ, четыреххлористомъ углеродѣ; въ этиловомъ спиртѣ растворяются съ разложениемъ. Составъ ихъ $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{CONH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$; темп. плав. 93° — 95° , темп. разложенія 108° .

Расплавленный уретанъ очень легко реагируетъ съ эфиромъ бромистаго магнія; реакція происходитъ съ сильнымъ разогрѣваніемъ. Въ результатѣ получаютъ кристаллическіе продукты. Изслѣдованіе отношенія бромистаго магнія къ уретану приведено въ слѣдующей таблицѣ 1, содержащей весь опытный матеріалъ; діаграмма растворимости (60 точекъ) имѣется на табл. VII. Опредѣленія растворимости производились по способамъ, описаннымъ уже въ предыдущихъ статьяхъ; составъ насыщеннаго раствора

¹⁾ Доложено Русскому Химическому Обществу 5 января 1906 года, Ж. Р. Х. О. 38, 4 (1906). Подробная статья помѣщена въ Извѣстіяхъ С.-Петербургскаго Политехническаго Института, 6, 101.

²⁾ G. Perrier. Thèse: Combinaisons du chlorure d'aluminium anhydre avec un certain nombre de composés chimiques. Caen, 1896, 70—71.

Т а б л и ц а 1.

Система бромистый магній — уретанъ.

Т е м п е р а т у р а.	Содерж. $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OCONH}_2$ въ вѣсовыхъ процентахъ.	Р а з н о с т ь.	Содерж. $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OCONH}_2$ въ молекулярныхъ процентахъ.	Р а з н о с т ь.	Т е м п е р а т у р а.	Содерж. $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OCONH}_2$ въ вѣсовыхъ процентахъ.	Р а з н о с т ь.	Содерж. $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OCONH}_2$ въ молекулярныхъ процентахъ.	Р а з н о с т ь.
I. Пониженіе температуры плавленія уретана отъ прибавленія $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{CONH}_2$.									
49°	0	9,5	0	1,8	41°	32,0	6,0	7,3	1,7
47	9,5	9,0	1,8	1,9	39	36,5	4,5	8,8	1,5
45	18,5	7,5	3,7	1,9	37	40,0	3,5	10,0	1,2
43	26,0		5,6		35	43,3	3,3	11,0	1,0
II. Растворимость $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CONH}_2$ въ уретанѣ.									
35°	43,3	0,7	11,0	0,4	80°	56,2	4,9	17,6	2,9
40	44,0	1,6	11,4	0,7	85	59,8	3,6	19,7	2,2
50	45,6	2,4	12,1	1,1	90	66,5	6,7	24,6	4,9
60	48,0	3,3	13,2	1,5	91,5	75,5	9,0	34,5	9,9
70	51,3		14,7						
III. Растворимость $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ въ уретанѣ.									
91	69,4	2,0	27,3	1,9	115	84,1	4,1	48,6	8,6
95	71,4	2,4	29,2	2,6	120	90,0	5,9	59,7	11,1
100	73,8	2,9	31,8	3,3	122	95,0	5,0	75,8	16,1
105	76,7	3,3	35,1	4,9	123	100,0	5,0	100,0	24,2
110	80,0		40,0						

опредѣлялся анализомъ—опредѣленіемъ количества галоида титрованіемъ азотносеребряной солью.

Система изслѣдовалась, начиная съ темп. плавленія уретана (49°). Эта температура по мѣрѣ увеличенія содержанія бромистаго магнія все болѣе и болѣе понижается, пока не будетъ достигнута эвтектическая точка, лежащая при 35° , на 14° ниже темп. плавленія уретана, и при содержаніи въ системѣ $14,8\%$ MgBr_2 , что отвѣчаетъ составу $\text{MgBr}_2 \cdot 11,9\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. Отъ этой точки начинается кривая растворимости въ уретанѣ соединенія его съ бромистымъ магніемъ, заключающаго наибольшее число частицъ уретана, именно—соединенія $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. Это соединеніе выкристаллизовывается по всей кривой II, въ октаэдрахъ или четырехгранныхъ пирамидахъ; чтобы освободить его отъ избытка уретана, я употреблялъ прожиманіе кристалловъ въ теплой бумагѣ. Анализъ его:

0,1558 гр. кристалловъ потребовали при титрованіи 4,4 куб. сант. раствора азотносеребряной соли (1 куб. сант. его отвѣчаетъ 0,0079 гр. Br).

Н а й д е н о:

Br 22,3%

Требуется по теоріи для формулы

$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$:

22,23%

Кристаллы этого соединенія плавятся при $91,5^\circ$. Картина однако рѣзко мѣняется, если среди этихъ кристалловъ имѣется кристалликъ слѣдующаго соединенія бромистаго магнія съ уретаномъ, содержащаго меньше, чѣмъ 6 частицъ уретана: въ этомъ случаѣ шестиуретанное соединеніе разлагается до темп. плавленія съ образованіемъ четырехуретаннаго соединенія; точка перелома кривой лежитъ при 91° и при содержаніи $24,0\%$ MgBr_2 , что отвѣчаетъ составу $\text{MgBr}_2 \cdot 6,35\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$.

Кривая растворимости четырехуретаннаго соединенія заканчивается температурой плавленія его, лежащей при 123° . Соединеніе это хорошо кристаллизуется въ длинныхъ пластинкахъ, собирающихся въ пучки; пластинки эти иногда очень тонкія и располагаются звѣздообразно. Опредѣленіе брома въ нихъ дало такой результатъ:

0,3203 гр. кристалловъ потребовали при титрованіи 12,0 куб. сант. раствора азотносеребряной соли.

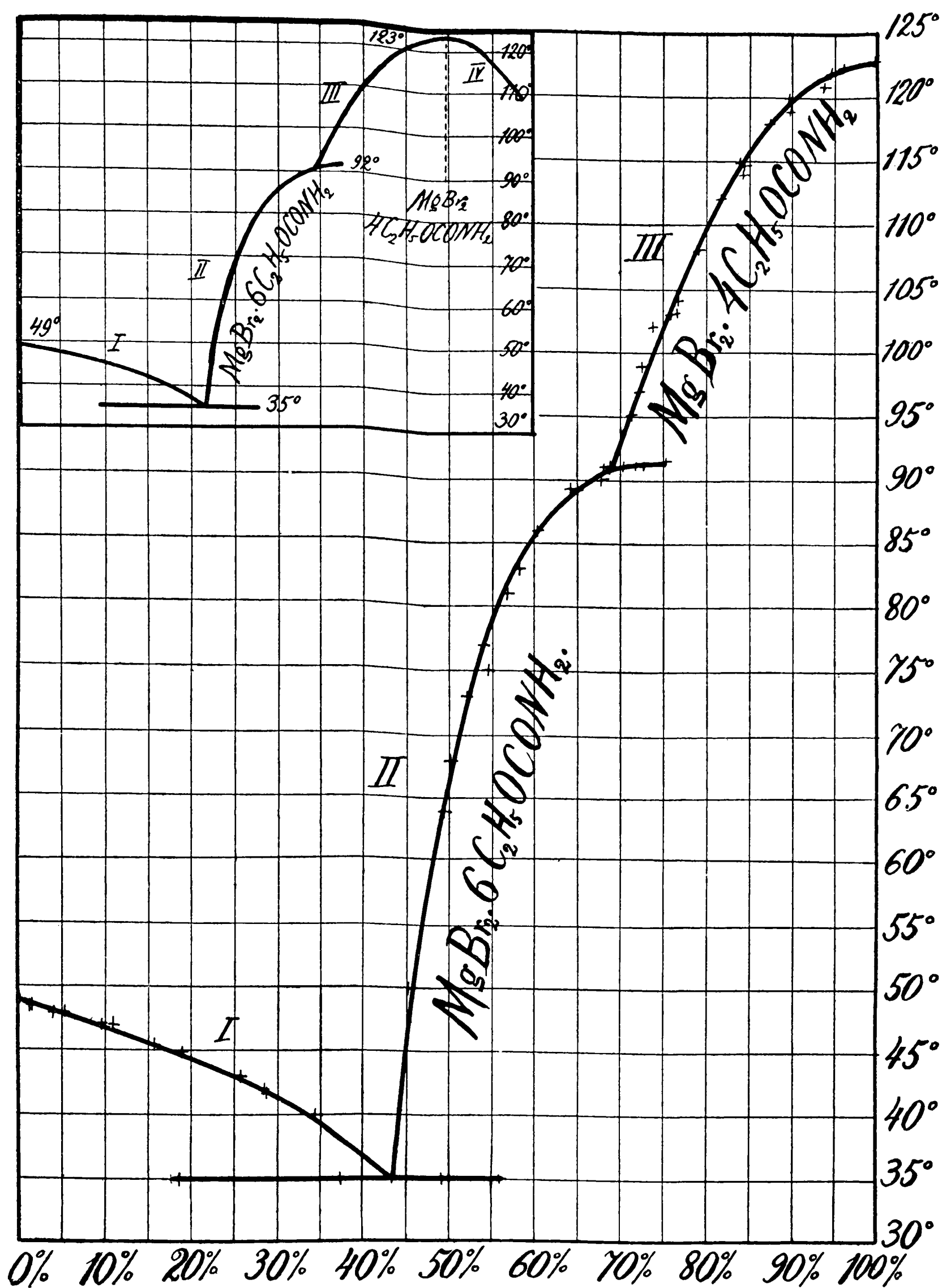
Н а й д е н о:

Br 29,59%

Требуется по теоріи для формулы

$\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$:

29,58%



Система уретанъ — бромистый магній. По ординатамъ отложены температуры, по абсциссамъ — составъ, выраженный въ вѣсовыхъ процентахъ $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OCONH}_2$.

Къ статьѣ Б. Меншуткина.

Это-же соединеніе образуется также и при дѣйстви эфирнаго раствора уретана на эфирный растворъ эфирата бромистаго магнія: оно тотчасъ-же выдѣляется по слитіи растворовъ въ видѣ небольшихъ кристалликовъ. Анализъ такихъ кристалликовъ, промытыхъ эфиромъ (въ которомъ они не растворимы) и прожатыхъ въ бумагѣ, далъ слѣдующее:

0,1593 гр. вещества потребовали при титрованіи 5,9 куб. сант. раствора AgNO_3 .

Н а й д е н о:

Br 29,32%

Требуется по теорія для формулы

$\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$:

29,58%

При дальнѣйшемъ увеличеніи содержанія бромистаго магнія въ системѣ замѣчается то же явленіе, которое наблюдалось при изслѣдованіи системы бромистый магній — ацетамидъ ¹⁾: темп. плавленія начинаетъ понижаться, а вмѣстѣ съ тѣмъ наблюдаются признаки появленія аморфнаго вещества — вмѣсто кристалловъ при большомъ содержаніи MgBr_2 получается стеклообразная масса. По всей вѣроятности здѣсь можетъ еще существовать соединеніе $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, а можетъ быть и $\text{MgBr}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$.

2. Соединенія іодистаго магнія съ уретаномъ.

Реакція между двуэфиратомъ іодистаго магнія и уретаномъ протекаетъ такъ-же хорошо, какъ и съ эфиратомъ бромистаго магнія. Образующіяся соединенія — какъ и вообще молекулярныя соединенія іодистаго магнія по сравненію съ соединеніями бромистаго — не столь прочны, при нагреваніи легко разлагаются и желтѣютъ при храненіи. Система іодистый магній — уретанъ характеризуется кривыми, въ общемъ очень сходными съ такими системы MgBr_2 — $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$; всѣ опытыя данныя (40 точекъ), въ вѣсовыхъ и молекулярныхъ процентахъ, приведены далѣе въ таблицѣ 2 и представлены на рис. 1.

Температура плавленія уретана отъ постепеннаго увеличенія содержанія іодистаго магнія падаетъ до 32° , т. е. на 17° . Въ этой эвтектической точкѣ содержаніе іодистаго магнія достигаетъ 17,8%, что отвѣчаетъ составу $\text{MgI}_2 \cdot 14,4\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$; по сравненію съ эвтектической точкой системы MgBr_2 — $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ эта точка лежитъ на 3° ниже.

¹⁾ Б. Меншуткинъ. Извѣстія С.-Петербургскаго Политехническаго Института, 5, 307 (1906). Ж. Р. Х. О. 39, 102.

Т а б л и ц а 2.

Система іодистый магній — уретанъ.

Т е м п е р а т у р а.	Содерж. $MgJ_2 \cdot 6C_2H_5OSO \cdot NH_2$ въ вѣсовыхъ процентахъ.				Содерж. $MgJ_2 \cdot 6C_2H_5OSO \cdot NH_2$ въ молекулярныхъ процентахъ.				Т е м п е р а т у р а.				Содерж. $MgJ_2 \cdot 6C_2H_5OSO \cdot NH_2$ въ вѣсовыхъ процентахъ.				Содерж. $MgJ_2 \cdot 6C_2H_5OSO \cdot NH_2$ въ молекулярныхъ процентахъ.			
Р а з н о с т ь.		Р а з н о с т ь.		Р а з н о с т ь.		Р а з н о с т ь.		Р а з н о с т ь.		Р а з н о с т ь.		Р а з н о с т ь.		Р а з н о с т ь.		Р а з н о с т ь.				
I. Пониженіе температуры плавленія уретана отъ прибавленія $MgJ_2 \cdot 6C_2H_5OSO \cdot NH_2$.																				
	%		%		%		%		%		%		%		%		%			
49°	0	15,0	0	2,0	41°	41,2	5,5	7,2	1,4											
47	15,0	12,5	2,0	1,8	39	45,0	3,8	8,4	1,2											
45	27,5	8,2	4,2	1,6	36	48,5	3,5	9,4	1,0											
43	35,7		5,8		32	51,8	3,2	10,3	0,9											
II. Растворимость $MgJ_2 \cdot 6C_2H_5OSO \cdot NH_2$ въ уретанѣ.																				
32	51,8	3,2	10,3	1,5	80	78,8	8,1	29,1	8,2											
40	55,0	4,4	11,8	2,0	84	85,0	6,2	37,4	8,3											
50	59,4	5,3	13,8	2,8	86	92,5	7,5	57,0	19,6											
60	64,7	6,0	16,6	4,3	87	100,0	7,5	100,0	43,0											
70	70,7		20,9																	

Идущая затѣмъ вверхъ кривая растворимости соединенія $\text{MgI}_2 \cdot 6\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ въ уретанѣ вполне аналогична кривой растворимости $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$; она кончается въ точкѣ плавленія шестиуретаннаго соединенія іодистаго магнія, лежащей нѣсколько ниже темп. плавленія соотвѣтственнаго соединенія бромистаго магнія, а именно при 87° . Соединеніе $\text{MgI}_2 \cdot 6\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$

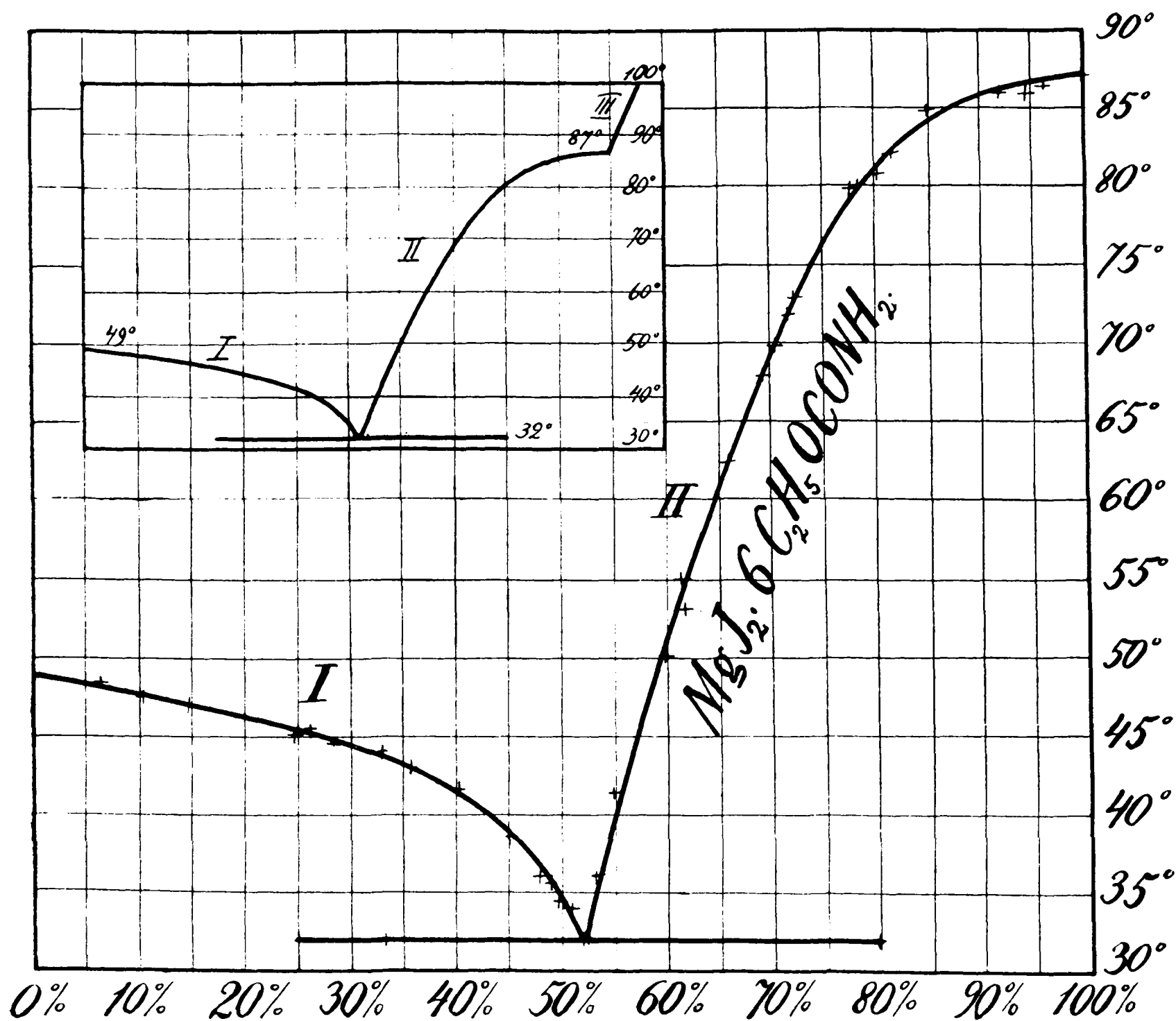


Рис. 1. Система іодистый магній — уретанъ. По ординатамъ отложена температура, по абсциссамъ — составъ, выраженный въ вѣсовыхъ процентахъ $\text{MgI}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OCONH}_2$.

выдѣляется въ видѣ тонкихъ пластинокъ, образующихъ перистые кристаллы. Анализъ ихъ далъ слѣдующее:

0,1925 гр. вещества потребовали при титрованіи 4,8 куб. сант. раствора азотносеребряной соли (1 куб. сант. отвѣчаетъ 0,012549 гр. J).

Н а й д е н о:

J 31,29%

Требуется по теоріи для формулы

$\text{MgI}_2 \cdot 6\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$:

31,25%

Слѣдующая кривая начинается въ точкѣ плавленія шестиуретаннаго соединенія; эта кривая отвѣчаетъ по всей вѣроят-

ности соединенію $\text{MgJ}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Эта кривая прослѣжена лишь до состава системы $\text{MgJ}_2 \cdot 5,4\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, такъ какъ здѣсь начинается уже пожелтѣніе препаратовъ, сопровождающееся разложеніемъ.

Остается добавить, что какъ въ этой системѣ, такъ и особенно въ системѣ MgBr_2 — уретанъ, хорошо замѣтны эвтектическія остановки; эти остановки сказываются наиболѣе рѣзко, когда составъ системы недалекъ отъ эвтектики, и становятся все менѣе и менѣе замѣтными по мѣрѣ удаленія состава системы отъ этой точки.

3. Соединенія бромистаго магнія съ мочевиной.

Въ литературѣ описано нѣсколько соединеній солей съ мочевиною, приведенныхъ въ подробной статьѣ.

Соединеніе бромистаго магнія съ мочевиною легко образуется при обычной реакціи дѣйствія мочевины на двуэфиратъ бромистаго магнія.

Результаты изслѣдованія равновѣсія системы бромистый магній—мочевина и соединеній, образующихся при дѣйствіи мочевины на эфиры бромистаго магнія, имѣются въ слѣдующей таблицѣ 3 и въ діаграммѣ рисунка 2, гдѣ нанесены и всѣ 66 наблюденныхъ точки.

Мочевина съ бромистымъ магниемъ образуетъ нѣсколько соединеній съ различнымъ числомъ частицъ мочевины. Изслѣдованіе системы бромистый магній—мочевина было начато съ изученія пониженія темп. пл. мочевины, вызываемаго прибавленіемъ къ ней соединенія, наиболѣе богатаго мочевиною, именно $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Пониженіе это весьма значительно: эвтектическая точка лежитъ при 108° — на 24° ниже темп. плавл. бывшей у меня мочевины (132°); въ этой точкѣ система содержитъ 10,6% MgBr_2 , т. е. отвѣчаетъ примѣрно составу $\text{MgBr}_2 \cdot 26\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Отсюда начинается кривая растворимости соединенія $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ въ мочевинонѣ. Кривая эта не доходитъ до темп. плавленія этого соединенія, но оканчивается при $130,5^\circ$, при содержаніи 25,0% MgBr_2 или составѣ въ $\text{MgBr}_2 \cdot 9,2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Я долго не могъ получить въ чистомъ видѣ кристаллы соединенія, выдѣляющагося по этой кривой, такъ какъ разложеніе этого соединенія наступаетъ ниже темп. плавленія мочевины; но выдѣлить его удалось кристаллизацией этого соединенія изъ воды, въ которой оно хорошо раство-

рется безъ разложенія. Соединеніе это кристаллизуется повидимому въ призмахъ, имѣющихъ составъ $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; при нагрѣваніи онѣ плавятся съ разложеніемъ около 167° — 170° въ прозрачную жидкость. Анализъ ихъ:

0,2041 гр. потребовали при титрованіи азотносеребряной солью 7,5 куб. сант. раствора, каждый куб. сант. котораго отвѣчаетъ 0,0079 гр. Br.

Н а й д е н о:

Br 29,03%

Требуется по теоріи для формулы

$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2$:

29,36%

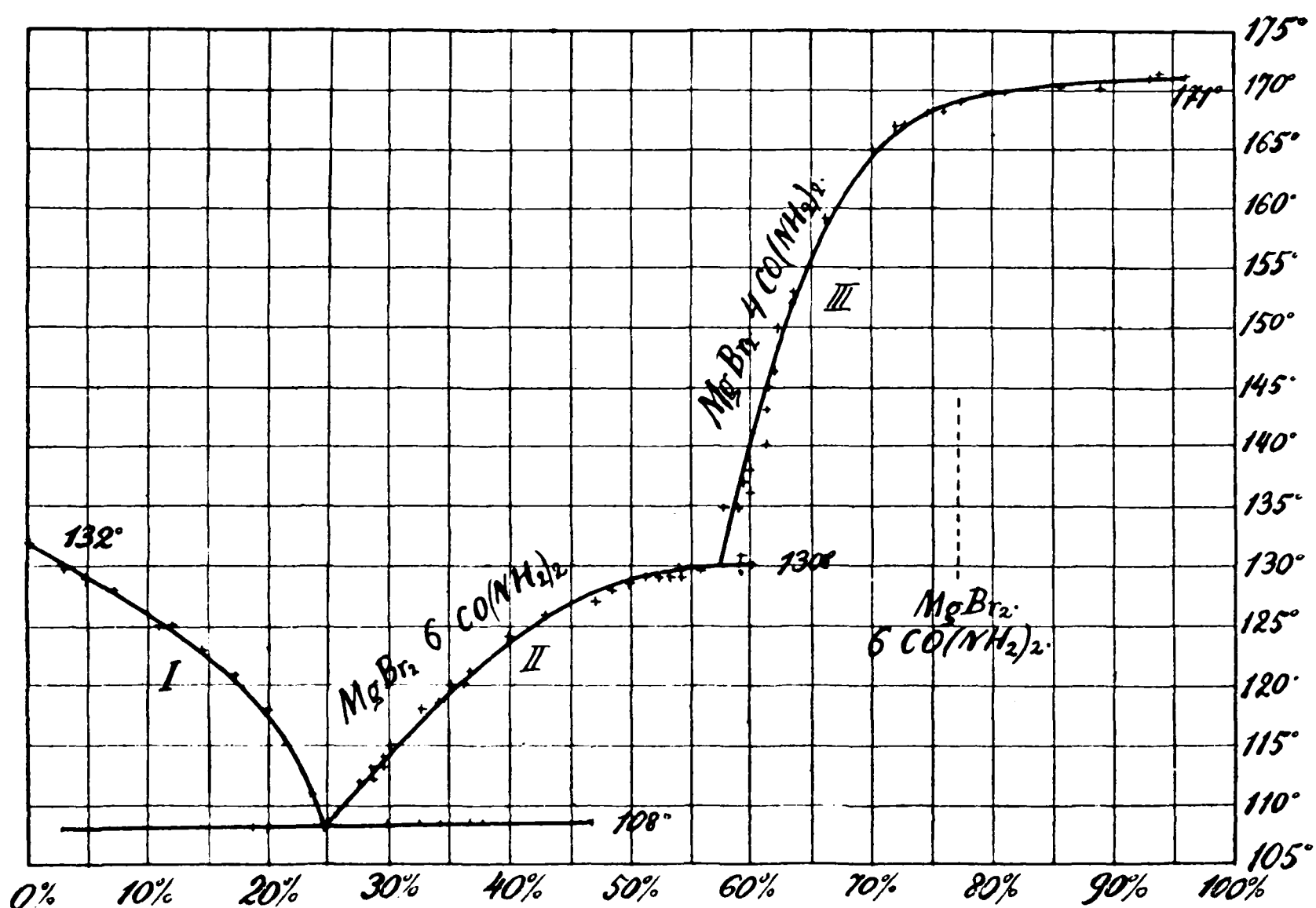


Рис. 2. Система мочеина — бромистый магній. По ординатамъ отложена температура. По абсциссамъ — составъ, выраженный въ вѣсовыхъ процентахъ $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Послѣ перелома кривой растворимости $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ въ мочеинѣ начинается кривая растворимости слѣдующаго соединенія, $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, въ мочеинѣ. Эта кривая должна имѣть окончаніе въ темп. плавленія этого соединенія; но уже около 165° — 170° начинается разложеніе, сказывающееся въ томъ, что вся масса начинаетъ пѣниться отъ выдѣленія газообразныхъ продуктовъ разложенія — вѣроятно, азота. Поэтому я кончилъ изслѣдованіе при содержаніи въ системѣ 41,7% MgBr_2 , т. е. приблизительно при составѣ $\text{MgBr}_2 \cdot 4,4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. По этой кривой наблюдалось неоднократно застываніе не въ кристаллическую, но

Т а б л и ц а 3.

Система бромистый магній — мочеви́на.

Т е м п е р а т у р а.	Содерж. $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ въ вѣсовыхъ процентахъ.		Р а з н о с т ь.		Содерж. $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ въ молекулярныхъ процентахъ.		Р а з н о с т ь.	
Т е м п е р а т у р а.	Содерж. $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ въ вѣсовыхъ процентахъ.		Р а з н о с т ь.		Содерж. $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ въ вѣсовыхъ процентахъ.		Р а з н о с т ь.	
I. Пониженіе температуры плавленія мочевины отъ прибавленія $\text{MgBr}_2 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.								
	%		%			%	%	
132°	0	5,0	0	0,7	117	19,8	2,6	0,6
129	5,0	4,5	0,7	0,8	114	21,8	2,0	0,4
126°	9,5	4,0	1,5	0,7	111	23,2	1,4	0,3
123	13,5	3,7	2,2	0,6	108,5	24,2	1,0	0,2
120	17,2		2,8				4,3	
II. Растворимость $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ въ мочеви́нѣ.								
108,5	24,2	5,6	4,3	1,3	127	45,5	3,9	1,4
115	29,8	5,2	5,6	1,4	129	51,0	5,5	2,3
120	35,0	6,6	7,0	2,1	130	60,0	9,0	4,7
125	41,6		9,1				17,5	
III. Растворимость $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ въ мочеви́нѣ.								
130	58,0	0,6	16,3	0,4	160	67,2	2,9	2,0
135	58,6	0,9	16,7	0,6	165	71,4	4,2	3,8
140	59,5	1,2	17,3	0,7	168	76,0	4,6	4,8
145	60,7	1,6	18,0	1,1	170	83,7	7,7	11,0
150	62,3	2,0	19,1	1,3	171	96,0	12,3	35,2
155	64,3		20,4				77,2	

въ аморфную массу; соединеніе $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ кристаллизуется гораздо лучше послѣдняго. Во всей системѣ наблюдались эвтектическія остановки, отмѣченныя въ таблицахъ и на діаграммѣ; наиболѣе рѣзко эти остановки проявляются, когда составъ системы близокъ къ составу, отвѣчающему эвтектической точкѣ.

Систему іодистый магній — мочевины я не изслѣдовалъ, такъ какъ нѣсколько предварительныхъ опытовъ показали, что образующіяся здѣсь соединенія довольно непрочны и легко разлагаются съ выдѣленіемъ іода.

4. Соединеніе іодистаго магнія съ угольноэтиловымъ эфиромъ.

Въ литературѣ до сихъ поръ я нашелъ лишь два соединенія неорганической соли съ угольноэтиловымъ эфиромъ—именно полученное Г. Г. Густавсономъ ¹⁾, составъ котораго не опредѣленъ; оно описано такъ: „угольный эфиръ выдѣляется съ хлористымъ алюминіемъ во время реакціи въ видѣ жидкаго слоя, не смѣшивающагося съ избыткомъ угольнаго эфира; при охлажденіи до комнатной температуры слой этотъ застываетъ“. А. Розенгеймъ и В. Лёвенштамъ ²⁾ упоминаютъ о соединеніи съ угольноэтиловымъ эфиромъ пятихлористой сурьмы состава $\text{SbCl}_5 \cdot \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Особыхъ свойствъ его не указано.

Съ эфиромъ бромистаго магнія реакція протекаетъ довольно хорошо, съ разогрѣваніемъ, но безъ образованія кристаллическихъ продуктовъ. Иначе идетъ дѣло съ двуэфиромъ іодистаго магнія: тутъ образуется кристаллическое соединеніе іодистаго магнія съ угольноэтиловымъ эфиромъ. Оно кристаллизуется изъ угольноэтиловаго эфира въ видѣ квадратныхъ, иногда удлинённыхъ пластинокъ; кристаллы быстро желтѣютъ при стояніи. Кристаллы плавятся около 100° , съ разложеніемъ, которое выражается тѣмъ, что выдѣляются пузырьки какого то газа, и іодъ образуетъ какое то органическое соединеніе: послѣ плавленія онъ титруется не весь растворомъ азотносеребряной соли. Составъ образующагося соединенія установленъ анализомъ.

1) 0,1507 гр. вещества, прожатаго въ бумагѣ, потребовали при титрованіи 4,8 куб. сант. раствора азотносеребряной соли (1 куб. сант. отвѣчаетъ 0,012549 гр. J).

¹⁾ Г. Г. Густавсонъ. Органическія соединенія въ ихъ отношеніяхъ къ галогиднымъ солямъ алюминія. Москва, 1883. Стр. 79.

²⁾ A. Rosenheim und W. Loewenstamm, Berl. Ber. **34**, 23 (1902).

2) 0,1074 гр. вещества потребовали 3,45 куб. сант. такого-же раствора AgNO_3 .

Н а й д е н о:		Требуется по теоріи для формулы
1	2	$\text{MgJ}_2 \cdot 3\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$:
40,0 ⁰ / ₀	40,3 ⁰ / ₀	40,14 ⁰ / ₀

Какъ мы видѣли ¹⁾, соединенія іодистаго магнія со сложными эфирами уксусной кислоты имѣли составъ $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOR}$; здѣсь сложный эфиръ имѣетъ двѣ этоксильныхъ группы, а потому, какъ и слѣдовало ожидать, соединеніе заключаетъ на одну частицу іодистаго магнія—три частицы угольноэтиловаго эфира.

Легкая разлагаемость вещества не позволила мнѣ подробно изслѣдовать количественно кривую растворимости этого эфирата въ угольноэтиловомъ эфирѣ. Качественные опыты показали, что, повидимому, на нѣкоторомъ протяженіи кривой эфиратъ плавится подъ своимъ растворомъ съ образованіемъ двухъ жидкихъ слоевъ; мы имѣемъ здѣсь, такимъ образомъ, вѣроятно тотъ случай растворимости сложнаго эфирата въ сложномъ эфирѣ, который изученъ для растворимости уксуснометиловаго эфирата іодистаго магнія въ уксуснометиловомъ эфирѣ ²⁾, гдѣ тоже наблюдалось образованіе въ системѣ двухъ жидкихъ слоевъ. Какъ мы видѣли выше, по Г. Г. Густавсону соединеніе хлористаго алюминія съ угольноэтиловымъ эфиромъ тоже растворяется съ образованіемъ двухъ жидкихъ слоевъ.

В ы в о д ы.

Бромистый и іодистый магній образуютъ съ уретаномъ рядъ соединеній, заключающихъ на частицу галоиднаго магнія 6, 4 и вѣроятно 2 частицы уретана. Обѣ системы состоятъ изъ слѣдующихъ кривыхъ: 1) кривой пониженія темп. плав. уретана отъ прибавленія бромистаго или іодистаго магнія, 2) кривой растворимости $\text{MgX}_2 \cdot 6\text{CONH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ въ уретанѣ, 3) кривой растворимости $\text{MgX}_2 \cdot 4\text{CONH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ въ уретанѣ. Система MgBr_2 —уретанъ изслѣдована до темп. 110°, а система MgJ_2 —уретанъ—до 100°; при болѣе высокихъ температурахъ начинается разложеніе. Соеди-

¹⁾ Б. Меншуткинъ. Извѣстія С.-Петербургскаго Политехническаго Института 4, 101; Ж. Р. Х. О. 37, 1186 (1905).

²⁾ Б. Меншуткинъ. Извѣстія С.-Петербургскаго Политехническаго Института 4, 117; Ж. Р. Х. О. 37, 1201 (1905).

ненія съ 6 и 4 частицами уретана выдѣлены для бромистаго и для іодистаго магнія; они хорошо кристаллизуются.

Для мочевины изучена лишь система MgBr_2 —мочевина. Первая кривая этой системы характеризуетъ пониженіе темп. плавленія мочевины отъ прибавленія бромистаго магнія, кончающееся въ эвтектической точкѣ; вторая есть кривая растворимости въ мочевинонѣ соединенія $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; третья—кривая растворимости соединенія $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, доведенная, вслѣдствіе наступающаго разложенія, лишь до состава системы $\text{MgBr}_2 \cdot 4,4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Оба соединенія выдѣлены.

Угольноэтиловый эфиръ далъ соединеніе $\text{MgJ}_2 \cdot 3\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

Сосновка.

1 мая 1906 года.

О вліяніи циклической связи на реакціонную способность.

П. Петренко-Критченко.

Въ рядѣ статей ¹⁾ я указалъ, что переходъ открытой цѣпи въ соотвѣтствующее циклическое соединеніе связанъ съ повышеніемъ реакціонной способности, и пытался дать этому общему явленію стереохимическое объясненіе. Мои выводы съ одной стороны переходятъ въ спеціальныя монографіи ²⁾, съ другой стороны подвергаются сомнѣнію и толкуются съ точки зрѣнія отличной отъ той, на которой я стою. Въ виду этого я считаю нелишнимъ дать нѣсколько разъясненій.

Стюартъ и Бали ³⁾ проводятъ положенія, что кетонныя реакціи происходятъ въ моментъ превращенія въ энольныя соединенія и что такая таутомерія особенно свойственна циклическимъ кетонамъ. Поэтому описанная мною повышенная реакціонная способность циклическихъ кетоновъ объясняется не непосредственнымъ вліяніемъ циклической связи, а сводится къ таутоме-

¹⁾ Ж. Р. Х. О. 30, 713; Journ. f. pr. Chem. [2] 61, 434; Ж. Р. Х. О. 33, 432 и 374; Ж. Р. Х. О. 35, 404 и 515; Ann. d. Chem. 341, 150; Ж. Р. Х. О. 38, 773.

²⁾ Aschan. Chemie der alicykl. Verbindungen. 1905. 256 стр.

³⁾ J. chem. Soc. London. 89, 489.

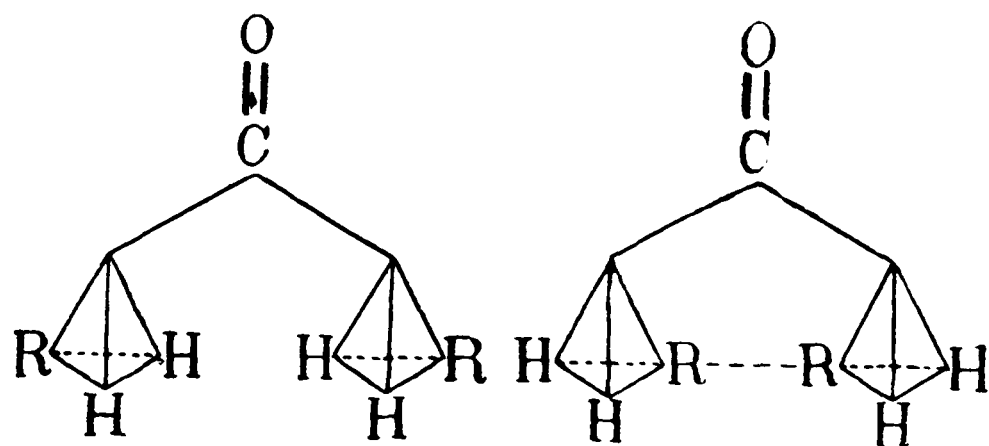
ріи этихъ соединеній. На это я могу возразить, что констатированныя мною правильности кетонныхъ реакцій совершенно аналогичны изслѣдованнымъ Н. Меншуткинымъ особенностямъ типическихъ реакцій спиртовъ и аминовъ, гдѣ с таутомеріи не можетъ быть и рѣчи. Аналогія распространяется какъ на открытыя, такъ и на замкнутыя цѣпи. Такъ, по послѣднимъ даннымъ Н. Меншуткина не только всѣ циклическіе спирты этрифируются скорѣе соотвѣтствующихъ соединеній съ открытою цѣпью, но и соотношеніе скоростей полиметиленныхъ спиртовъ таково же, какъ раньше указано мною для циклическихъ кетоновъ. Аналогично кетоннымъ производнымъ наиболѣе быстро вступаетъ въ реакцію циклопентанолъ, далѣе идетъ циклогексанолъ и послѣднимъ по скорости оказывается циклогептанолъ. Не касаясь вопроса о томъ, насколько обосновано Стюартомъ и Бали понятіе карбонильной группы въ моментъ выдѣленія, насколько выдерживаютъ критику принимаемая ими произвольныя формулы строенія, я думаю, что приведенные факты уже сами по себѣ отнимаютъ почву у аргументаціи моихъ противниковъ.

Теперь обращусь къ нѣкоторымъ положеніямъ послѣдней статьи Н. Меншуткина о полиметиленныхъ соединеніяхъ ¹⁾. Какъ мнѣ ни пріятно, что значительная часть моихъ выводовъ находитъ подтвержденіе въ изслѣдованіи этого ученаго, все же я не могу не отмѣтить, что въ нашихъ выводахъ относительно циклическихъ соединеній мы стоимъ на различныхъ точкахъ зрѣнія—я на теоретической, Н. Меншуткинъ на эмпирической. Цѣль нижеслѣдующихъ строчекъ—показать нѣкоторыя преимущества моей точки зрѣнія.

Введеніе новыхъ углеродистыхъ члениковъ понижаетъ скорость типическихъ реакцій соединеній съ открытою цѣпью тѣмъ значительнѣе, чѣмъ ближе вводимыя группы находятся къ изслѣдуемой функціи; это выводъ изъ большого количества изслѣдованій, среди которыхъ видное мѣсто занимаютъ работы Н. Меншуткина. Въ молекулѣ циклическихъ соединеній, благодаря отсутствію свободы вращенія, какъ я неоднократно указывалъ, это паденіе вліянія по мѣрѣ удаленія должно происходить гораздо быстрѣе. Оказываютъ замедляющее вліяніе только ближайшіе членики цѣпи; остальные же, сколько бы ихъ ни было, находятся почти внѣ сферы вліянія. Такова моя стереохимическая

¹⁾ Извѣстія С.-Петербургскаго Политехническаго Института, 1906. Томъ 6.

гіпотеза, которую можно пояснить слѣдующими конфигураціями:



Въ открытой цѣпи, благодаря свободѣ вращенія, могутъ быть моменты, когда R станутъ въ соотвѣтствующее положеніе къ O и будутъ оказывать вліяніе на карбонильную группу или другую функцію; въ циклическомъ соединеніи, гдѣ R члены циклической связи, это положеніе невозможно. Опытъ подтверждаетъ научное значеніе этихъ соображеній, такъ какъ при правильномъ сравненіи циклическихъ соединеній съ жирными на сторонѣ первыхъ всегда оказывается повышенная реакціонная способность.

Что касается отличія реакціонной способности различныхъ полиметиленныхъ соединеній, то я свожу его къ различію при-

нимаемыхъ теоріей напряженія угловъ $\begin{array}{c} \text{X} \\ | \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ : \quad : \end{array}$ Чѣмъ больше

этотъ уголъ, тѣмъ ближе сосѣдніе наиболѣе вліятельные углеродные атомы къ функціи X и тѣмъ ниже, благодаря ихъ вліянію, ея реакціонная способность.

Уголъ $\begin{array}{c} \text{X} \\ | \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ можетъ до нѣкоторой степени зависѣть и отъ

характера функціи X, поэтому въ различныхъ кольчатыхъ соединеніяхъ могутъ встрѣчаться нѣкоторыя индивидуальныя особенности ¹⁾. Я не буду останавливаться на послѣднемъ положеніи,

¹⁾ Мои изслѣдованія показали, что отношеніе скоростей реакцій циклическихъ кетоновъ согласуется съ этими угловыми отношеніями, какія Байеромъ вычислены для полиметиленовъ. Такимъ образомъ, судя по этимъ даннымъ, замѣна CH_2 —группы на CO не связана съ значительнымъ измѣненіемъ угловъ.

такъ какъ фактическій матеріалъ для широкихъ сравненій еще отсутствуетъ. Но не могу, въ заключеніе, не замѣтить, что моя теоретическая точка зрѣнія легко объясняетъ еще одинъ рядъ фактовъ, которые иначе остаются загадочными. Если въ самомъ дѣлѣ угловыя отношенія имѣютъ указанное мною значеніе, то можно ожидать, что отношеніе скоростей кольчатыхъ соединений къ соотвѣтствующимъ по количеству углеродныхъ атомовъ открытымъ цѣпямъ будетъ бѣльшимъ для 5-ти-членной системы, гдѣ угловыя величины болѣе благопріятны для реакціонной способности полиметиленныхъ соединений, чѣмъ для 6-ти и 7-ми членныхъ производныхъ ¹⁾. Опытъ подтверждаетъ этотъ выводъ.

Отношеніе константъ скоростей циклопентанола, гексанола и гентанола къ соотвѣтствующимъ спиртамъ съ открытою цѣпью, вычисленное по даннымъ Н. Меншуткина, выражается слѣд. числами:

Циклопентаноль	1,9
Циклогексаноль	1,5
Циклогептаноль.	1,3

Перечисленіе моихъ часовыхъ измѣреній даетъ такія же отношенія для 5-ти и 7-ми членныхъ циклическихъ кетоновъ:

	$C_6H_5NH.NH_2.$	$NH_2OH.$
Пентаметиленкетонъ	3,8	1,6
Суберонъ.	3,5	1,4

Что касается отношенія скорости гексаметиленкетона къ соотвѣтствующему жирному кетону, то для $C_6H_5NH.NH_2$ это отношеніе выражается числомъ—3,9, а для NH_2OH —2,5. Эти числа не соотвѣтствуютъ предполагаемому положенію гексаметиленкетона между 5-ти и 7-ми членными кольчатыми соединениями. Первое слегка, а второе значительно уклоняются отъ ожидаемыхъ.

Я уже обращалъ вниманіе на ненормальность гексаметиленкетона и могу къ своему удовольствію замѣтить, что эта ненормальность получила недавно новое подтвержденіе въ работѣ Манниха ²⁾, который показалъ, что при дѣйствіи уксуснаго ангидрида гексаметиленкетонъ въ значительной степени реагируетъ какъ энольное соединеніе ³⁾.

¹⁾ При такомъ сравненіи въ значительной степени исключается вліяніе молекулярнаго вѣса и въ болѣе чистомъ видѣ выступаютъ другіе факторы.

²⁾ Berl. Ber. 39, 1594.

³⁾ Считаю нелишнимъ замѣтить, что вычисленные мною коэффиціенты едва ли можно объяснить обычной гомологіей. Не говоря уже о томъ, что

Такимъ образомъ, моя точка зрѣнія не только позволяетъ предвидѣть нѣкоторыя стороны отношенія полиметиленныхъ соединеній къ соединеніямъ съ открытою цѣпью, но по отклоненію отъ ожидаемаго отношенія даетъ возможность дѣлать вполне правильныя заключенія о ненормальности соединенія.

Одесса.

23-го ноября 1906 г.

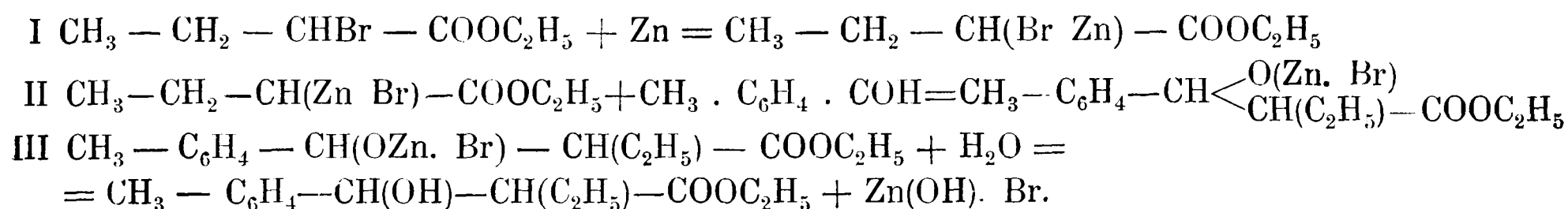
Изъ органическаго отдѣленія химической лабораторіи Университета св. Владиміра.

Дѣйствіе смѣси α -броммаслянаго эфира и паратолуиловаго алдегида на цинкъ.

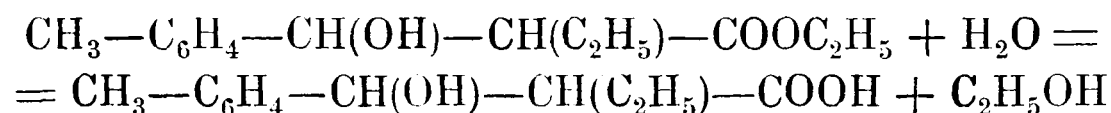
Синтезъ α -этил- β -толилэтиленмолочной кислоты.

И. МАЦУРЕВИЧА.

По аналогіи съ рядомъ синтезовъ, произведенныхъ по способу проф. С. Н. Реформатскаго ¹⁾, нужно было думать, что взаимодѣйствіе α броммаслянаго эфира и паратолуиловаго алдегида въ присутствіи цинка будетъ протекать согласно слѣдующимъ схемамъ:



По обмыливаніи полученнаго оксифира должна получиться слѣдующая кислота:



Ожидаемая α -этил- β -толилэтиленмолочная кислота изомерна съ α -диметил- β -толилэтиленмолочной кислотой, синтезированной

мой способъ сравненія исключаетъ вліяніе молекулярнаго вѣса, различная степень прочности, термохимическія данныя и другіе факты ясно показываютъ, что полиметиленныя соединенія значительно отличаются отъ гомологовъ съ открытою цѣпью. Вычисленныя мною отношенія находятся въ противорѣчій съ утвержденіемъ Н. Меншуткина, что „повидимому, какъ въ замкнутой, такъ и въ открытой цѣпи вліяніе увеличенія числа звеньевъ повинуются одинаковымъ правиламъ“.

¹⁾ Ж. Р. Х. О. 22, 44.

Цельтнеромъ ¹⁾. Если эти теоретическія соображенія оправдаются, то интересно было сравнить какъ теченіе реакціи, такъ и свойства получаемыхъ продуктовъ съ тѣмъ, что было описано Цельтнеромъ. По предложенію проф. С. Н. Реформатскаго и подъ его руководствомъ я приступилъ къ выясненію поставленныхъ вопросовъ.

Было поставлено нѣсколько опытовъ, при чемъ замѣчено, что реакція шла энергичнѣе, если цинкъ былъ предварительно обработанъ реактивною сѣрною кислотой; степень чистоты алдегида также, повидимому, вліяла на ходъ реакціи; такъ, когда былъ взятъ совершенно чистый алдегидъ, кипѣвшій въ одной точкѣ, то реакція протекала менѣе энергично, чѣмъ при употребленіи алдегида пожелтѣвшаго и содержавшаго незначительную примѣсь паратолуиловой кислоты. Въ послѣднемъ случаѣ реакція протекаетъ при комнатной температурѣ настолько энергично и быстро, что происходитъ значительное выдѣленіе тепла и смѣсь закипаетъ; такимъ образомъ является необходимость охлажденія смѣси водою. Въ случаяхъ охлажденія сосуда токомъ холодной воды выходы сырого продукта составляли 92—93% по сравненію съ вычисленнымъ; при чемъ послѣдующее подогреваніе смѣси на водяной банѣ уже не оказывало вліянія на выходъ продукта. Впрочемъ, въ одномъ случаѣ—при условіи продолжительнаго охлажденія сосуда со смѣсью льдомъ и послѣдующаго подогреванія при 55°—65°—получился почти теоретическій выходъ. Для дальнѣйшаго очищенія продукта реакціи полезно обработать его кислымъ сѣрнисто-кислымъ натріемъ (для удаленія возможной примѣси алдегида),—потомъ щелочью (для освобожденія отъ примѣси паратолуиловой кислоты). Что же касается выдѣленія кислоты изъ оксиэфира, то оказалось удобнѣе обмыливать эфиръ ѣдкимъ кали, такъ какъ трудно растворимая соль барія была причиной того, что обмыливаніе баритомъ шло очень медленно; количество ѣдкаго кали бралось въ 1½—2 раза больше теоретически вычисленнаго.

Полученіе и свойства оксиэфира.

Первый опытъ. 22,4 грм. паратолуиловаго алдегида и 38 грм. (теоретически нужно 36,4 грм.) броммаслянаго эфира были слиты въ колбу на цинкъ, обработанный реактивною сѣрною кислотой и хорошо высушенный; алдегидъ былъ взятъ слегка окислившійся. Реакція все время происходила въ атмосферѣ угле-

¹⁾ Ж. Р. Х. О. 38, 103.

кислоты, чтобы предотвратить окисленіе алдегида; минутъ черезъ 5—10 началось слабое разогрѣваніе, послѣ чего сосудъ былъ погруженъ въ холодную воду, но реакція пошла настолько энергично, что пришлось охлаждать токомъ холодной воды; приблизительно черезъ полчаса начавшееся сильное нагрѣваніе прекратилось, смѣсь охлаждалась водою еще нѣсколько часовъ, а затѣмъ была оставлена при комнатной температурѣ; уже на второй день жидкость пожелтѣла и загустѣла; на шестой день вполне загустѣвшее, тягучеобразное металлоорганическое соединеніе было разложено водою въ присутствіи сѣрной кислоты и всплывшее масло извлечено эфиромъ. Для удаленія бромистаго цинка эфирная вытяжка промыта три раза равнымъ объемомъ воды. Слегка желтоватый эфирный растворъ, для удаленія не вступившаго въ реакцію алдегида, былъ обработанъ кислымъ сѣрнисто-кислымъ натріемъ, а затѣмъ ѣдкимъ натромъ; послѣ этого растворъ еще разъ былъ промытъ водою и просушенъ на хлористомъ кальціи; послѣ отгонки эфира осталась въ колбѣ свѣтложелтая жидкость, жирная на ощупь, своеобразнаго медоваго запаха, въ количествѣ 41,2 грм. Если считать, что это искомый оксиэфиръ, то выходъ его составитъ 93,6% по сравненію съ вычисленнымъ.

Второй опытъ. Взято было 21,8 грм. чистаго алдегида и 36,5 грм. (вмѣсто вычисленныхъ 37,5 грм.) броммаслянаго эфира. Опытъ проведенъ былъ также въ атмосферѣ угольнаго ангидрида, но другія условія были нѣсколько измѣнены, а именно: когда послѣ сливанія минутъ черезъ 5—10 смѣсь начала разогрѣваться, сосудъ былъ поставленъ въ снѣгъ и оставленъ тамъ до слѣдующаго дня; на слѣдующій день было замѣтно слабое загустѣваніе и смѣсь приняла желтоватый оттѣнокъ; реакція шла болѣе медленно, чѣмъ въ предыдущій разъ, что объясняется болѣе сильнымъ охлажденіемъ, а также, можетъ быть, чистотой исходныхъ продуктовъ; по истеченіи 5 дней для полноты реакціи смѣсь еще подогрѣвалась въ теченіе 2 часовъ при температурѣ 60°—70°; пожелтѣвшая смѣсь была обработана обычнымъ путемъ, но безъ промывки бисульфитомъ; эфира желтаго цвѣта оказалось 42,7 грм., что составляетъ 99,7% теоретическаго выхода. Этотъ эфиръ былъ перегнанъ при 32 мм. давленія; получены IV фракціи: I ф. до 120° въ количествѣ 6,8 грм.—желтоватая, пахнувшая исходными продуктами,—на стѣнкахъ пробирки и холодильника замѣчены кристаллы, вѣроятно, паратолуиловой кислоты; II ф. 120°—189° въ количествѣ 4,9 грм.—желтоватая прозрачная жидкость; при стояніи ея

на днѣ пробирки выдѣлились кристаллы, по внѣшнимъ свойствамъ подходящіе къ паратолуиловой кислотѣ; III ф. 189° — 191° въ количествѣ 19,5 грм.—глицеринообразная безцвѣтная жидкость съ желтымъ оттѣнкомъ; IV ф. 191° — 205° въ количествѣ 4,3 грм.—слабо желтая. Осмолилось 7,2 грм., или $16,8\%$ всего количества эфира.

Фракція III была вторично перегнана при 28—29 мм. давленія: I ф. до $190,5^{\circ}$ —2,8 грм.—слегка желтоватая; II ф. $190,5^{\circ}$ — 191° въ количествѣ 2,6 грм.—безцвѣтная; III ф. 191° — 192° —6,4 грм.; при стояніи на стѣнкахъ появились кристаллики; IV ф. 192° — 198° —6,6 грм. Осмолилось вещества 1,1 грм., или $5,6\%$. III фракція была анализирована, но дала результаты, не подходящіе къ формулѣ $C_{14}H_{20}O_3$; поэтому всѣ фракціи второй перегонки были опять переведены въ эфирный растворъ и къ нимъ еще прибавлены II и IV фракціи первой перегонки. Такъ какъ явилось предположеніе о возможной примѣси алдегида, не вступившаго въ реакцію, и паратолуиловой кислоты, образовавшейся изъ него, то растворъ былъ обработанъ кислымъ сѣрнисто-кислымъ натріемъ, промытъ водою и обработанъ нѣсколькими каплями ѣдкаго натра до щелочной реакціи; эфирный растворъ, промытый водою, былъ просушенъ хлористымъ кальціемъ; послѣ отгонки эфира получился почти безцвѣтный продуктъ въ количествѣ 24,4 грм., который былъ опять перегнанъ при 28 мм. давленія.

Было собрано пять фракцій:

I ф. до	187°	желтоватая въ количествѣ	1,5 грм.
II „	187° — $190,5^{\circ}$	безцвѣтная „ „	4,5 „
III „	$190,5^{\circ}$ — 191°	„ „ „	6,8 „
IV „	191° — $192,5^{\circ}$	„ „ „	5,6 „
V „	$192,5^{\circ}$ — 193°	„ „ „	3,2 „

Осмолилось вещества 2,8 грм., или $11,4\%$.

Анализъ III фракціи далъ слѣдующій результатъ:

I. 0,2026 грм. оксиэфира дали 0,1584 грм. воды и 0,5277 грм. углекислоты.
II. 0,2042 „ „ „ 0,1620 „ „ „ 0,5318 „ „ „

П о л у ч е н о.		Вычислено для $C_{14}H_{20}O_3$.
I.	II.	
C	$71,03\%$ $71,02\%$	$71,18\%$
H	$8,68\%$ $8,81\%$	$8,47\%$

Частичный вѣсъ эфира оксикислоты былъ опредѣленъ по повышенію температуры кипѣнія эфирнаго его раствора въ приборѣ

Ландсбергера и по криоскопическому способу въ бензольномъ растворѣ въ аппаратѣ Бекмана.

Опредѣленіе по повышенію температуры кипѣнія (T принято = 21,6):

	Навѣски оксиэфира	Вѣсъ эфира.	Повышеніе темп. кипѣнія.	Частичный вѣсъ.
I.	0,0842 грм.	7,1 грм.	0,1°	259,9
II.	0,1029 „	5,82 „	0,16°	238,6
III.	0,1831 „	13,84 „	0,125°	228,6
IV.	0,1859 „	9,04 „	0,165°	269,2

Среднее 249; вычислено для $C_{14}H_{20}O_3$ 236.

Для опредѣленія частичнаго вѣса по криоскопическому методу, бензола было взято 17,08 грм. (T для бензола принято = 50):

	Навѣска оксиэфира.	Пониженіе температуры.	Молекуляр- ный вѣсъ.	Среднее.
I.	0,0906 грм.	0,13°	204,0	} 205,7
II.	0,1488 „	0,21°	207,4	

Получено 205,7; вычислено для $C_{14}H_{20}O_3$ 236; разница между истиннымъ и найденнымъ молекулярнымъ вѣсомъ 30,3 или 12,8% по сравненію съ вычисленнымъ.

Эфиръ кислоты—прозрачная безцвѣтная жидкость, глицеринообразная, жирная на ощупь; при охлажденіи снѣгомъ съ солью дѣлается болѣе трудноподвижной и густой, но не кристаллизуется.

Плотность его по формулѣ:

$$d_{4}^{18} = \frac{m}{v} (Q - \lambda) + \lambda = 1,04243$$

Показатель преломленія при $18^{\circ} = 1,50159$.

Молекулярное лучепреломленіе, вычисленное по формулѣ:

$$\frac{(n^2 - 1) \cdot M}{(n^2 + 2) \cdot d_{4}^{18}} = 66,76.$$

Вычисленное же молекулярное лучепреломленіе (по Конради) изъ суммы атомныхъ лучепреломляемостей, принимая во вниманіе теоретическое строеніе молекулы, = 66,63.

Всѣ эти данныя вполне подтверждаютъ, что ожидаемый оксиэфиръ дѣйствительно полученъ. Оксиэфиръ, полученный Целтнеромъ, кипѣлъ при 15 мм. давленія при 172° — 173° ; остальные его свойства тѣ-же, что и полученнаго мною.

Полученіе и свойства оксикислоты.

38,3 грм. оксиэфира, полученнаго въ первомъ опытѣ, обмылены были 7⁰/₀-нымъ воднымъ растворомъ ѣдкаго кали въ теченіе 10 часовъ; къ концу обмыливанія слой оксиэфира большею частью перешелъ въ растворъ и, по охлажденіи, вся смѣсь закристаллизовалась въ бѣлые шарики, составленные изъ игольчатыхъ кристалликовъ; полученная смѣсь была разбавлена водою и необмылившійся продуктъ въ количествѣ 7,5 грм. (19,5⁰/₀) извлеченъ былъ эфиромъ. Изъ щелочнаго же раствора, по разложеніи его реактивною сѣрною кислотою, эфиромъ извлечено 34 грм. сырой оксикислоты, что отвѣчаетъ теоретически вычисленному количеству.

Необмылившійся продуктъ былъ подвергнутъ вторичному кипяченію съ ѣдкимъ кали, но обмылилось всего 3 грм. и выдѣленная при этомъ кислота (2,8 грм.) содержала много маслообразныхъ продуктовъ и имѣла запахъ масляной кислоты. Кислота, полученная при первомъ опытѣ обмыливанія, нѣсколько разъ была перекристаллизована изъ спирто-воднаго раствора, а одинъ разъ прямо изъ воды, причемъ получились небольшіе безцвѣтные кристаллики въ видѣ иголокъ и призмъ.

Температура плавленія ихъ 134° — 135°. Очищать кислоту удобнѣе всего кристаллизаціею изъ воды, такъ какъ этимъ способомъ быстрѣе можно освободить ее отъ масла.

Сжиганіе оксикислоты съ окисью мѣди дало слѣдующій результатъ:

0,2324 грм. оксикислоты дали 0,5922 грм. углекислоты и 0,1685 грм. воды.

	Найдено.	Вычислено для $C_{12}H_{16}O_3$.
С	69,49 ⁰ / ₀	69,23 ⁰ / ₀
Н	8,05 ⁰ / ₀	7,69 ⁰ / ₀

Титрованіемъ оксикислоты былъ опредѣленъ ея эквивалентъ (титръ $KNO = 0,00210$ гр):

Навѣски оксикислоты.	Куб. с. ѣдкаго кали.	Эквивалентъ.	Среднее.
0,1678 грм.	21,5	208,1	} 207,9
0,2468 „	31,7	207,6	

Вычислено для $C_{12}H_{16}O_3 = 208$.

Молекулярный вѣсъ оксикислоты былъ опредѣленъ въ приборѣ Ландсбергера по повышенію температуры кипѣнія эфирнаго раствора ея (T принято = 21,6).

	Вѣсъ кислоты.	Вѣсъ эфира.	Повышеніе темп. кипѣнія.	Молекуляр- ный вѣсъ.
I.	0,0635	6,44 грм.	0,1°	212,9
II.	0,1304	10,43 „	0,125°	216,0
III.	0,1689	14,55 „	0,125°	200,5

Среднее изъ трехъ опредѣленій 209,8; вычислено для $C_{12}H_{16}O_3$ 208.

Такимъ образомъ, какъ результаты анализа, такъ и опредѣленія молекулярнаго вѣса подтверждаютъ полученіе ожидаемой оксикислоты; къ этому же приводятъ и результаты анализированныхъ ея солей.

Соли окислоты. Каліевая соль получена нейтрализаціей кислоты ѣдкимъ кали въ видѣ бородавокъ; изъ щелочнаго раствора кристаллизуется въ видѣ мелкихъ иголокъ, собранныхъ розетками; при высушиваніи соль начинаетъ разлагаться около 150°; въ спиртѣ растворима.

Анализъ ея далъ слѣдующій результатъ:

I. 0,2136 грм. воздушно-сухой соли дали 0,0680 грм. K_2SO_4 или 0,03048 калія.

II. 0,2183 грм. воздушно-сухой соли потеряли при высушиваніи до 140° 0,0151 грм. воды. Изъ 0,2032 грм. высушенной соли получено 0,0705 грм. K_2SO_4 , что отвѣчаетъ 0,03160 грм. калія.

	Н а й д е н о.		Вычислено для
	I.	II.	$C_{12}H_{15}O_3K + H_2O$.
K	14,26%	14,47%	14,77%
H ₂ O	—	6,91%	6,81%

Баріевая соль получена была кипяченіемъ оксикислоты съ $BaCO_3$; кристаллизуется въ видѣ тонкихъ пластинокъ, въ горячей водѣ растворяется довольно хорошо, при охлажденіи выпадаетъ.

Анализъ баріевой соли:

I. 0,1620 грм. высушенной при 130° соли дали 0,0669 $BaSO_4$ (=0,0393 Ba).

Получено барія 24,25%; вычислено для безводной соли 24,86%.

II. 0,2403 грм. воздушно-сухой соли, высушенной при 130°, потеряли 0,0141 грм. воды; оставшаяся часть дала 0,0950 грм. $BaSO_4$ (или 0,0558 гр. Ba).

Найдено: Ba 23,22% — H₂O 5,86%.

Вычислено для $(C_{12}H_{15}O_3)_2Ba + 2H_2O$ — Ba 23,33% и H₂O 6,13%.

Серебряная соль получена кипяченіемъ кислоты съ Ag_2CO_3 ; при кипяченіи и на свѣту отчасти разлагается; въ холодной водѣ трудно растворима, въ горячей легче; при медленной кристаллизаціи въ темнотѣ соль выпадаетъ въ видѣ большихъ длинныхъ иголокъ, соединенныхъ въ сростки, изъ горячаго же раствора выпадаетъ мелко кристаллическій осадокъ; соль прочна, особенно

сухая; получалась она также и обменнымъ разложениемъ соли калия съ AgNO_3 въ видѣ коричневаго кристаллическаго осадка.

Анализы ея:

								Получено Ag.			
I.	0,2129	грм.	соли	дали	0,0535	грм.	Ag	—	34,36 ⁰ / ₀	Среднее 34,01 ⁰ / ₀	
II.	0,2414	"	"	"	0,0819	"	"	—	33,92 ⁰ / ₀		
III.	0,1949	"	"	"	0,0660	"	"	—	33,86 ⁰ / ₀		
IV.	0,1457	"	"	"	0,0494	"	"	—	33,90 ⁰ / ₀		
Вычислено для C ₁₂ H ₁₅ O ₃ Ag: 34,28 ⁰ / ₀ Ag.											

Натріевая соль кристаллизуется въ видѣ бородавокъ или радіальныхъ сrostковъ. Аммоніевая соль получается насыщениемъ оксикислоты амміакомъ, кристаллизуется въ видѣ иголокъ и бородавокъ; легко растворяется въ водѣ.

Соли, полученные обменнымъ разложениемъ съ калиевою солью оксикислоты:

Свинцовая соль осаждается въ видѣ бѣлой кристаллической массы при прибавленіи уксуснокислаго свинца; при кипяченіи въ водѣ трудно растворяется.

Цинковая соль. При прибавленіи сѣрноцинковой соли сейчасъ же выкристаллизовывается соль, растворяющаяся при подогреваніи — при охлажденіи выдѣляется опять въ видѣ крупныхъ безцвѣтныхъ кристаллическихъ сrostковъ.

Ртутная соль выдѣляется послѣ прилитія $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ въ видѣ бѣлаго осадка, сейчасъ же растворяющагося; при стояніи выдѣляются крупные, безцвѣтные кристаллы, растворяющіеся при подогреваніи.

При добавленіи раствора сѣрнониккелевой соли получается бѣловатый аморфный осадокъ, въ которомъ черезъ нѣсколько дней появляется немного игольчатыхъ сrostковъ; осадокъ этотъ при подогреваніи трудно растворяется и частью разлагается. Дѣйствіемъ FeCl_3 получается аморфный желтоватый осадокъ, при нагреваніи разлагающійся.

Отъ дѣйствія алюминіевой соли получается аморфный осадокъ, при кипяченіи частью растворяющійся; при продолжительномъ стояніи въ осадкѣ появляются длинныя тонкія иголки.

Стронціевая соль, полученная обменнымъ разложениемъ со SrSO_4 , выдѣляется при стояніи въ видѣ красивыхъ сrostковъ маленькихъ безцвѣтныхъ кристалликовъ, при нагреваніи растворяющихся.

Мѣдная соль. Отъ мѣднаго купороса осаждается аморфный осадокъ, при кипяченіи разлагающійся.

Кислота трудно растворяется въ холодной водѣ, легко — въ горячей и спиртѣ, изъ которыхъ при быстрой кристаллизациі получаются сростки длинныхъ бѣлыхъ иголокъ, при медленной — крупныя призмы; въ лигроинѣ растворимость ея хуже, чѣмъ въ спиртѣ и горячей водѣ; изъ него она кристаллизуется въ видѣ сростковъ мелкихъ иголокъ. Темп. плав. ея 134° — 135° ; при расплавленіи кислоты въ капиллярѣ замѣчается осажденіе капель воды на его стѣнкахъ и выдѣленіе пузырьковъ газа, увеличивающееся при повышеніи температуры, что — какъ будетъ ниже доказано — указываетъ на распаденіе ея на непредѣльный углеводородъ, углекислоту и воду; дѣйствительно, при охлажденіи расплавленной массы выдѣлялось, кромѣ кристалликовъ, еще и немного масла, благодаря которому и понижалась температура пл. при повторномъ ея опредѣленіи; это пониженіе было тѣмъ больше, чѣмъ до болѣе высокой температуры и болѣе продолжительно нагревалась кислота въ капиллярѣ.

Чтобы узнать, насколько летуча кислота съ водяными парами, была взята небольшая навѣска чистой кислоты, растворена въ водѣ и перегнана изъ колбочки; съ самаго начала перегона жидкости получился мутный кислый перегонъ; замѣчалось также и выдѣленіе газа, давшего муть въ баритовой водѣ; въ перегонѣ поверхъ жидкости плавали маленькія безцвѣтныя капли масла съ характернымъ запахомъ непредѣльнаго углеводорода, который полученъ былъ также при дѣйстви сѣрной кислоты на оксикислоту. Всѣ эти явленія указывали на происходящее разложеніе кислоты; это-же замѣчалось еще и раньше, хотя и въ небольшихъ размѣрахъ, при раствореніи кислоты въ водѣ, гдѣ особенно характерно было появленіе запаха углеводорода съ началомъ кипѣнія раствора и образованіе на поверхности воды незначительныхъ количествъ прозрачнаго масла.

Для выясненія вопроса, насколько сильно происходитъ разложеніе оксикислоты при кипяченіи съ водой, и вмѣстѣ съ тѣмъ для полученія большаго количества продукта разложенія, было взято $1\frac{1}{2}$ грм. сырой кислоты, которые кипятились въ колбѣ съ обратнo поставленнымъ холодильникомъ въ продолженіе 6 часовъ; при подогреваніи сначала наступило раствореніе кислоты, а затѣмъ при кипяченіи раствора появились на поверхности воды капельки прозрачнаго масла и растворъ помутнѣлъ; къ концу опыта образовался тонкій маслообразный слой; оставшаяся кислота была нейтрализована щелочью, а масло извлечено эфиромъ и про-

сушено на хлористомъ кальціи; послѣ отгонки эфира получилось всего 0,3 грм. слегка желтоватаго масла съ пріятнымъ запахомъ непредѣльнаго углеводорода (капля брома обезцвѣчивается имъ); кипѣлъ онъ при 214° — 216° ; неизмѣненной кислоты было получено обратно 0,7 грм. (46,6% всего количества). Такимъ образомъ разложилось 0,8 грм. оксикислоты, изъ которыхъ должно теоретически получиться 0,5 грм. углеводорода; получившееся количество составляетъ 60% теоріи.

Изомерная же α -диметил- β -толилэтиленмолочная кислота отличается, кромѣ темп. пл. $111,5^{\circ}$ — $112,5^{\circ}$, своей устойчивостью въ водныхъ растворахъ и летучестью; подъ водою она плавится при незначительномъ подогреваніи.

Для доказательства строенія оксикислоты было изучено распадентіе ея подъ вліяніемъ десятипроцентной сѣрной кислоты и высокой температуры.

Дѣйствіе сѣрной кислоты.

Первый опытъ. 5 грм. сырой оксикислоты подвергнуты были перегонкѣ съ 10%-ной сѣрной кислотой; еще до начала кипѣнія замѣчено было выдѣленіе газа, который по изслѣдованію баритовою водою оказался угольнымъ ангидридомъ; перегонъ былъ мутный съ плавающими безцвѣтными капельками масла характернаго пріятнаго запаха. Къ концу опыта образовался тонкій слой, плавающий по поверхности воды, съ желтоватымъ оттѣнкомъ; перегонъ все время былъ слабо-кислый; перегонка прекращена была, когда наступило обугливаніе оксикислоты; подъ конецъ перегонки въ трубкѣ холодильника появились кристаллы. Перегонъ былъ насыщенъ поташемъ и плавающее масло извлечено эфиромъ; эфирный растворъ былъ просушенъ на хлористомъ кальціи, а затѣмъ эфиръ отогнанъ; нейтральнаго масла получено 3 грм.; капля Br (въ сѣроуглеродномъ растворѣ вещества) мгновенно обезцвѣчивается, что доказываетъ непредѣльный характеръ соединенія. Изслѣдованіе полученныхъ бѣлыхъ кристалликовъ, извлеченныхъ эфиромъ изъ поташнаго раствора по разложеніи его соляной кислотой, а также кристалликовъ, выдѣлившихся въ холодильникъ, показало, что они по своимъ свойствамъ подходятъ къ паратолуиловой кислотѣ: во первыхъ, они плавятся при 167° — 168° (температура плавленія чистой кислоты 177°); во вторыхъ, кристаллы получаютъ чешуйчатые, а въ треть-

ихъ, эта бѣлая масса трудно растворяется въ водѣ и легко перегоняется съ водяными парами.

Двукратною перегонкою полученнаго масла, просушеннаго еще разъ на хлористомъ кальціи, при обыкновенномъ давленіи удалось выдѣлить фракцію при 218° — 219° ; но такъ какъ результатъ анализа этого продукта не вполне подходилъ къ формулѣ предполагаемаго непредѣльнаго углеводорода, то былъ поставленъ второй опытъ для полученія большаго количества продукта.

Второй опытъ. 11 грм. оксикислоты были перегнаны съ 500 куб. сант. 10%-ной сѣрной кислоты. (Кислоты было взято въ два раза больше, чѣмъ въ предыдущій разъ съ той цѣлью, чтобы продуктъ успѣлъ весь перегнаться до начала обугливанія кислоты). Перегонка сопровождалась тѣми же явленіями, какъ и въ прошломъ опытѣ; $\frac{3}{4}$ отгона увели съ собою весь углеводородъ, а далѣе перегонялась уже прозрачная жидкость; кристаллики въ трубкѣ холодильника появились уже въ срединѣ перегонки, къ концу же количество ихъ еще болѣе увеличилось. Кислый перегонъ былъ нейтрализованъ щелочью и маслообразный продуктъ извлеченъ былъ эфиромъ въ количествѣ 7,3 грм.; изъ щелочнаго раствора и изъ трубки холодильника кристаллической кислоты получено всего около 0,1 грм. съ слабымъ запахомъ масляной кислоты.

Ка маслообразному продукту были прибавлены кусочки натрія и, послѣ нѣсколькихъ дней стоянія, слитый съ него продуктъ былъ перегнанъ при 742 мм. давленія.

Получились слѣдующія фракціи:

I.	до 218°	прозрачная и безцвѣтная	0,83 грм.
II.	218° — $218,5^{\circ}$	" "	4,07 "
III.	$218,5^{\circ}$ — $219,5^{\circ}$	" "	1,19 "

Вторая фракція была еще разъ перегнана при 740 мм. давленія: I ф. до 218° въ количествѣ 1,32 грм.; II въ кол. 1,76 грм. отъ 218° до $218,5^{\circ}$ и III $218,5^{\circ}$ — 219° въ кол. 0,51 грм.; осмолилось весьма немного.

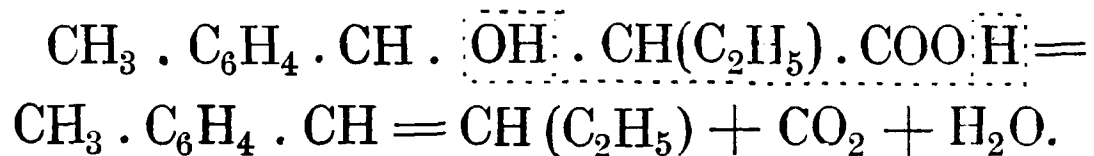
II фракція съ темп. кип. 218° — $218,5^{\circ}$ была анализována:

I При сжигеніи съ CuO 0,2480 грм. вещества дали 0,8296 грм. CO₂ и 0,2251 грм. воды.

II. 0,2210 вещества дали 0,7346 грм. углекислоты и 0,1954 воды.

	П о л у ч е н о.		Вычислено для C ₁₁ H ₁₄ .
	I.	II.	
C	90,41%	90,63%	90,41%
H	10,09%	9,81%	9,59%

Результаты анализа доказываютъ, что оксикислота подъ вліяніемъ сѣрной кислоты распадается съ образованіемъ углеводорода $C_{11}H_{14}$ по слѣдующему уравненію:



Углеводородъ $C_{11}H_{14}$ есть симметрическій этилтолилэтиленъ.

Такое же распадёніе происходило, какъ мы видѣли выше, и при кипяченіи оксикислоты съ водою съ тѣмъ только отличіемъ, что здѣсь это распадёніе совершается быстро, легко и полностью. На основаніи полученныхъ выводовъ (въ I опытѣ 85,7%, а во II 94,8% теоріи) можно придти къ заключенію, что реакція протекаетъ почти цѣликомъ по выше приведенному уравненію и если въ дѣйствительности получаютъ еще паратолуиловая кислота и масляная — то количества ихъ весьма незначительны. Это побочное разложёніе тогда можно было бы объяснить такъ:

$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOH} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COH} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, а изъ полученнаго алдегида окисленіемъ получается паратолуиловая кислота.

Свойства непредѣльнаго углеводорода. Это — легкоподвижная жидкость, при охлажденіи снѣгомъ съ солью немного загустѣвающая. Темп. к. ея 218° — $218,5^\circ$ при 740 мм.

Плотность его по формулѣ:

$$d_{4}^{25} = \frac{m}{v} (Q - \lambda) + \lambda = 0,88926.$$

Распадёніе α -диметил- β -толилэтиленмолочной кислоты подъ вліяніемъ сѣрной кислоты происходитъ съ образованіемъ аналогичныхъ продуктовъ. Темп. кип. не вполнѣ чистаго углеводорода между 205° — 207° .

Присоединеніе брома къ углеводороду $C_{11}H_{14}$. Первая и третья фракціи второй перегонки и третья первой растворены были въ сѣроуглеродѣ и къ этому раствору приливался понемногу сѣроуглеродный же растворъ брома; бромъ въ началѣ моментально обезцвѣчивался; въ виду сильнаго разогрѣванія растворъ охлаждался водою; подъ конецъ растворъ сталъ сильно дымить, помутнѣлъ и окрасился въ желтый цвѣтъ; уже на основаніи приближительнаго подсчета по количеству прилитаго брома можно было заключить, что дѣйствительно получается ожидаемый бромюръ $C_{11}H_{14}Br_2$. Послѣ испаренія сѣроуглерода получилась свѣтло-жел-

тая, жирная на ощупь, пріятнаго запаха жидкость, на воздухѣ мутнѣющая. При анализѣ ея получено брома 40,92%; вычислено же для $C_{11}H_{14}Br_2$ 52,67%. Хотя результатъ анализа и не удовлетворителенъ, но все же на основаніи его можно заключить, что частица углеводорода присоединяетъ два атома брома. Неудачу опыта слѣдуетъ приписать съ одной стороны неполной чистотѣ исходнаго продукта, а съ другой указанному выше выдѣленію бромистаго водорода.

Сухая перегонка оксикислоты. Для изслѣдованія газа, выдѣляющагося изъ кислоты при темп. плав. ея, а равно и другихъ продуктовъ, былъ перегнанъ 1 грм. оксикислоты изъ колбочки, снабженной термометромъ. Послѣ расплавленія кислоты начали выдѣляться капельки воды, осаждавшіяся на холодныхъ частяхъ отводной трубки, и пузырьки газа, который по изслѣдованію оказался угольнымъ ангидридомъ; при повышеніи температуры распадентіе совершается легче и при температурѣ 210°—214° гонится безцвѣтное масло съ запахомъ непредѣльнаго углеводорода, обезцвѣчивающее каплю брома мгновенно. Перегонъ состоитъ изъ воднаго и маслообразнаго слоевъ. Въ колбочкѣ остается немного кристалликовъ.

Такимъ образомъ во всѣхъ опытахъ оксикислота распадается на угольный ангидридъ, воду и непредѣльный углеводородъ $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH=CH(C_2H_5)$.

Кіевъ.

4 ноября 1906 года.

Объемное опредѣленіе водорода.

А. П. Лидова.

Какъ извѣстно, въ настоящее время нѣтъ спеціального метода для качественного обнаруженія присутствія водорода въ томъ или другомъ соединеніи.

Обыкновенно опредѣленіе присутствія водорода ведется параллельно съ опредѣленіемъ углерода. Для этой цѣли небольшое количество изслѣдуемаго вещества смѣшивается съ нѣсколькими объемами прокаленной окиси мѣди, смѣсь помѣщается въ пробирку изъ тугоплавкаго стекла, на поверхность смѣси накладывается еще небольшое количество прокаленной окиси мѣди, пробирка закрывается пробкой съ отводной трубкой и смѣсь сильно

накаливается. Если выдѣляющійся газъ мутитъ растворъ ѣдкаго барита, это служитъ признакомъ присутствія въ изслѣдуемомъ веществѣ углерода; если же на стѣнкахъ газоотводной трубочки или въ верхнемъ концѣ пробирки замѣчаются капельки воды, то это указываетъ на присутствіе въ изслѣдуемомъ веществѣ водорода.

Понятно, что при незначительномъ содержаніи водорода очень возможны ошибки.

На этомъ же принципѣ основанъ и нынѣ практикуемый методъ количественнаго опредѣленія водорода, при чемъ этотъ методъ, впервые примѣненный еще въ позапрошломъ столѣтіи Лавуазье, затѣмъ подвергался въ рукахъ Гей-Люссака, Тенара, Берцелиуса, Либиха, Блау, Гесса и Денштедта очень значительнымъ улучшеніямъ и упрощеніямъ и достигъ въ настоящее время весьма значительной степени совершенства.

Тѣмъ не менѣе и нынѣ органическій анализъ по справедливости считается однимъ изъ наиболее трудныхъ пріемовъ работы, такъ какъ для полученія точныхъ и при повторныхъ работахъ согласныхъ между собою данныхъ является существенно необходимымъ строгое и даже щепетильное соблюденіе всѣхъ деталей работы.

Вмѣстѣ съ тѣмъ, если въ рукахъ опытнаго химика, дѣлавшаго многократно органическія сожженія, этотъ методъ представляется въ высшей степени точнымъ и вполне надежнымъ, то того же никакъ нельзя сказать, если имъ пользуется начинающій химикъ, такъ какъ при повторныхъ анализахъ погрѣшности, обусловливаемые очень часто чисто субъективными причинами: торопливостью и въ связи съ этимъ слишкомъ ускореннымъ темпомъ хода работы, различной температурой въ поддерживаемой печи при сожиганіи, недостаточно тщательнымъ предварительнымъ прокаливаніемъ окиси мѣди и т. п., достигаютъ нерѣдко довольно значительной величины.

Интересуясь, въ какихъ предѣлахъ обычно двигаются погрѣшности при опредѣленіи водорода, я подсчиталъ нѣсколько серій органическихъ анализовъ, опубликованныхъ въ текущей химической литературѣ.

Такъ, въ „Журналѣ Русскаго Ф. Химическаго Общества“ за 1905 годъ въ 46 случаяхъ органическаго анализа 42 опредѣленія даютъ данное больше теоретическаго на 0,31%, 4 опредѣленія даютъ данное меньше теоретическаго въ среднемъ на 0,47%, при чемъ максимумъ погрѣшности въ одномъ случаѣ достигалъ 0,69%, а минимумъ 0,01%.

Въ „Bulletin de la société chimique de Paris“ 1893, II полутомъ, опубликовано 64 анализа, изъ которыхъ 63 показываютъ погрѣшность въ положительную сторону, а 1 въ отрицательную сторону. Средняя погрѣшность больше теоретическихъ данныхъ на $0,21\%$, при чемъ максимумъ погрѣшности достигаетъ $0,65\%$, а минимумъ $0,02\%$.

Въ „Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft“, 1890, 2-й томъ, просмотрѣны первые 88 анализовъ, изъ нихъ 81 анализъ даетъ погрѣшность тоже въ положительную сторону и эта погрѣшность въ среднемъ равна $0,29\%$, а 7 анализовъ въ отрицательную сторону, при чемъ погрѣшность въ среднемъ достигаетъ $0,22\%$. Максимумъ погрѣшности въ положительную сторону равенъ $0,77\%$, минимумъ $0,05\%$; максимумъ погрѣшности въ отрицательную сторону $0,70\%$, минимумъ $0,02\%$.

Такимъ образомъ, предѣлы, въ которыхъ колеблется погрѣшности, въ особенности, если принять во вниманіе, что колебаніе происходитъ въ обѣ стороны, достигаютъ довольно значительной величины.

Обычная же погрѣшность метода составляетъ около $0,3\%$, при томъ въ сторону большего, чѣмъ теоретическое, содержаніе водорода.

Въ Журналѣ Русскаго Химическаго Общества за 1905, стр. 940, а также въ журналѣ „Acetylen in Wissenschaft und Industrie“, 1905, 15, стр. 128, была опубликована совмѣстная М. И. Кузнецова и моя работа: „Отношеніе газообразныхъ углеводородовъ къ накалинному магнію“. Въ этой работѣ было указано, что при взаимодействіи углеводородовъ съ накалиннымъ магніемъ происходитъ ихъ разложеніе почти нацѣло съ выдѣленіемъ водорода въ свободномъ состояніи и фиксаціей углерода на металлическомъ магніѣ. Позднѣе этотъ фактъ былъ мною провѣренъ и на другихъ газообразныхъ водородистыхъ соединеніяхъ: амміакѣ, соляной кислотѣ и др.

Аналогичность воздѣйствія какъ на органическія, такъ и на минеральныя водородистыя газообразныя соединенія приводила къ мысли, что это отношеніе, столь очевидное при взаимодействіи съ газообразными веществами, сохраняетъ свое значеніе и при взаимодействіи съ жидкими и твердыми веществами.

Первые же поставленные опыты подтвердили это предположеніе и показали, что при соблюденіи необходимыхъ предосторожностей прокаливаніе веществъ самаго разнообразнаго химическаго

характера съ металлическимъ магніемъ въ порошокъ, минеральныхъ и органическихъ, твердыхъ, жидкихъ и газообразныхъ можетъ служить въ большинствѣ случаевъ быстрымъ и весьма надежнымъ методомъ для опредѣленія какъ качественного, такъ и количественнаго содержанія въ нихъ водорода.

Работа производится съ волуменометромъ Лунге, что устраняетъ необходимость вычисленій при приведеніи найденнаго объема водорода къ 760 мм. и 0°.

Для разложенія употребляются довольно толстостѣнные пробирки изъ тугоплавкаго Іенскаго стекла Шотта и Геноссенъ, длиною 12—13 сантиметровъ и внутренній діаметръ которыхъ не больше 0,7—0,8 сантиметра. Въ такую трубочку на высоту 8,5—9,5 сантиметровъ помѣщается обыкновенно 2—2,5 грамма порошкообразнаго магнія. Магній для этой цѣли необходимо предварительно прокаливаетъ въ струѣ сухого и химически чистаго водорода. Эта предосторожность существенно необходима, такъ какъ повторные опыты съ различными сортами продажнаго магнія показали, что въ немъ всегда содержится небольшое количество механически удерживаемой имъ воды, которая при накаливаніи разлагается съ выдѣленіемъ водорода. Обыкновенно 1 граммъ предварительно не прокаленного магнія выдѣляетъ отъ 5 до 10 к. с. водорода при 760 мм. 0°; то же количество предварительно прокаленного магнія выдѣляетъ уже не болѣе 0,3—1 к. с.

Для анализа берется каждый разъ 100 миллиграммовъ вещества, а если вещество содержитъ сравнительно много водорода, то всего 50 миллиграммовъ. Эта навѣска тщательно смѣшивается и растирается въ ступкѣ съ 0,8—1 граммомъ прокаленного магнія. Это количество магнія всыпается въ ступку въ два или три раза. Первый разъ берутъ около полу-грамма и всыпаютъ его въ тотъ стаканчикъ, гдѣ находится отвѣшенное количество вещества и тщательно перемѣшиваютъ его съ магніемъ шпателемъ въ самомъ стаканѣ. Смѣсь высыпается въ сухую стеклянную ступку и здѣсь еще разъ тщательно растирается съ магніемъ, послѣ чего высыпается въ тщательно вымытую и высушенную трубочку.

Какъ стаканчикъ, такъ и ступка еще нѣсколько разъ послѣдовательно промываются порошкообразнымъ сухимъ магніемъ, причемъ каждый разъ берутъ отъ 0,2 до 0,3 грамма магнія и эти порціи по смѣшеніи конечно опять всыпаются въ трубочку. Наконецъ, на верхъ смѣси кладутъ въ трубочку еще слой прокаленного чистаго магнія, въ 2—3 сантиметра. Поверхъ магнія вмѣсто

тампона изъ стеклянной ваты или азбеста помѣщается спираль толщиною въ 1 сантиметръ изъ тонкой алюминіевой ленты. Такимъ образомъ заправленная трубочка закрывается плотной пробкой съ отводной трубочкой и эту послѣднюю соединяють помощью толсто-стѣннаго каучука съ измѣрительной трубкой волуменометра.

Взаимное отношеніе магнія и вещества представляется въ сущности очень важнымъ въ особенности при изслѣдованіи веществъ, содержащихъ наряду съ водородомъ также и большое количество кислорода. При значительномъ содержаніи кислорода, если магнія берется мало, менѣе 500—600 миллиграммовъ на 100 миллиграммовъ вещества, если, напримѣръ, смѣшать 100 миллиграммовъ виннокаменной кислоты съ 100 миллиграммами магнія, то реакція окисленія или горѣнія магнія за счетъ химическаго кислорода идетъ настолько энергично, что трубочка лопається и горящій магній разсыпается во всѣ стороны.

Такъ какъ вслѣдствіе соединенія трубочки съ приборомъ внутри волуменометра развивается небольшое давленіе (отъ 0,3 до 0,4 к. с.), то, по сравненіи уровней ртути въ измѣрительной и напорной трубкахъ, этотъ воздухъ выпускають черезъ верхнюю чашечку измѣрительной трубки.

Когда такимъ образомъ приборъ собранъ, вновь приводятъ трубочку съ магніевою смѣсью въ соединеніе съ газоизмѣрительной трубкой и прежде всего провѣряють герметичность прибора, для чего напорную трубку опускають на 30—40 сантиметровъ внизъ, производя такимъ образомъ въ приборѣ значительное разрѣженіе. Если по прошествіи 10—15 минутъ при подъемѣ напорной трубки въ газоизмѣрительной трубкѣ уровень ртути остается по прежнему непосредственно подъ краномъ, то очевидно, что воздухъ въ приборъ не засасывается и не проникаетъ и, слѣдовательно, приборъ герметиченъ.

Передъ прокаливаніемъ вновь дѣлають разрѣженіе и начинаютъ прокалывать сперва верхній слой магнія. Чтобы трубчкѣ придать горизонтальное положеніе, ее въ верхнемъ концѣ за пробку укрѣпляютъ въ штативѣ; это облегчаетъ работу и даетъ возможность равномернѣе прогрѣвать трубочку. Когда верхній конецъ раскалится до красна, при чемъ накалившее мѣсто чернѣетъ вслѣдствіе выдѣленія кремнія изъ кремнекислоты стекла, осторожно и понемногу пододвигаютъ пламя къ тому мѣсту трубочки, гдѣ находится смѣсь вещества съ магніемъ.

Понятно, что по мѣрѣ выдѣленія водорода непрерывно слѣ-

дять за уровнемъ ртути въ напорной трубкѣ; необходимо, чтобы все время работы въ приборѣ было небольшое разрѣженіе и слѣдовательно, время отъ времени, приходится опускать напорную трубку внизъ.

Ни въ какомъ случаѣ нельзя накаливать сразу смѣсь вещества съ магніемъ; очень важно, чтобы въ передней части трубочки былъ всегда накаленный слой металлическаго магнія. При этомъ выдѣляющіеся пары углеводородовъ и другихъ сложныхъ водородистыхъ соединений распадаются съ выдѣленіемъ водорода.

Подъ конецъ, когда передній слой совершенно раскалится, лучше вести работу съ двумя горѣлками: одной накаливаютъ до-красна переднюю часть трубочки, а другой постепенно и понемногу нагрѣваютъ, а подъ конецъ и накаливаютъ, смѣсь вещества съ магніемъ.

Какъ указываютъ нижеприведенныя данныя, метода эта даетъ, если и не всегда, то въ огромномъ большинствѣ случаевъ, весьма согласные и удовлетворительно точные результаты. По сравненію же съ органическимъ анализомъ существеннымъ ея преимуществомъ является значительная простота и быстрота работы.

Всѣхъ опредѣленій сдѣлано болѣе 40, при чемъ работа велась съ веществами чистыми, большею частью отъ Кальбаума; въ очень многихъ случаяхъ провѣрялись главнѣйшія физическія и химическія данныя: температура плавленія, кипѣнія, коэффиціентъ кислотности и т. п.

І. Минеральныя вещества.

1. Нашатырь NH_4Cl .

Навѣска, какъ и во всѣхъ случаяхъ, когда не оговорено, 100 миллиграммъ.

		Въ mgr. и %
Теорія	83,4 к. с. $^{760}/_0$	и 7,47
Найдено	80,8 к. с.	7,23
		Меньше на 0,24%

2. Соль Мора, въ мелкихъ кристаллахъ, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6 \text{ aq.}$

		Въ mgr. и %
Теорія	55,8 к. с. $^{760}/_0$	и 5,10
Найдено	63,2 к. с.	5,65
		Больше на 0,55%

Если допустить, что въ кристаллахъ, кромѣ кристаллической, могло содержаться также небольшое количество и гигроскопической воды, то полученный результатъ нельзя назвать плохимъ.

3. Двуугленатріевая соль NaHCO_3 .

Первое опредѣленіе.

		Въ мгр. и ‰
Теорія	13,3 к. с. $^{760}/_0$	и 1,19
Найдено	15,9 к. с.	1,42
		Больше на 0,23‰

Тоже самое, второй разъ.

		Въ мгр. и ‰
Теорія	13,3 к. с. $^{760}/_0$	и 1,19
Найдено	12,1 к. с.	1,08
		Меньше на 0,11‰

4. Прокаленная поваренная соль NaCl .

		Въ мгр. и ‰
Теорія	0,0 к. с. $^{760}/_0$	и 0,0
Найдено	0,5 к. с.	0,04
		Больше на 0,04‰

5. Квасцы $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 + 24 \text{ аq.}$

Первое опредѣленіе.

		Въ мгр. и ‰
Теорія	55,8 к. с. $^{760}/_0$	и 5,00
Найдено	56,0 к. с.	5,01
		Больше на 0,01‰

Второе опредѣленіе.

		Въ мгр. и ‰
Теорія	55,8 к. с. $^{760}/_0$	и 5,00
Найдено	57,7 к. с.	5,16
		Больше на 0,16‰

6. Борная кислота H_3BoO_3 .

		Въ мгр. и ‰
Теорія	53,9 к. с. $^{760}/_0$	и 4,83
Найдено	63,8 к. с.	5,71
		Больше на 0,88‰

Было замѣчено образованіе тяжелыхъ бѣлыхъ паровъ; возможно, что часть бора улетѣла въ видѣ какого нибудь летучаго соединенія и весьма вѣроятно также, что кристаллы борной кислоты содержали немного гигроскопической воды, такъ какъ кислота не высушивалась до постояннаго вѣса.

Это послѣднее предположеніе не подтвердилось непосредственнымъ опытомъ. При высушиваніи въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой до постояннаго вѣса борная кислота теряетъ всего только 0,08‰ ¹⁾.

¹⁾ Не образуется ли при этомъ BO_3H , бороводородистая кислота?

7. Гексахлорэтанъ C_2Cl_6 .

		Въ мгр. и ‰
Теорія	0,0 к. с. $^{760}/_0$	и 0,0
Найдено	2,1 к. с.	0,18
		Больше на 0,18‰

8. Сѣрно кислый гидразинъ $(N_2H_4)_2H_2SO_4$.

		Въ мгр. и ‰
Теорія	68,8 к. с. $^{760}/_0$	и 6,17
Найдено	64,2 к. с.	5,75
		Меньше на 0,42‰

9. Сѣро синеродистый аммоній NH_4CNS .

		Въ мгр. и ‰
Теорія	58,7 к. с. $^{760}/_0$	и 5,26
Найдено	60,6 к. с.	5,42
		Больше на 0,16‰

10. Ціанистый никкель. $Ni(CN)_2 + X$ аq.

По имѣющимъ въ литературѣ даннымъ содержаніе воды въ этой соли признается или неизвѣстнымъ, или равнымъ полутора молекуламъ.

Первое опредѣленіе.

		Въ мгр. и ‰
Теорія для $Ni(CN)_2 + 2$ аq . . .	30,4 к. с. $^{760}/_0$	и 2,73
Теорія для $Ni(CN)_2 + 1\frac{1}{2}$ аq . .	24,3 к. с.	2,18
Найдено	33,2 к. с.	2,97
		Больше первой формулы на 0,24‰
		Больше второй формулы на 0,79‰

Второе опредѣленіе.

		Въ мгр. и ‰
Теорія для $Ni(CN)_2 + 2$ аq . . .	30,4 к. с. $^{760}/_0$	и 2,73
Теорія для $Ni(CN)_2 + 1\frac{1}{2}$ аq . .	24,3 к. с.	2,18
Найдено	28,7 к. с.	2,49
		Меньше первой формулы на 0,24‰
		Больше второй формулы на 0,31‰

Основываясь на этихъ данныхъ, можно думать, что ціанистый никкель содержитъ двѣ частицы конституціонной воды.

II. Органическія вещества.

11. Параформалдегидъ CH_2O .

		Въ мгр. и ‰
Теорія	74,4 к. с. $^{760}/_0$	и 6,66
Найдено	71,3 к. с.	6,38
		Меньше на 0,28‰

12. Сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Обыкновенный продажный кристаллическій сахаръ въ кускахъ.

		Въ mgr. и %
Теорія	71,8 к. с. $^{760}/_0$	и 6,43
Найдено	72,5 к. с.	6,49
		Больше на 0,06% ₀

13. Кремортартаръ $C_4H_5KO_6$.

		Въ mgr. и %
Теорія	29,7 к. с. $^{760}/_0$	и 2,66
Найдено	34,3 к. с.	3,07
		Больше на 0,41% ₀

14. Укусносеребряная соль $AgC_2H_3O_2$.

		Въ mgr. и %
Теорія	20,1 к. с. $^{760}/_0$	и 1,80
Найдено	23,3 к. с.	2,08
		Больше на 0,28% ₀

Значительно менѣе удовлетворительныя данныя получаются при опредѣленіи водорода въ жирныхъ кислотахъ и азотистыхъ веществахъ.

15. Пальмитиновая кислота отъ Кальбаума.

Первое опредѣленіе.

		Въ mgr. и %
Теорія	139,6 к. с. $^{760}/_0$	и 12,5
Найдено. . . .	116,5 к. с.	10,4
		Меньше на 2,1% ₀

Второе опредѣленіе.

		Въ mgr. и %
Теорія	139,6 к. с. $^{760}/_0$	и 12,5
Найдено. . . .	122,7 к. с.	10,98
		Меньше на 1,52% ₀

Третье опредѣленіе.

		Въ mgr. и %
Теорія	139,6 к. с. $^{760}/_0$	и 12,5
Найдено	115,6 к. с.	10,35
		Меньше на 2,15% ₀

Въ среднемъ изъ трехъ опредѣленій меньше на 1 92%₀. Выдѣлившійся газъ горитъ яркимъ пламенемъ; очевидно, въ немъ содержатся какіе то стойкіе летучіе продукты, не разложившіеся при проходѣ черезъ слой раскаленнаго магнія. Возможно, что это обстоятельство можно поставить въ параллель съ наблюденіемъ Гебера, опыты котораго показываютъ, что при нагрѣваніи выс-

шихъ гомологовъ кислотъ ряда уксусной кислоты, съ металличе-скими: натріемъ, магніемъ, алюминіемъ, цинкомъ до 350° образуются углекислота, водородъ и газообразные углеводороды олефинового ряда очень высокаго частичнаго вѣса, содержащіе очень значительное число атомовъ углерода въ молекулѣ. При прокаливаніи въ тѣхъ же условіяхъ нисшихъ гомологовъ (до лауриновой кислоты) образуются кетоны и углеводороды.

16. Ортотолуидинъ $C_6H_4CH_3.NH_2$.

Первое опредѣленіе.

		Въ mgr. и %
Теорія	93,9 $^{760}/_0$	и 8,41
Найдено	78,7	7,04
Меньше на 1,37% ₀		

Второе опредѣленіе.

		Въ mgr. и %
Теорія	93,9 $^{760}/_0$	и 8,41
Найдено	73,9	6,62
Меньше на 1,79% ₀		

17. Паратолуидинъ $C_6H_4CH_3.NH_2$.

Первое опредѣленіе.

		Въ mgr. и %
Теорія	93,9 $^{760}/_0$	и 8,41
Найдено	88,9	7,96
Меньше на 0,45% ₀		

Второе опредѣленіе.

		Въ mgr. и %
Теорія	93,9 $^{760}/_0$	и 8,41
Найдено	92,7	8,30
Меньше на 0,11% ₀		

Тогда какъ при изслѣдованіи твердаго паратолуидина получены данныя довольно удовлетворительныя, при изслѣдованіи жидкаго ортотолуидина аналитическія данныя сильно уклоняются отъ теоріи. Возможно, что это обусловливается большею летучестью ортотолуидина, но ничего невѣроятнаго не представляется также и въ томъ предположеніи, что одинъ, девятый или имидный, водородъ не отщепляется отъ азота, въ томъ случаѣ, когда амидная группа находится въ ортоположеніи. Этотъ девятый или имидный водородъ составляетъ 0,93%₀.

18. Муравьиноаммоніевая соль NH_4HCO_2 .

		Въ мгр. и ‰
Теорія	105,3 ⁷⁶⁰ / ₀	и 9,43
Найдено	97,6	8,74
Меньше на 0,69‰		

19. Щавелевоаммоніевая соль $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{aq.}$

Первое опредѣленіе.

		Въ мгр. и ‰
Теорія	78,6 ⁷⁶⁰ / ₀	и 7,04
Найдено	80,1	7,17
Меньше на 0,13‰		

Второе опредѣленіе.

		Въ мгр. и ‰
Теорія	78,6 ⁷⁶⁰ / ₀	и 7,04
Найдено	83,8	7,50
Больше на 0,46‰		

20. Виннокаменная кислота $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$.

		Въ мгр. и ‰
Теорія	44,6 ⁷⁶⁰ / ₀	и 4,00
Найдено	45,8	4,10
Больше на 0,10‰		

21. Рвотный камень $\text{C}_4\text{H}_4\text{K}(\text{SbO})\text{O}_6 + \frac{1}{2} \text{aq.}$

		Въ мгр. и ‰
Теорія	16,8 ⁷⁶⁰ / ₀	и 1,51
Найдено	20,9	1,87
Больше на 0,36‰		

22. Салициловонатріевая соль $\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa} + \text{aq.}$

		Въ мгр. и ‰
Теорія	43,9 ⁷⁶⁰ / ₀	и 3,93
Найдено	46,8	4,09
Больше на 0,16‰		

23. Малеиновая кислота $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$.

		Въ мгр. и ‰
Теорія	38,4 ⁷⁶⁰ / ₀	и 3,44
Найдено	39,2	3,51
Больше на 0,07‰		

24. Камфора $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$.

Въ виду значительнаго содержанія водорода для анализа было взято 50 миллиграммовъ и результаты перечислены на 100 миллиграммъ.

		Въ мгр. и ‰
Теорія	117,6 ⁷⁶⁰ / ₀	и 10,53
Найдено	122,8	10,99
Больше на 0,46‰		

25. Н и т р о н а ф т а л и н ъ $C_{10}H_7NO_2$.

	Въ мгр. и ‰
Теорія . . . 45,1 ‰ и	4,04
Найдено . . . 43,4	3,88
Меньше на 0,16‰	

26. К а ф ф е и н ъ $C_8H_{10}N_4O_2$.

Первое опредѣленіе.

	Въ мгр. и ‰
Теорія (для безводнаго) 57,5 ‰ и	5,15
Найдено 47,9	4,31
Меньше на 0,84‰	

Второе опредѣленіе.

	Въ мгр. и ‰
Теорія (для безводнаго) 57,5 ‰ и	5,15
Найдено. 44,0	3,94
Меньше на 1,21‰	

Такъ какъ продажный кофеинъ представляетъ обыкновенно смѣсь безводнаго и гидратированнаго алкалоида ¹⁾, то, слѣдовательно, найденныя аналитическія данныя въ сущности еще хуже и въ такого рода азотистыхъ веществахъ сложнаго состава и высокаго частичнаго вѣса водородъ этимъ пріемомъ количественно не опредѣляется съ достаточною точностью.

27. И з а т и н ъ $C_8H_5O_2N$.

	Въ мгр. и ‰
Теорія . . . 37,9 ‰ и	3,40
Найдено . . . 41,5	3,71
Больше на 0,31‰	

28. И н д и г о т и н ъ $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

	Въ мгр. и ‰
Теорія . . . 42,5 ‰ и	3,81
Найдено . . . 45,7	4,09
Больше на 0,28‰	

29. Тіоиндиго или красное индиго, $C_{16}H_{10}N_2S_2$.

Первое опредѣленіе.

	Въ мгр. и ‰
Теорія . . . 37,9 ‰ и	3,40
Найдено. . . 39,0	3,49
Больше на 0,09‰	

¹⁾ Allen, Commercial Analysis, Vol. 3 part II, p. 465.

Второе опредѣленіе.

	Въ мгр. и ‰
Теорія . . . 37,9 ‰ и	3,40
Найдено . . . 36,0	3,22
Меньше на 0,18‰	

30. Метанитроанилинъ $C_6H_4NO_2NH_2$.

Первое опредѣленіе.

	Въ мгр. и ‰
Теорія . . . 48,6 ‰ и	4,34
Найдено . . . 51,8	4,63
Больше на 0,29‰	

Второе опредѣленіе.

	Въ мгр. и ‰
Теорія . . . 48,6 ‰ и	4,34
Найдено . . . 53,6	4,79
Больше на 0,45‰	

31. Паранитроанилинъ $C_6H_4NO_2NH_2$.

	Въ мгр. и ‰
Теорія . . . 48,6 ‰ и	4,34
Найдено . . . 50,1	4,48
Больше на 0,14‰	

32. Иодоформъ CHI_3 .

	Въ мгр. и ‰
Теорія . . . 2,8 ‰ и	0,25
Найдено . . . 3,1	0,28
Больше на 0,03‰	

Для анализа взято 1000 миллиграммовъ и полученныя данныя пересчитаны на 100 миллиграммъ.

33. Ацетамидъ $CH_3.CO.NH_2$.

Первое опредѣленіе.

	Въ мгр. и ‰
Теорія . . . 94,5 ‰ и	8,47
Найдено . . . 75,9	6,79
Меньше на 1,68‰	

Второе опредѣленіе.

	Въ мгр. ‰
Теорія . . . 94,5 ‰ и	8,47
Найдено . . . 76,3	6,83
Меньше на 1,64‰	

Небезынтересно, что оба раза получено меньше какъ разъ на $\frac{1}{5}$; можно такъ-же, какъ и въ случаѣ съ ортотолуидиномъ, сдѣ-

латъ предположеніе, что и въ этомъ случаѣ не выдѣляется имидный водородъ, который поглощается магніемъ вмѣстѣ съ азотомъ, какъ это имѣетъ мѣсто для свободного имидъ-азота, N_2H_2 .

Просматривая полученные данныя, можно видѣть, что средняя погрѣшность при 13 опредѣленіяхъ минеральныхъ веществъ равна 0,26%, при чемъ максимумъ въ одномъ случаѣ достигаетъ 0,88%, а минимумъ падаетъ до 0,01%.

Средняя погрѣшность изъ 30 опредѣленій водорода въ органическихъ веществахъ составляетъ 0,546%, а исключивъ данныя, полученные для жирныхъ кислотъ высокаго частичнаго вѣса и азотистыхъ веществъ (амидопроизводныхъ жирнаго ряда и алкалоидовъ), къ которымъ эта метода, по крайней мѣрѣ въ указанной простѣйшей формѣ, не примѣнима, получимъ среднюю погрѣшность изъ 21 опредѣленія равной всего 0,24%, при чемъ максимумъ погрѣшности достигаетъ 0,69%, а минимумъ падаетъ до 0,03%. Основываясь на этомъ, можно думать, что въ очень многихъ случаяхъ этотъ пріемъ работы можетъ оказаться полезнымъ при изслѣдованіи новыхъ и идентификаціи уже извѣстныхъ химическихъ веществъ.

Къ методикѣ объемнаго опредѣленія водорода.

А. П. Лидова.

Къ сообщенію, сдѣланному мною въ декабрьскомъ засѣданіи Р. Х. О., я хотѣлъ бы добавить слѣдующее: параллельные опыты показали, что источникомъ погрѣшности, при томъ погрѣшности хотя и незначительной, въ большинствѣ случаевъ не превышающей 1—1½ к. с., но весьма измѣнчивой, является содержаніе воздуха въ трубчкѣ съ магnezіальной смѣсью и магніемъ.

При накаливаніи магнія, часть кислорода и азота воздуха, находящагося въ трубчкѣ, поглощается металлическимъ магніемъ, вслѣдствіе чего понятно измѣняется искомый объемъ водорода. Избѣжать этой ошибки можно однако очень легко, если предварительно выкачать изъ трубочки воздухъ, а затѣмъ заполнить ее водородомъ и уже только послѣ этого приступить къ прокаливанію. Для этой цѣли стеклянная газоотводная трубочка отъ приготовленной къ работѣ трубки съ магnezіальной смѣсью соединяется помощью каучука и стеклянной тройчатки однимъ концомъ съ насосомъ, а другимъ съ резервуаромъ сухого и химически

чистаго водорода, сохраняющагося надъ ртутью. Выкачавъ изъ трубочки воздухъ, впускаютъ въ нее водородъ, зажимаютъ каучукъ газоотводной трубки зажимомъ и соединяютъ ее съ волюмометромъ Лунге. Въ дальнѣйшемъ работа идетъ какъ уже указано раньше.

Нельзя не обратить вниманія на то, что этотъ методъ объемнаго опредѣленія водорода даетъ возможность, попутно съ водородомъ, опредѣлять въ той же навѣскѣ сѣру, галоиды и азотъ. Для опредѣленія сѣры, трубочку, по прокаливаніи, разбиваютъ (завернувъ предварительно въ глянцевую бумагу), ссыпаютъ магній и осколки стекла въ колбу съ водой, охлаждаютъ колбу льдомъ и приливаютъ въ нее понемногу крѣпкій и охлажденный до $+3^{\circ}$ — $+5^{\circ}$ растворъ брома въ соляной кислотѣ. По окончаніи растворенія, жидкость процѣживается, кипятится для удаленія брома и сѣрная кислота обычнымъ путемъ осаждается въ видѣ сѣрнобаріевой соли. Параллельные опыты опредѣленія сѣры въ тѣииндиге дали вполнѣ удовлетворительные результаты.

Для опредѣленія галоидовъ раствореніе магнія ведутъ очень медленно и при непрерывномъ и тщательномъ охлажденіи въ слабой азотной кислотѣ; по процѣживаніи галоидъ осаждаютъ растворомъ азотносеребряной соли.

Точное опредѣленіе фиксированнаго магніемъ азота въ перегонномъ аппаратѣ Кьельдаля, въ виду сравнительно значительнаго количества магнія (2,5 — 3 грамма), представляется затруднительнымъ. Лучше, разбивъ трубочку, растворить магній при тщательномъ охлажденіи въ небольшомъ количествѣ, по возможности только строго необходимомъ и достаточномъ для полного растворенія магнія, разбавленной сѣрной кислоты, процѣдить полученный растворъ и довести его объемъ до 200 к. с. Въ 50 к. с. этого раствора азотъ опредѣляется въ разлагательномъ приборѣ нитрометра Лунге, прибавивъ къ жидкости 10 к. с. щелочного раствора бромноватистонатріевой соли. Выдѣлившійся азотъ перепускается въ газоизмѣрительную трубку и къ нему присчитывается то количество азота, которое могло остаться въ растворѣ въ 60 к. с. воды данной температуры.

При изслѣдованіи легко летучихъ веществъ, эти послѣднія отвѣшиваются какъ и всегда въ стеклянный шарикъ съ вышеупомянутымъ тонкимъ капилляромъ; шарикъ съ навѣской помещается въ разлагательную трубку капилляромъ впередъ; трубка въ этомъ случаѣ берется большой длины (до 20 сант.) и въ нее насыпается до $\frac{4}{5}$ ея емкости прокаленный въ водородѣ магній.

ныхъ золотыхъ амальгамъ, кристаллизующихся въ правильной системѣ. Для другихъ двойныхъ системъ, составленныхъ изъ сосѣднихъ элементовъ 11 ряда, на примѣръ—Hg-Tl, Tl-Pb, Pb-Bi, выдѣленіе твердыхъ растворовъ было установлено цѣлымъ рядомъ прежнихъ изслѣдованій ¹⁾. Въ желѣзной группѣ свойство давать изоморфныя смѣси во всѣхъ пропорціяхъ определено для слѣдующихъ паръ сосѣднихъ металловъ: Mn-Fe ²⁾, Fe-Co ³⁾ Co-Ni ⁴⁾.

По аналогіи тѣхъ же отношеній можно было ожидать и для двойной системы: мѣдь-никкель. Это предположеніе находитъ себѣ подтвержденіе въ результатахъ настоящей работы. Сплавы мѣди съ никкелемъ подвергались неоднократно изслѣдованіямъ, но ихъ химическая природа до сихъ поръ оставалась невыясненной.

Гейкокъ и Невилль показали, что прибавленіемъ до 4 атомовъ никкеля на 100 атомовъ мѣди производится повышеніе температуры плавленія послѣдняго металла ⁵⁾.

По наблюденіямъ Готье ⁶⁾, діаграмма плавкости системы Cu-Ni состоитъ изъ двухъ вѣтвей, которыя пересѣкаются въ переходной точкѣ, соотвѣтствующей 1340° и содержанію ок. 50% вѣс. Cu. Отсюда можно заключить о существованіи или определеннаго химическаго соединенія, или двухъ родовъ твердыхъ растворовъ. Но этому выводу противорѣчатъ данныя Гиллье ⁷⁾ о микроструктурѣ, указывающія на образованіе одного непрерывнаго ряда твердыхъ растворовъ.

Въ своемъ сочиненіи о микроскопическомъ строеніи металловъ, Беренсъ ⁸⁾ приводитъ, что при травленіи амміакомъ въ шлифахъ названныхъ сплавовъ различаются кристаллическія зерна, болѣе богатая никкелемъ, чѣмъ промежуточное вещество.

Изученіе кривыхъ охлажденія посредствомъ регистрирующаго пирометра показываетъ совершенно определенно, что мѣдь

¹⁾ Н. Курнаковъ и Н. Пушинъ. Ж. Р. Х. О. **32**, 830 (1900); **37**, 578 (1905); **38**, 1146 (1906). Zeitschr. anorg. Chem. **30**, 86.

²⁾ Levin u. Tammann. Zeitschr. anorg. Chem. **47**, 136.

³⁾ Guertler u. Tammann. Zeitschr. anorg. Chem. **45**, 205.

⁴⁾ Guertler u. Tammann. Zeitschr. anorg. Chem. **42**, 353.

⁵⁾ Heycock u. Neville. Philos. Trans. **A**, 1897, **189**, 69.

⁶⁾ Contributions à l'étude des alliages, 109; Матеріалы для изученія металлографіи Вып. 1 ст. 86.

⁷⁾ Guillet. Etude industrielle des alliages metalliques, p. 1097.

⁸⁾ Behrens. Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen. S. 126.

и никкель даютъ непрерывную изоморфную смѣсь. Обнаруженное при этомъ соотношеніе между измѣненіями состава и электропроводности твердыхъ растворовъ заставило насъ включить въ кругъ нашихъ работъ также сплавы мѣди съ золотомъ, кобальтомъ, марганцемъ и др. металлами. Настоящее изслѣдованіе распадается на двѣ части:

I. Мѣднониккелевые сплавы. Діаграмма плавкости. Микроструктура. Свойства твердыхъ металлическихъ растворовъ.

II. Электропроводность твердыхъ металлическихъ растворовъ. Сплавы мѣди съ золотомъ.

I. Мѣднониккелевые сплавы.

1. Діаграмма плавкости. Приготовленіе сплавовъ производилось въ т. наз. морганитовыхъ и графитовыхъ тигляхъ Моргана. Послѣдніе передъ операціей сплавленія подвергались продолжительному обжиганію для удаленія графита съ поверхности тигельной массы. Навѣска металловъ помѣщалась въ одинъ изъ такихъ тиглей, который въ свою очередь вставлялся въ болѣе объемистый графитовый тигель, который нагрѣвался токомъ въ 20—30 амперъ въ криптольной печи. Операція расплавленія длилась 25—45 минутъ. Для предохраненія отъ окисленія металлы засыпались угольнымъ порошкомъ. При содержаніи никкеля 20 и болѣе процентовъ такая засыпка угольнаго порошка производилась не въ тигель, а только на поверхности криптольной массы въ печи и самое сплавленіе совершалось не въ графитовыхъ, а въ морганитовыхъ тигляхъ. Если не принимать указанныхъ предосторожностей, то на кривыхъ охлажденія сплавовъ, богатыхъ никкелемъ, замѣчаются болѣе или менѣе явственныя остановки, отвѣчающія кристаллизаціи поглощенного углерода въ видѣ графита. Выдѣленія тонкихъ, темныхъ листочковъ послѣдняго очень ясно выступаютъ на шлифахъ такихъ сплавовъ.

Исходнымъ матеріаломъ служили электролитическіе мѣдь и никкель. Взвѣшиваніе корольковъ послѣ операціи сплавленія показало, что угаръ металловъ не превышаетъ 0,2 гр. на 100 гр. общаго вѣса. Для температурныхъ измѣреній служилъ регистрирующій пирометръ ¹⁾, посредствомъ котораго были записаны

¹⁾ Н. Курнаковъ. Ж. Р. Х. О. **36**, 841 (1904); Zeit. anorg. Chem. **42**, 184 (1904).

кривыя охлажденія изученныхъ сплавовъ. Послѣ введенія дополнительнаго сопротивленія 1 мм. шкалы прибора соотвѣтствовали $4,1^{\circ}$ (для интервала $1000^{\circ} — 1500^{\circ}$). Температура плавленія никкеля принята согласно наблюденіямъ Гольборна и Вина ¹⁾ равной 1484° .

Всѣ изслѣдованныя кривыя охлажденія имѣютъ одинъ и тотъ же общій видъ, свойственный застыванію твердыхъ растворовъ; на нихъ наблюдается только одинъ интервалъ затвердѣванія, который соотвѣтствуетъ температурамъ начала и конца выдѣленія кристалловъ.

Т а б л и ц а 1.

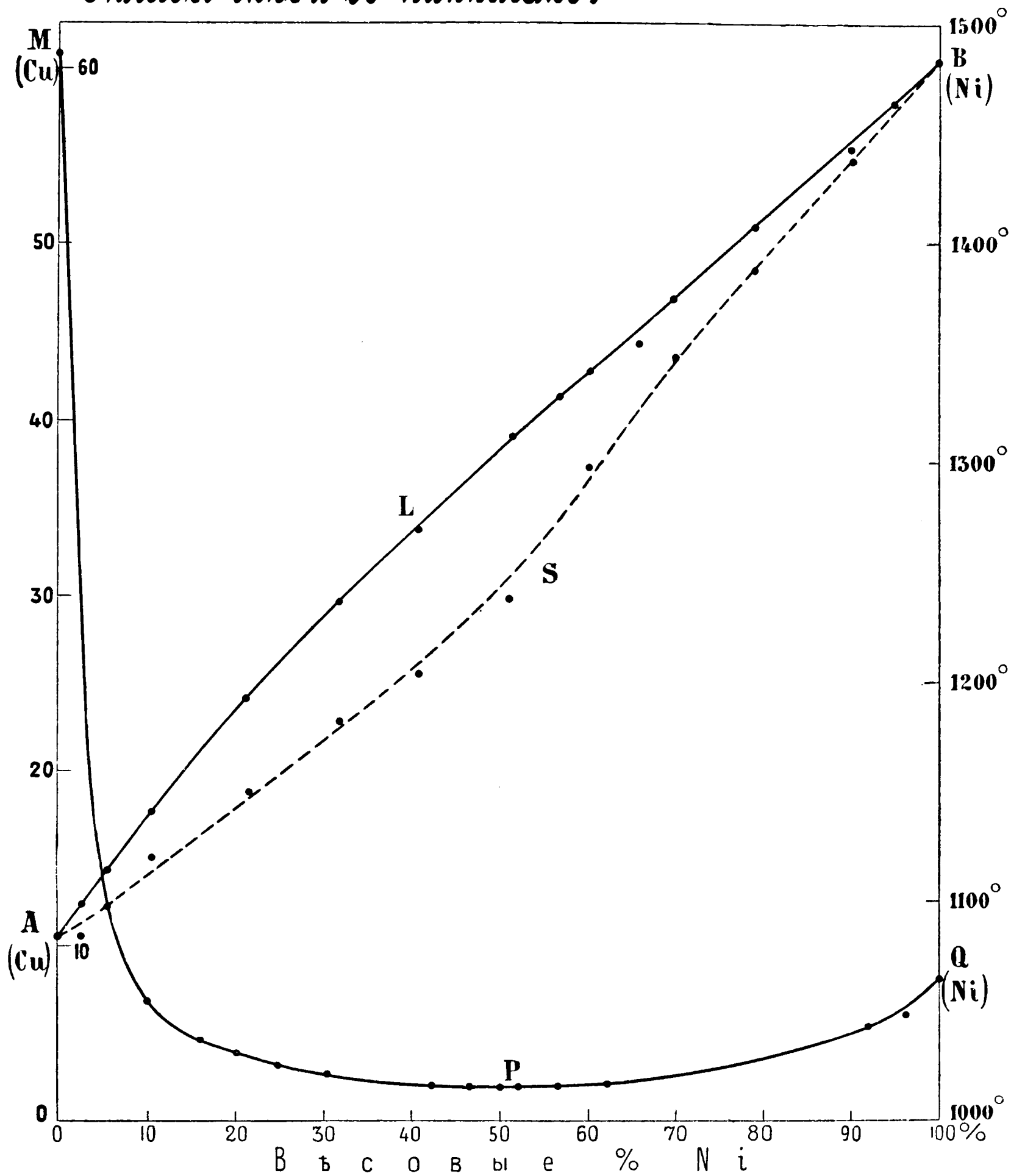
Сплавы мѣди съ никкелемъ.

Вѣсовые проценты.		Атомные проценты.		Температура затвердѣванія.	
Сu.	Ni.	Сu.	Ni.	Начало.	Конецъ
100,0	0,00	100,0	0,00	1084°	—
97,55	2,45	97,35	2,65	1100	$1083,6^{\circ}$
94,97	5,03	94,60	5,40	1115	1098
90,00	10,00	89,33	10,67	1141	1121
80,06	19,94	78,74	21,26	1193	1150
70,0	30,0	68,30	31,70	1237	1171
61,26	38,74	59,34	40,66	1269	1203
50,75	49,25	48,80	51,20	1312	1238
45,11	54,89	43,10	56,90	1330	1270
40,20	58,60	39,90	60,10	1342	1299
32,37	67,63	30,50	69,50	1377	1348
22,40	77,60	21,02	78,98	1408	1388
10,93	89,07	9,65	90,35	1443	1437
5,21	94,79	4,87	95,13	1463	1463
0,00	100,0	—	100,0	1484	—

Графическое изображеніе данныхъ табл. 1 представлено на табл. VIII, причемъ на оси абсциссъ отложены концентрации сплавовъ въ атомныхъ процентахъ, а по оси ординатъ — соотвѣтствующія температуры начала и конца затвердѣванія.

¹⁾ Wied. Ann. 56, 360 (1895).

Сплавы меди съ никкелемъ.



Къ статѣ Н. С. Курнакова и С. Ф. Жемчужнаго.

Табл. VIII показываетъ, что діаграмма плавкости системы мѣдь-никкель имѣетъ характерную форму, принадлежащую непрерывнымъ изоморфнымъ смѣсямъ. Измѣненія начальныхъ температуръ кристаллизаціи изображаются въ видѣ сплошной кривой линіи *ALB*, обращенной вогнутостью къ оси концентрацій и проходящей между точками плавленія компонентовъ. Пунктирная кривая *ASB* соотвѣтствуетъ конечнымъ температурамъ затвердѣванія. Для ея построенія было принято во вниманіе положеніе точекъ перегиба на кривыхъ охлажденія. Какъ видно изъ табл. VIII, интервалъ затвердѣванія, или разность между температурами начала и конца кристаллизаціи, постепенно возрастаетъ по мѣрѣ приближенія къ сплавамъ съ содержаніемъ 40—50% ат. Ni. Возможно, что наблюденныя конечныя температуры нѣсколько ниже истинныхъ, вслѣдствіе явленій переохлажденія и неполноты взаимодѣйствія между жидкостью и твердымъ тѣломъ. При полномъ установившемся равновѣсіи кривая *ASB* должна приблизиться къ *ALB*.

2. М и к р о с т р у к т у р а. Изученіе микроскопическаго строенія вполне согласуется съ данными термическаго метода. Въ шлифахъ мѣдно-никкелевыхъ сплавовъ наблюдаются прямоугольные дендриты по формѣ мѣди безъ всякаго промежуточнаго вещества. Вмѣстѣ съ возрастаніемъ содержанія никкеля розовый цвѣтъ кристаллитовъ становится блѣднѣе и при 20—25% никкеля они являются бѣлыми.

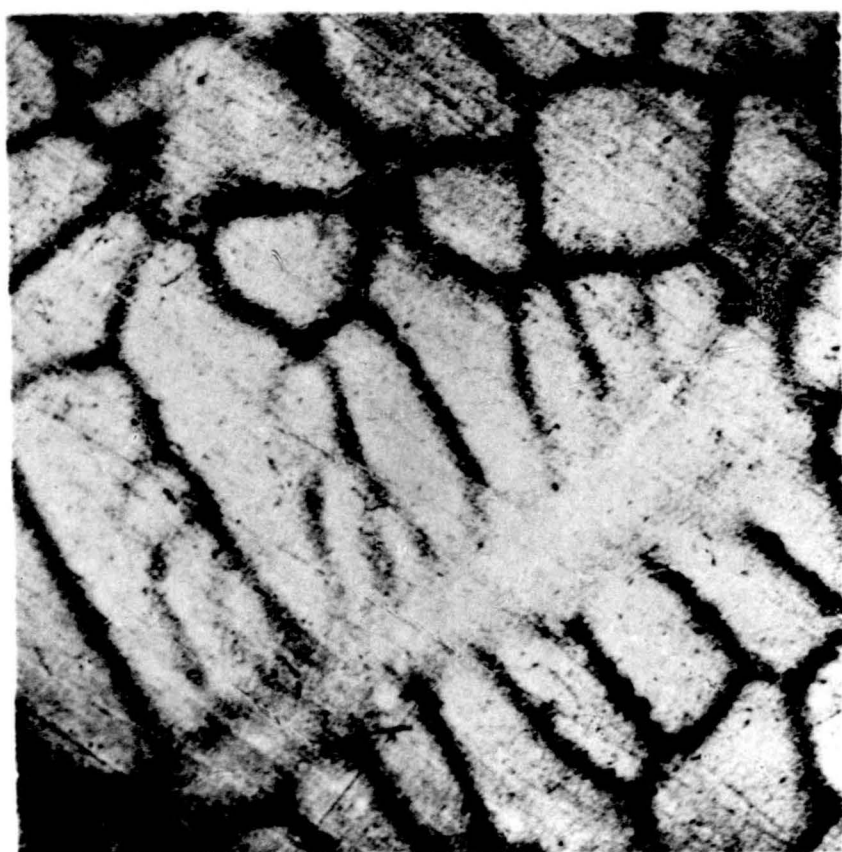
Для обнаруженія структуры можно пользоваться различными веществами при травленіи. Беренсъ примѣнялъ амміакъ, Гиллье—водный растворъ хлорнаго желѣза. Послѣдній реагентъ дѣйствуетъ весьма быстро на болѣе богатая мѣдью части шлифа, покрывая ихъ темнымъ налетомъ. Подъ вліяніемъ хлорнаго желѣза на шлифы литого металла краевые слои дендритовъ чернѣютъ сначала, между тѣмъ какъ внутреннія части остаются нетронутыми и свѣтлыми. Въ извѣстной стадіи травленія въ шлифѣ видны какъ бы два структурныхъ элемента, довольно рѣзко разграниченныхъ другъ отъ друга. Такое строеніе и дало Гиллье поводъ заключить о существованіи двухъ твердыхъ растворовъ въ сплавахъ съ содержаніемъ никкеля менѣе 50%; но послѣдствіи тотъ же авторъ нашелъ, что продолжительный отжигъ производитъ смѣшеніе и даетъ однородныя зерна, подобно тому, какъ это наблюдается для гильзовой латуни. Въ дѣйствительности и въ препаратахъ неотожженного металла имѣется

вещество съ постепеннымъ переходомъ въ концентраціяхъ изоморфной смѣси. Въ этомъ можно убѣдиться; если взять для травленія реагентъ, дѣйствующій не такъ контрастно, какъ хлорное желѣзо. Мы примѣняли для этой цѣли разведенную водой азотную кислоту, которая даетъ гораздо болѣе мягкій рисунокъ. На табл. IX (рис. 1—4) изображено строеніе шлифовъ, подготовленныхъ такимъ путемъ. Прямоугольные дендриты въ сплавахъ съ 5,4% и 66,6% Ni (рис. 1, 2) обнаруживаютъ характерное для изоморфныхъ смѣсей послѣдовательное измѣненіе концентраціи.

Ослабленіе густоты окраски совершается постепенно отъ периферіи къ центру и на границахъ соприкосновенія кристалловъ не замѣчается включеній другого вещества. Съ особенною ясностью это замѣтно на рис. 2, въ которомъ границы отдѣльныхъ слоевъ въ дендритахъ являются какъ бы смытыми. Небольшіе черные прожилки въ этомъ препаратѣ представляютъ выдѣленія графита, обязанныя своимъ происхожденіемъ углероду графитоваго тигля, служившаго для приготовленія сплава.

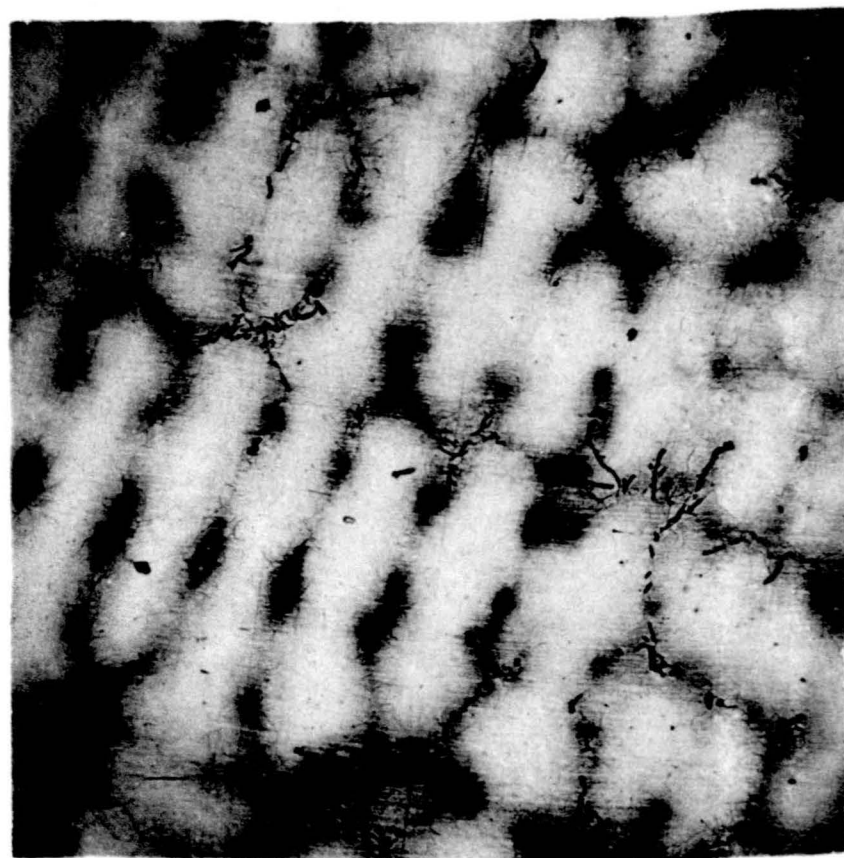
Смѣси съ большимъ содержаніемъ никкеля застываютъ въ полномъ однородную массу, состоящую изъ полигональныхъ зеренъ, какъ это видно на рис. 3, табл. IX. Выше было показано, что наибольшая величина температурнаго интервала затвердѣванія соотвѣтствуетъ сплавамъ съ 40—50% ат. Ni. Чѣмъ больше этотъ интервалъ, тѣмъ значительнѣе должна быть разница въ концентраціяхъ центральныхъ и периферическихъ частей; послѣднія, застывая позднѣе, состоятъ изъ раствора, болѣе богатаго мѣдью. Образцомъ можетъ служить рис. 4, табл. IX, отвѣчающій содержанію 50,15% ат. Ni; различіе въ дѣйствіи азотной кислоты на внутренніе и краевые слои дендритовъ проявляется здѣсь яснѣе, чѣмъ въ препаратахъ съ меньшимъ содержаніемъ никкеля. Тѣмъ не менѣе темныя периферическія части не представляютъ самостоятельнаго структурнаго элемента; на это указываютъ отчетливыя линіи контуровъ, разграничивающихъ отдѣльныя кристаллическія зерна въ шлифѣ. Еще болѣе рѣзко названное различіе въ концентраціи обнаруживается при большихъ скоростяхъ охлажденія, напримѣръ, при закалкѣ въ водѣ. Наоборотъ, при медленномъ остываніи разница въ составѣ центральныхъ и периферическихъ частей кристалловъ очень незначительна, а послѣ надлежащаго отжига, при 800°—900° она

Сплавы мѣди съ никкелемъ и золотомъ.



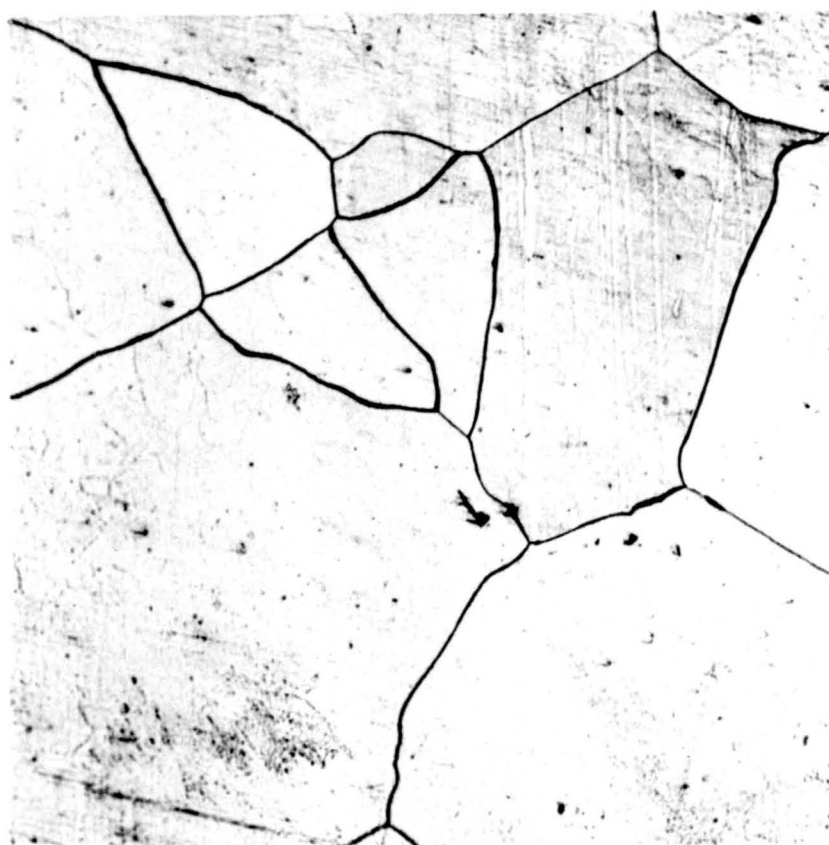
1. 5,4%Ni

Ув. 60.



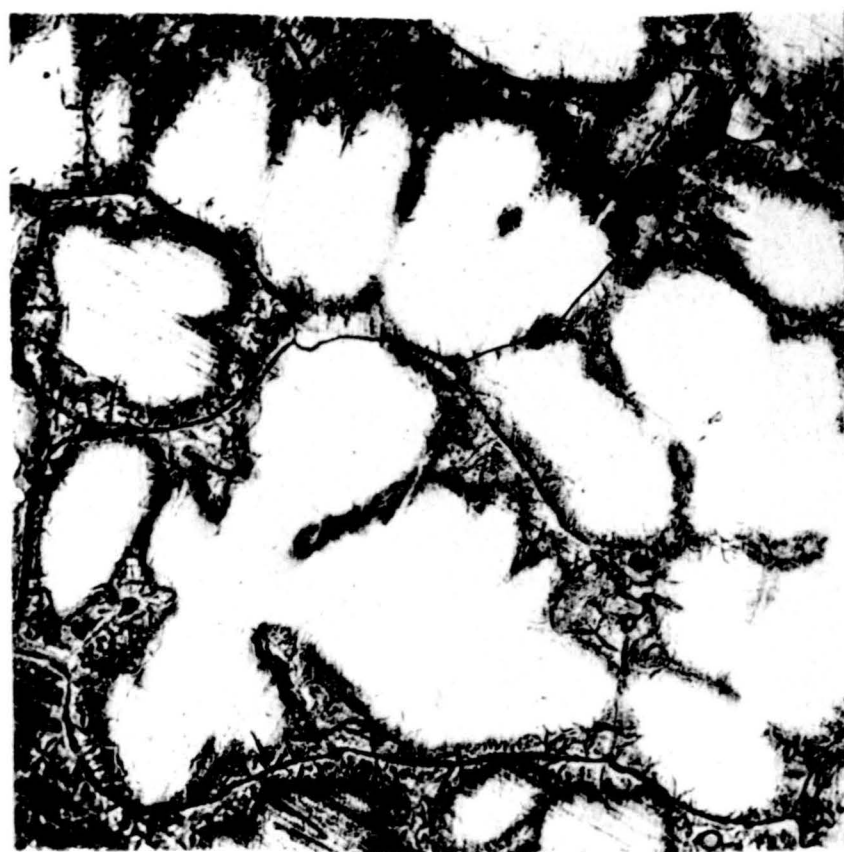
2. 66,07%Ni

Ув. 60.



3. 90,35%Ni

Ув. 60.



4. 50,35%Ni

Ув. 60.



5. 42,94%Au

Ув. 45



6. 25%Au

Ув. 90.

Атомные проценты,

совершенно исчезаетъ. Въ препаратахъ отоженныхъ сплавовъ наблюдаются большія, однородныя зерна полигональной формы, подобныя тѣмъ, которыя изображены на рис. 3, табл. IX. На шлифахъ отоженного металла эти зерна настолько велики, что различаются простымъ глазомъ.

Приведенныя выше данныя ясно свидѣтельствуютъ о томъ, что мѣдь съ никкелемъ образуетъ изоморфныя смѣси во всѣхъ пропорціяхъ.

3. Свойства твердыхъ металлическихъ растворовъ. Интересно, что ближайшій аналогъ никкеля — кобальтъ также даетъ съ мѣдью твердые растворы, но въ концентраціи послѣднихъ наблюдается значительный разрывъ (между 6,5—85% ат. Со). По наблюденіямъ Н. С. Константинова, произведеннымъ въ нашей лабораторіи, діаграмма плавкости названной системы характеризуется нахожденіемъ переходной точки, которая соотвѣтствуетъ содержанію 6,0% ат. Со и 1105°.

Нижняя, возстающая вѣтвь діаграммы, принадлежитъ твердымъ растворамъ кобальта въ мѣди съ концентраціей отъ 0 до 6,5% ат. Со. Верхняя вѣтвь отвѣчаетъ выдѣленію твердыхъ растворовъ мѣди въ кобальтѣ съ предѣльнымъ содержаніемъ до 15% ат. Со (85% ат. Со) при температурѣ переходной точки.

Застывшіе сплавы съ 6,5—85% ат. Со представляютъ смѣсь двухъ названныхъ твердыхъ фазъ и обнаруживаютъ въ шлифахъ прекрасно развитые кобальтовые дендриты съ прямоугольными формами роста, напоминающими кристаллизацію γ -желѣза. Несомнѣнно, что кобальтъ относится къ мѣди такъ-же, какъ желѣзо.

Какъ извѣстно, въ сплавахъ послѣдняго металла съ мѣдью, по изслѣдованіямъ Гейкока съ Невиллемъ ¹⁾ и Стеда ²⁾, наблюдается разрывъ въ сплошности изоморфной смѣси между 2,9 и 92,9% ат. Fe, обусловливаемый существованіемъ переходной точки въ діаграммѣ плавкости.

При сравненіи между собою сплавовъ мѣди съ Fe, Со и Ni становится яснымъ, что по концентраціи образующихся твердыхъ растворовъ кобальтъ занимаетъ промежуточное мѣсто между желѣзомъ и никкелемъ.

¹⁾ Гейкокъ и Невилль показали, что прибавленіе желѣза повышаетъ температуру плавленія мѣди. Переходная точка діаграммы плавкости находится при 1088° и 2,9% ат. Fe (Philos. Trans. A (1897), 183, 69).

²⁾ Stead. Metallographist. 6, 25 (1902).

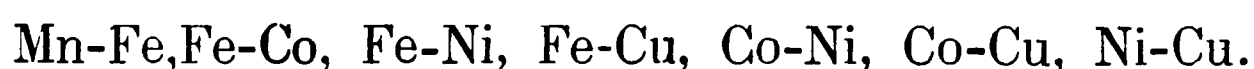
Fe-Cu	2,9% ат. Cu	7,1% ат. Fe
Co-Cu	6,5% „ Cu	15,0% „ Co
Ni-Cu	Непрерывная смѣсь $\text{CuNi}^{0-\infty}$ ¹⁾ .	

Этого и можно было ожидать, если принять въ вниманіе положеніе этихъ трехъ металловъ въ періодической системѣ.

Изъ десяти возможныхъ двойныхъ комбинацій элементовъ желѣзнаго ряда:

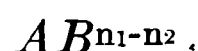


въ настоящее время доказано существованіе твердыхъ растворовъ для слѣдующихъ семи паръ:



¹⁾ Въ настоящее время составъ твердыхъ растворовъ выражается обыкновенно въ вѣсовыхъ или атомныхъ процентахъ. Но можно достигнуть гораздо большей наглядности, если для этой цѣли воспользоваться формулами, применяемыми для опредѣленныхъ химическихъ соединений.

Такъ, напримѣръ, въ двойной системѣ, образованной составляющими *A* и *B*, предѣлы измѣненія концентраціи твердой фазы могутъ быть указаны количествами n_1 и n_2 атомовъ компонента *B*, приходящимися на одинъ атомъ *A*, посредствомъ формулы



Въ отличіе отъ опредѣленныхъ соединений величины n_1 и n_2 не выражаются простыми цѣлыми числами. Для состава непрерывной изоморфной смѣси получается выраженіе



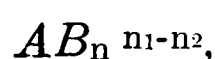
При разрывѣ въ концентраціи твердыхъ растворовъ, образуемыхъ компонентами *A* и *B*, какъ растворителями, мы получаемъ формулы



Пользуясь такими обозначеніями, составъ приведенныхъ выше твердыхъ растворовъ мѣди съ желѣзомъ, кобальтомъ и никкелемъ мы можемъ выразить слѣдующимъ образомъ:

Cu-Fe	$\text{CuFe}^{0-0,03}$	$\text{FeCu}^{0-0,076}$
Cu-Co	$\text{CuCo}^{0-0,069}$	$\text{CoCu}^{0-0,175}$
Cu-Ni	$\text{CuNi}^{0-\infty}$ или $\text{NiCu}^{0-\infty}$.	

Аналогично, составъ опредѣленныхъ соединений, образующихъ твердые растворы съ своими компонентами, представляется посредствомъ формулы



въ которой величина n подчиняется закону кратныхъ отношеній. Для опредѣленнаго соединенія, обладающаго твердой фазой постояннаго состава, коэффициенты n , n_1 и n_2 равны между собою и формула получаетъ обыкновенный видъ AB_n .

Системы Mn-Cu и Mn-Ni изучены въ нашей лабораторіи С. Жемчужнымъ, Г. Уразовымъ и А. Рыковскимъ, причемъ обнаружено существованіе непрерывныхъ изоморфныхъ смѣсей, обладающихъ температурными минимумами въ діаграммахъ плавкости. Для сплавовъ Mn-Cu температурный минимумъ отвѣчаетъ 33,5% ат. Mn при 868°; въ системѣ Mn-Ni онъ находится при 56,0% Mn и 1030°.

Такимъ образомъ способность къ образованію твердыхъ растворовъ можно считать общимъ свойствомъ для всѣхъ элементовъ желѣзнаго ряда, принадлежащихъ къ 7-ой и 8-ой группамъ періодической системы.

Настоящимъ изслѣдованіемъ рѣшается вопросъ о химической природѣ обширнаго класса двойныхъ и тройныхъ сплавовъ, употребляемыхъ въ промышленности—нейзильбера, аргентана, константана, манганина и др., существенными составными частями которыхъ являются мѣдь и никкель.

При этомъ необходимо отмѣтить замѣчательное соотношеніе.

Подобно другимъ металлическимъ комбинаціямъ, имѣющимъ примѣненіе къ техникѣ, на примѣръ—стали, бронзы, латуни, названные сплавы были найдены и разработаны чисто эмпирическимъ путемъ. Во всѣхъ этихъ случаяхъ практическій опытъ остановился на такихъ сочетаніяхъ, которыя по своему качественному и количественному составу характеризуются нахожденіемъ твердыхъ растворовъ. Непрерывное измѣненіе состава послѣднихъ позволяетъ производить послѣдовательныя измѣненія въ механическихъ и физическихъ свойствахъ продукта.

Для сплавовъ, работающихъ на разрывъ, опредѣленные химическія соединенія (металлиды) имѣютъ сравнительно подчиненное значеніе. Это вполне понятно, такъ какъ подобныя вещества отличаются своею хрупкостью отъ чистыхъ металловъ и соотвѣтствующихъ имъ твердыхъ растворовъ. Свойства опредѣленныхъ соединеній Fe_3C , Cu_3Sn , Mg_2Sn могутъ служить нагляднымъ подтвержденіемъ такого вывода.

II. Электропроводность твердыхъ металлическихъ растворовъ. Сплавы мѣди съ золотомъ.

Изъ физическихъ свойствъ сплавовъ мѣди съ никкелемъ особенное значеніе имѣетъ электропроводность. Никкелинъ, константанъ пользуются большимъ распространеніемъ для изготовленія реостатовъ и магазиновъ сопротивленія. Прибавленіе ник-

келя къ мѣди значительно уменьшаетъ электропроводность и соотвѣтствующій ей температурный коэффициентъ. Несомнѣнно, что эти свойства должны находиться въ тѣсной связи съ концентраціей изоморфныхъ смѣсей или твердыхъ растворовъ никеля съ мѣдью.

По аналогіи съ другими свойствами нужно ожидать, что для непрерывнаго ряда твердыхъ растворовъ измѣненія электропроводности въ функціи состава должны выразиться также въ видѣ непрерывной кривой. Имѣющіяся въ литературѣ данныя Фейснера ¹⁾ для мѣдно-никкелевыхъ сплавовъ вполне согласуются съ такимъ предположеніемъ. На непрерывное измѣненіе удѣльнаго сопротивленія и температурнаго коэффициента мѣдно-никкелевыхъ сплавовъ по опытамъ Фейснера было уже указано Либеновымъ ²⁾.

Измѣренія Фейснера надъ удѣльнымъ сопротивленіемъ и температурнымъ коэффициентомъ въ названной системѣ приведены на табл. 2. Столбцы 1 — 5 представляютъ химическій составъ изученныхъ образцовъ въ вѣсовыхъ процентахъ. Шестой и восьмой—заключаютъ удѣльное сопротивление (σ) при 0° въ микромахъ на куб. см. и температурный коэффициентъ ($\alpha \cdot 10^5$). Въ седьмомъ столбцѣ помѣщены величины электропроводности (k), вычисленныя изъ данныхъ удѣльнаго сопротивленія по формулѣ $k = \frac{1}{\sigma} \cdot 10^4$ (см. таблицу 2 на стр. 221).

Измѣненія электропроводности въ зависимости отъ состава и изображаются графически въ видѣ непрерывной линіи MPQ съ минимумъ P около 50% Ni (табл. VIII).

Форма кривой MPQ показываетъ, что образованіе твердыхъ растворовъ сопровождается пониженіемъ электропроводности отдѣльныхъ металловъ. Съ особенною рѣзкостью это сказывается для мѣди; прибавленіе къ послѣдней 10% Ni понижаетъ проводимость почти въ 10 разъ.

Точно также и никкель уменьшаетъ свою электропроводность подъ вліяніемъ мѣди, хотя и не такъ сильно, какъ въ предыдущемъ случаѣ. Замѣчательно, что прибавленіе мѣди, проводящей токъ во много разъ лучше, чѣмъ никкель, вызываетъ пониженіе электропроводности послѣдняго металла.

¹⁾ Feussner. Verhandlungen der physik. Gesellschaft zu Berlin im Jahre 1891, 10, 109.

²⁾ Liebenow. Der elektrische Widerstand der Metalle. S. 35 (Encyklopaedie der Elektrochemie, Bd. 10).

Т а б л и ц а 2.

№№	1	2	3	4	5	6	7	8
	В ѣ с о в ы е п р о ц е н т ы					Удѣльное сопротивле- ніе.	Электропро- водность.	Темпера- тура коэф- фициента.
	Cu.	Ni.	Fe.	Mn.	Zn.			
	%	%	%					
1	100,0	—	—	—	—	1,53	65,3	+ 377
2	89,85	10,04	0,15	слѣды	—	14,6	6,8	+ 49
3	83,97	16,01	0,18	»	—	21,6	4,6	+ 31
4	79,76	20,04	0,13	»	—	26,4	3,8	+ 27
5	74,92	24,07	0,58	0,02	0,70	31,3	3,2	+ 21
6	69,68	29,94	0,36	0,36	—	38,4	2,6	+ 12
7	58,61	41,25	0,37	0,70	—	50,0	2,0	— 3,2
8	54,05	46,18	0,32	—	—	52,2	1,91	— 8,0
9	49,76	49,36	0,54	0,32	—	51,7	1,93	+ 4,0
10	48,66	50,84	0,38	0,65	—	51,7	1,93	+ 5,5
11	43,96	56,37	0,34	слѣды	—	52,5	1,90	+ 15
12	38,44	62,02	0,34	»	—	51,5	1,94	+ 16
13	7,95	89,46	1,19	1,40	—	19,0	5,3	+ 300
14	3,86	93,66	1,03	1,45	—	16,6	6,0	+ 290
15	0,00	100,00	—	—	—	12,3	8,1	+ 347

Между 46—62% Ni кривая *MPQ* характеризуется присутствіемъ весьма пологого минимума *P*; въ этихъ предѣлахъ проводимость измѣняется очень мало между 1,01 и 2,0. Такой видъ кривой электропроводности несомнѣнно обусловливается нахожденіемъ непрерывной изоморфной смѣси мѣди съ никкелемъ.

Аналогическія отношенія наблюдаются для сплавовъ золота съ серебромъ и мѣдью, электропроводность которыхъ была опредѣлена классическими работами Матиссена ¹⁾).

Въ системѣ серебро-золото существованіе непрерывнаго ряда изоморфныхъ смѣшеній нужно считать несомнѣнно установленнымъ цѣлымъ рядомъ работъ ²⁾).

¹⁾ Mathiessen. Poggendorff's Annalen. 100, 190 (1861).

²⁾ Erhard u. Schertel. Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenwesen in Sachsen. 1879, 17; Heycock a. Neville. Philos. Trans. 189, A 69 (1897); Roberts-Austen a. Kirke-Rose, Chem. News, 87, 2 (1903).

На рис. 1 кривыя AB и CDE изображаютъ измѣненія температуръ плавленія (по Гейкоку съ Невиллемъ и Робертсъ-Остену) и электропроводности (по Матиссену) въ функціи состава для названныхъ сплавовъ. При этомъ объемные проценты Матиссена нами перечислены на атомные проценты.

Сплавы золота съ серебромъ.

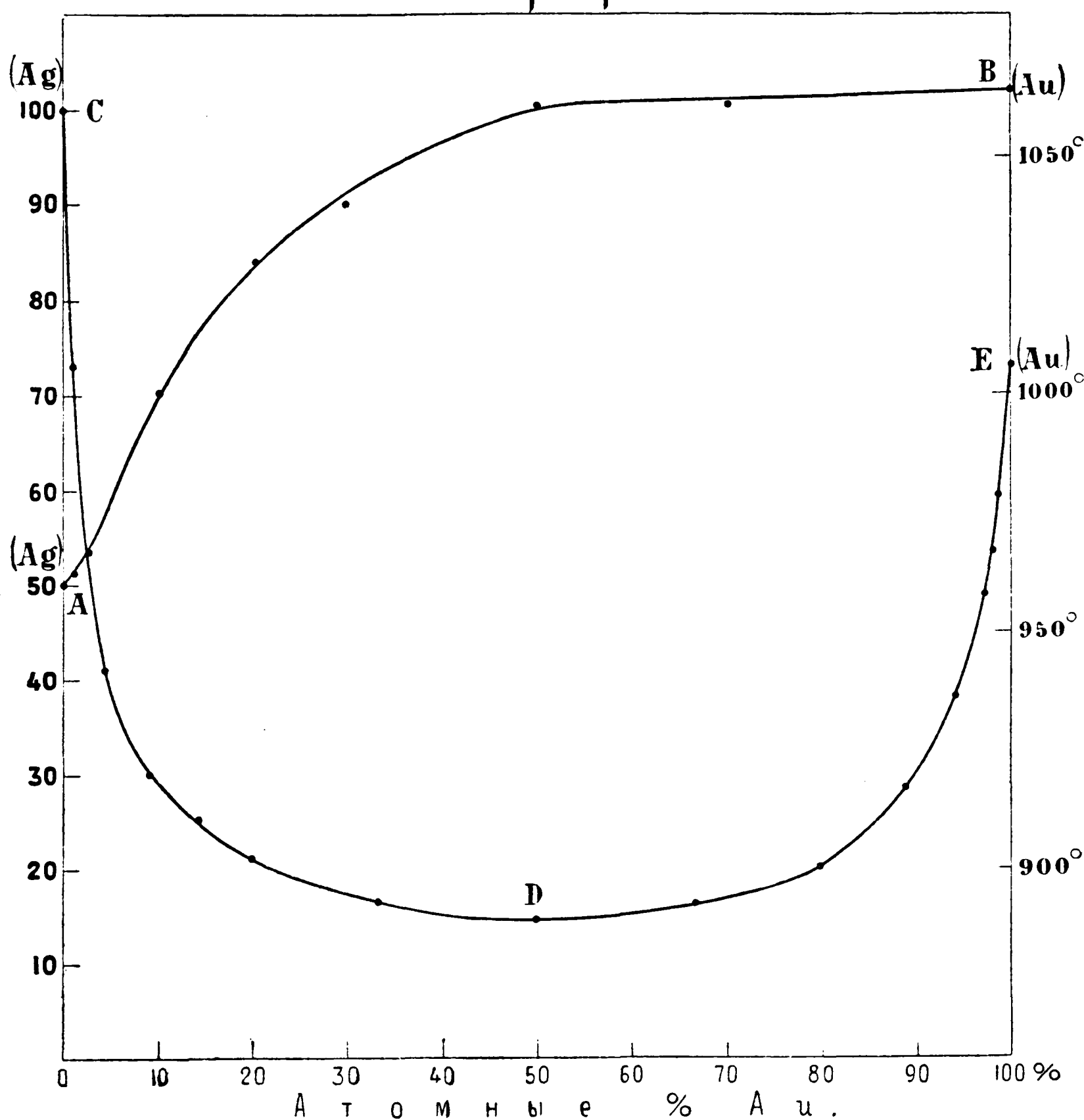
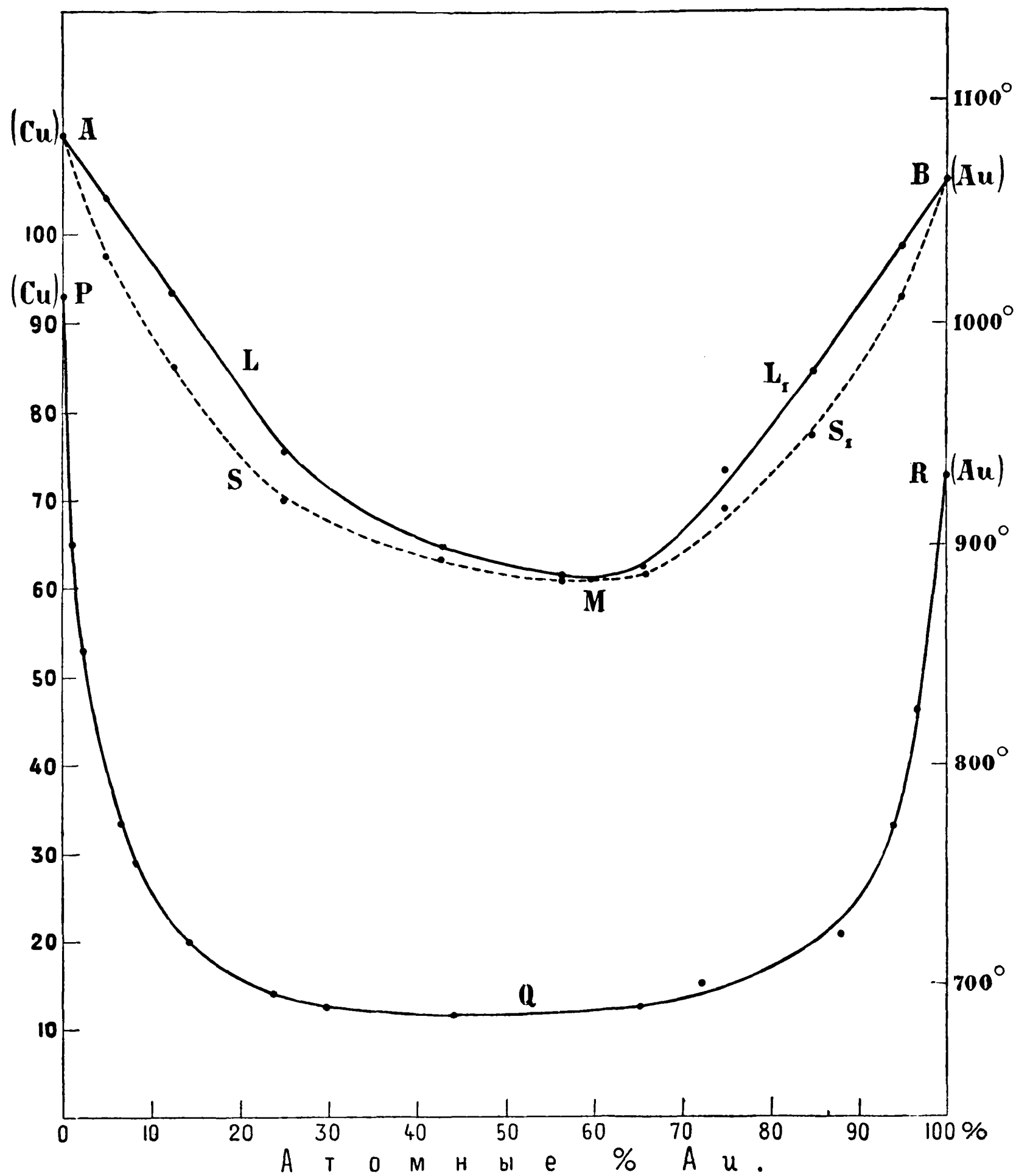


Рис. 1.

Взаимное и непрерывное пониженіе проводимости золота и серебра, вслѣдствіе образованія твердыхъ растворовъ, сказывается здѣсь еще болѣе наглядно, чѣмъ въ системѣ мѣдь-никкель. Минимумъ электропроводности (D) находится около 50% ат. Ау.

Сплавы мѣди съ золотомъ.



Къ статьѣ Н. С. Курнакова и С. Ф. Жемчужнаго.

Діаграмма, совершенно аналогичная предыдущей, была найдена Матиссенномъ также для сплавовъ золота съ мѣдью (см. табл. X, линія *PQR*).

Поэтому можно предположить, что и въ этой системѣ мы имѣемъ непрерывный рядъ твердыхъ растворовъ. Но съ подобнымъ заключеніемъ не соглашаются результаты изслѣдованія Робертсъ-Остена и Кирке-Розе ¹⁾. По даннымъ этихъ авторовъ, золото съ мѣдью образуетъ изоморфныя смѣси съ разрывомъ сплошности между 18 и 73% вѣс. Cu. Діаграмма плавкости состоитъ изъ двухъ вѣтвей, которыя пересѣкаются въ эвтектической точкѣ, лежащей при 905° и 18% вѣс. Cu (40,5% ат. Cu). Но нахожденіе эвтектики нельзя считать вполне доказаннымъ для этихъ сплавовъ.

Несмотря на то, что температуры плавленія были измѣрены по кривымъ охлажденія самопишущаго аппарата Робертсъ-Остена, не имѣется опредѣленныхъ указаній на существованіе остановокъ при температурѣ эвтектической точки для сплавовъ, которые должны лежать въ области разрыва сплошности.

Для разрѣшенія этого вопроса мы предприняли новое изслѣдованіе сплавовъ золота и мѣди, какъ термическимъ, такъ и микрографическимъ путемъ.

Наши наблюденія не оставляютъ сомнѣнія въ томъ, что названные металлы способны давать другъ съ другомъ изоморфную смѣсь во всѣхъ пропорціяхъ. Всѣ кривыя охлажденія, полученные съ регистрирующимъ приборомъ, имѣютъ форму, свойственную для твердыхъ растворовъ, безъ вторичныхъ остановокъ, которыя могли бы свидѣтельствовать о существованіи эвтектики.

Наблюденія производились при тѣхъ-же условіяхъ, какъ это было выше описано для мѣдно-никкелевыхъ сплавовъ.

Данныя для начальныхъ и конечныхъ температуръ затвердѣванія представлены на таблицѣ 3 и табл. X.

Измѣненія температуръ начала кристаллизаціи въ функціи состава изображаются непрерывной кривой *ALML₁B* (табл. X), обладающей минимумомъ *M* при 884° и 40,5 ат. Cu.

Пунктирная линія *ASMS₁B* представляетъ измѣненія концентраціи твердыхъ растворовъ, она нанесена по даннымъ относи-

¹⁾ Roberts-Austen a. Kirke-Rose. Proceed. of the Royal Society of London. 67, 105 (1901).

тельно конечныхъ температуръ затвердѣванія. При прибавленіи къ одному изъ металловъ второго компонента, напримѣръ — мѣди къ золоту, интервалъ кристаллизаціи сначала увеличивается, достигаетъ нѣкоторой максимальной величины (ок. 15% ат. Cu) и затѣмъ уменьшается до нуля въ точкѣ *M* (40,5% ат. Cu).

Т а б л и ц а 3.

Сплавы золота съ мѣдью.

№ №	Вѣсовые проценты.		Атомные проценты.		Температура затвердѣванія.	
	Au.	Cu.	Au.	Cu.	Начало.	Конецъ.
1	100,00	0,00	100,00	0,00	1063°	—
2	98,33	1,67	95,00	5,00	1034	1011°
3	94,42	5,58	85,00	15,00	978	949
4	90,29	9,71	75,00	25,00	934	916
5	86,00	14,00	65,93	34,07	890	887
6	82,00	18,00	59,50	40,50	884	883
7	80,00	20,00	56,34	43,66	886	884
8	69,90	30,10	42,94	57,06	900	894
9	50,87	49,13	25,00	75,00	942	920
10	30,00	70,00	12,55	87,45	1018	980
11	14,03	85,97	5,00	95,00	1056	1030
12	0,00	100,00	0,00	100,00	1084	—

При этомъ необходимо отмѣтить, что конечныя температуры кристаллизаціи постепенно возрастаютъ въ обѣ стороны отъ минимума *M*. Последнее обстоятельство, въ связи съ отсутствіемъ эвтектическихъ остановокъ на кривыхъ охлажденія, является нагляднымъ доказательствомъ непрерывности измѣненія состава твердой фазы въ сплавѣ золота съ мѣдью.

По своему положенію въ діаграммѣ плавкости температурный минимумъ *M* весьма близко подходитъ къ эвтектической точкѣ Робертсъ-Остена и Кирке-Розе. Эти наблюдатели сами указываютъ, что кривая плавкости этой системы имѣетъ внѣшнее сходство съ діаграммой для двухъ веществъ, образующихъ непрерывный рядъ смѣшанныхъ кристалловъ ¹⁾.

Если принять во вниманіе особенности затвердѣванія изоморфныхъ смѣсей, то можно сказать, что результаты изслѣдо-

¹⁾ Proceed. of the Royal Society of London. 67, 108 (1901).

ванія названныхъ сплавовъ посредствомъ микроскопа находятся въ полномъ согласіи съ данными термического метода.

По своей микроструктурѣ сплавы мѣди съ золотомъ во многомъ напоминаютъ описанную выше систему мѣдь-никкель. Шлифы съ содержаніемъ $100-40,5\%$ ат. Cu ($100-18\%$ вѣс. Cu) обнаруживаютъ послѣ травленія смѣсью хлорнаго желѣза съ соляной кислотой дендриты правильной системы съ направленіями роста подъ прямымъ угломъ. Выдѣлившіяся ранѣе внутреннія части кристаллитовъ болѣе богаты мѣдью и окрашены въ темный цвѣтъ, между тѣмъ какъ позднѣе застывающіе периферическіе слои содержатъ больше золота и остаются свѣтлыми. Густота окраски и отношеніе между количествами темныхъ и свѣтлыхъ частей зависятъ въ значительной мѣрѣ отъ энергіи процесса протравленія. Наростаніе слоевъ съ переменною концентраціей является характернымъ признакомъ изоморфныхъ смѣсей. На сплавахъ мѣди съ золотомъ оно обнаруживается съ большою ясностью. При этомъ границы отдѣльныхъ слоевъ являются какъ бы смытыми, указывая на непрерывное измѣненіе состава изоморфной смѣси.

Нагляднымъ примѣромъ можетъ служить микрограмма № 5 (табл. IX), отвѣчающая сплаву съ $42,94\%$ ат. Au ($57,06$ ат. Cu). Несмотря на то, что переходы между темными и свѣтлыми частями дендритовъ являются постепенными, извилистая линія контуровъ отдѣльныхъ кристаллическихъ зеренъ различается отчетливо ¹⁾. На границахъ соприкосновенія отдѣльныхъ зеренъ не замѣтно ни малѣйшихъ слѣдовъ промежуточнаго вещества, которое указывало бы на разрывъ въ сплошности изоморфной смѣси и нахожденіе эвтектики. При слабомъ протравленіи этого же препарата обнаруживается поле, составленное изъ вышеупомянутыхъ зеренъ. Раздѣленіе внутри послѣднихъ темной и свѣтлой части дендритовъ выступаетъ только при дѣйствіи концентрированно протравляющаго раствора. На рис. 6, табл. IX видно послѣдовательное наростаніе слоевъ различной концентраціи въ дендритахъ сплава съ $25,0\%$ ат. Au ($49,13\%$ вѣс. Cu). Темныя внутреннія части принадлежатъ первоначально выдѣлившемуся твердому раствору, болѣе богатому мѣдью, чѣмъ послѣдующія наслоенія.

¹⁾ Подъ названіемъ зерна здѣсь слѣдуетъ подразумѣвать комплексъ дендритовъ, ориентированныхъ параллельно другъ другу и принадлежащихъ одной и той же вѣтви кристаллита.

Сплавъ съ 59,5% ат. Au (40,5% ат. Cu), отвѣчающій температурному минимуму *M*, обнаруживаетъ однородныя зерна съ ясно очерченными контурами. Внутри зеренъ замѣтна штриховатость по двумъ взаимно пересѣкающимся направлѣніямъ.

Однородныя зерна безъ промежуточнаго вещества наблюдаются также для сплавовъ вѣтви *MLB* (59,5 — 100% ат. Au). По внѣшнему виду строеніе ихъ очень близко подходитъ къ фотограммѣ № 4, табл. IX мѣдно-никкелевыхъ сплавовъ. Такимъ образомъ сдѣланное выше предположеніе о существованіи непрерывнаго ряда твердыхъ растворовъ въ системѣ мѣдь-золото нужно считать доказаннымъ также и микрографическимъ путемъ.

Въ полномъ согласіи съ этимъ является непрерывная кривая электропроводности *PQR* (табл. X), наблюденная Матиссенонъ. Для ея построенія объемные проценты, которые примѣнялъ названный изслѣдователь для выраженія состава, перечислены нами на атомные проценты.

Какъ видно изъ табл. X, діаграмма *PQR* имѣетъ тотъ самый видъ, который свойственъ непрерывнымъ изоморфнымъ смѣшеніямъ золота съ серебромъ.

Приведенные примѣры относятся къ сплавамъ, въ составъ которыхъ входятъ элементы 8-ой группы періодической системы, обладающіе, какъ было показано выше, сильно развитой способностью къ образованію твердыхъ растворовъ. Нахожденіе послѣднихъ оказываетъ большое вліяніе на измѣненіе электропроводности. При ближайшемъ разсмотрѣніи существующаго фактическаго матеріала мы приходимъ къ слѣдующимъ выводамъ:

1. При образованіи твердыхъ металлическихъ растворовъ происходитъ пониженіе электропроводности.

2. Измѣненія электропроводности непрерывнаго ряда твердыхъ растворовъ (изоморфныхъ смѣсей) выражаются непрерывной кривой, обладающей минимумомъ.

Первое положеніе находитъ себѣ многочисленныя подтвержденія. Еще ранѣе Ле-Шателье ¹⁾ и Бенедиксъ ²⁾ принимали, что уменьшеніе электропроводности желѣза подъ вліяніемъ такихъ примѣсей, какъ углеродъ, кремній, марганецъ, находится въ связи съ образованіемъ твердыхъ растворовъ.

¹⁾ Contributions à l'étude des alliages, p. 414, 445.

²⁾ Benedicks: Zeit. phys. Chem. 40, 545 (1902). Recherches physiques et physico-chimiques sur l'acier au carbone (Thèse). Upsala (1904), p. 103.

Результаты, добытые въ послѣднее время посредствомъ термическаго и микрографическаго методовъ, констатируютъ нахожденіе твердыхъ растворовъ для слѣдующихъ металловъ, какъ растворителей:

a) растворитель — мѣдь:

$\text{CuNi}^{0-\infty}$ (Гилье, Курнаковъ и Жемчужный).

$\text{CuAg}^{0-0,012}$ (Осмондъ).

$\text{CuAu}^{0-\infty}$ (Робертсъ-Остенъ и Розе, Курнаковъ и Жемчужный).

$\text{CuMn}^{0-\infty}$ (Жемчужный, Уразовъ и Рыковскій).

$\text{CuZn}^{0-0,35}$ (Шарпи, Робертсъ-Остенъ).

$\text{CuSn}^{0-0,053}$ (Шарпи, Гейкокъ и Невилль).

$\text{CuCo}^{0-0,059}$ (Константиновъ).

b) растворитель — золото:

$\text{AuCu}^{0-\infty}$ (Робертсъ-Остенъ, Курнаковъ и Жемчужный).

$\text{AuAg}^{0-\infty}$ (Эргардъ и Шертель, Робертсъ-Остенъ и Розе).

$\text{AuSn}^{0-0,05}$ (Фогель).

c) растворитель — серебро:

$\text{AgCu}^{0-0,03}$ (Осмондъ).

$\text{AgBi}^{0-0,05}$ (Петренко).

$\text{AgSn}^{0-0,025}$ (Петренко).

d) растворитель — никкель (кобальтъ):

$\text{NiCu}^{0-\infty}$ (Гилье, Курнаковъ и Жемчужный).

$\text{CoCu}^{0-0,175}$ (Константиновъ).

Согласно наблюденіямъ Матиссена, Фейснера и Никольса ¹⁾, въ каждой изъ приведенныхъ четырехъ группъ электропроводность металла-растворителя испытываетъ пониженіе отъ прибавленія второго компонента.

По отношенію къ твердымъ растворамъ другихъ металловъ, напр. ртути, свинца, таллія, необходимы новыя экспериментальныя наблюденія.

На основаніи сказаннаго электропроводность простѣйшихъ случаевъ двойныхъ системъ, въ составъ которыхъ входятъ металлы, способные давать твердые растворы, можетъ быть изо-

¹⁾ Nickols. Сплавы мѣди съ марганцемъ и желѣзомъ. Sill. Journ. [3] 39 47 (1890).

бражена слѣдующими типическими діаграммами (рис. 2 — I, II и III):

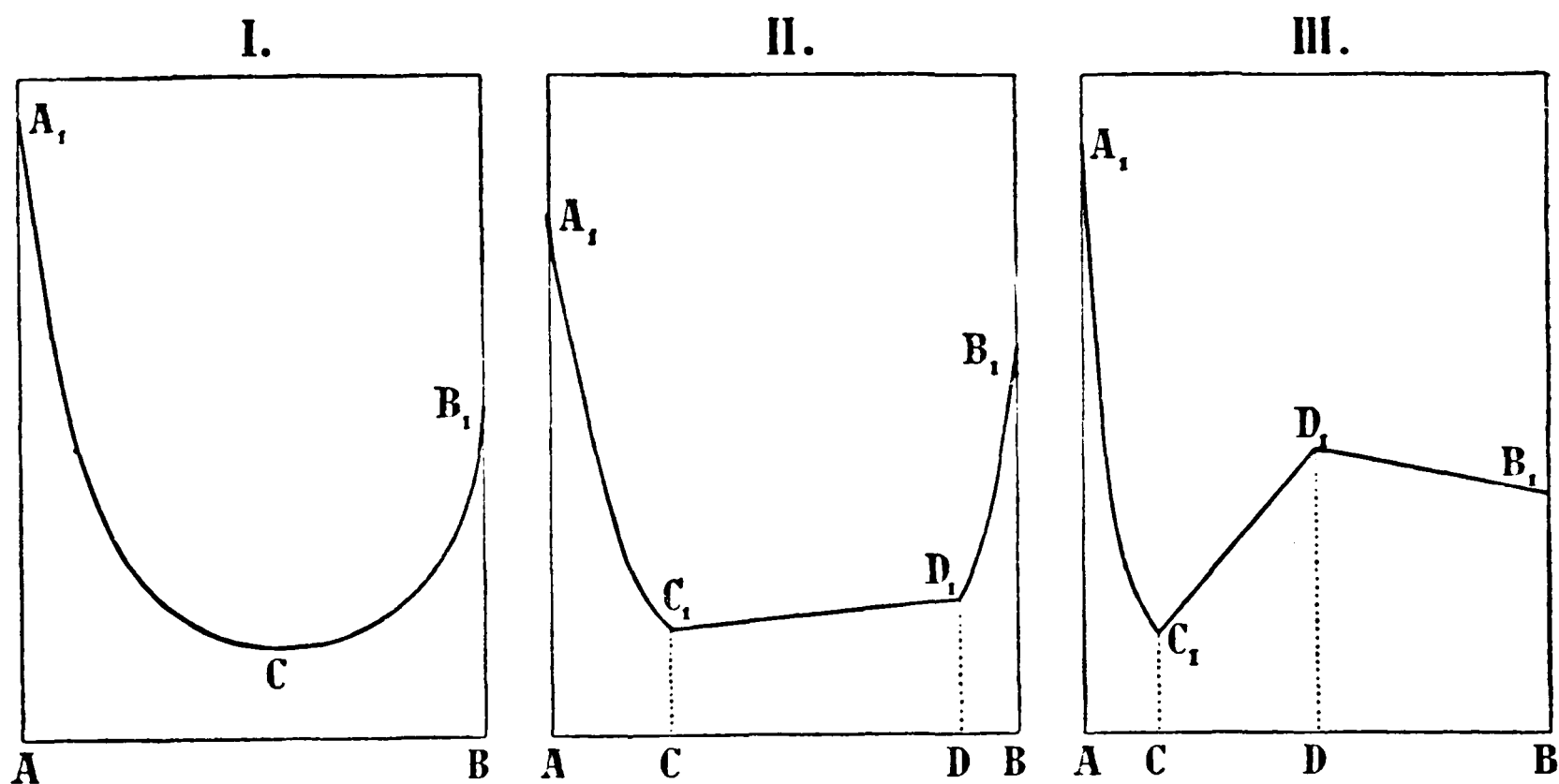


Рис. 2.

Въ рис. 2 по осямъ абсциссъ отложены концентрации, по осямъ ординатъ—электропроводность сплавовъ.

1. Діаграмма I (рис. 2) отвѣчаетъ разсмотрѣннымъ выше случаямъ, когда компоненты A и B образуютъ непрерывную изоморфную смѣсь. Измѣненія электропроводности выражаются непрерывной кривой A_1CB_1 , характеризующейся минимумомъ C .

2. При наличности разрыва CD въ концентрации твердыхъ растворовъ (изоморфной смѣси) діаграмма электропроводности составлена изъ трехъ вѣтвей A_1C_1 , C_1D_1 и D_1B_1 (рис. 2 — II). Двѣ нисходящія боковыя кривыя A_1C_1 и B_1D_1 опредѣляютъ пониженіе электропроводности обоихъ металловъ A и B въ зависимости отъ концентрации AC и BD образующихся твердыхъ растворовъ. Средній участокъ C_1D_1 представляется въ видѣ прямой линіи, изображающей измѣненія электропроводности механической смѣси двухъ твердыхъ растворовъ предѣльныхъ концентрацій AC и BD , изъ которыхъ состоитъ затвердѣвшій сплавъ въ области разрыва CD .

Такой случай мы наблюдаемъ въ системѣ мѣдь-кобальтъ. Сообщенныя выше данныя Н. С. Константинова показываютъ, что въ діаграммѣ названныхъ сплавовъ имѣется переходная точка при 6,0% ат. Со, опредѣляющая разрывъ въ сплошности твердыхъ растворовъ, примѣрно между 6,5 и 85% ат. Со. Въ со-

гласіи съ этимъ являются результаты работъ Рейхардта ¹⁾ надъ электросопротивленіемъ, температурнымъ коэффициентомъ и термоэлектрическими свойствами мѣдно-кобальтовыхъ сплавовъ.

3) Діаграмма III — рис. 2 — соотвѣтствуетъ нахожденію въ сплавѣ твердаго раствора AC и опредѣленнаго соединенія D_1 , причемъ составъ твердой фазы послѣдняго принятъ постояннымъ для всей области его существованія (CB). Понижающаяся кривая A_1C_1 принадлежитъ твердому раствору съ предѣльной концентраціей AC . Два прямолинейныхъ участка C_1D_1 и D_1B_1 опредѣляютъ измѣненія проводимости механическихъ конгломератовъ соединенія D съ твердымъ растворомъ AC въ области CD и съ металломъ B въ области DB .

Если двойное соединеніе D даетъ твердые растворы съ однимъ или обоими компонентами, то электропроводность его можетъ также понижаться, причемъ діаграмма должна получить соотвѣтственные измѣненія.

Къ третьему типу относятся сплавы мѣди съ цинкомъ, оловомъ и сурьмой, но вслѣдствіе существованія нѣсколькихъ соединеній діаграммы пріобрѣтаютъ болѣе сложную форму.

Наблюденія надъ электропроводностью представляютъ новое средство для изученія природы твердыхъ металлических растворовъ. Во многихъ случаяхъ этотъ методъ обладаетъ большою чувствительностью и открываетъ обширное поле для дальнѣйшихъ экспериментальныхъ изслѣдованій.

С.-Петербургъ. Политехническій Институтъ.

Лабораторія Общей Химіи.

¹⁾ Reichardt. Drude's Annalen der Physik. 6, 832 (1901). Наблюденный Рейхардтомъ разрывъ ок. 40% Со на среднемъ прямолинейномъ участкѣ діаграммы объясняется неодинаковымъ способомъ изготовленія объемовъ для опредѣленія электропроводности. Сплавы съ содержаніемъ 0—40% Со могли прокатываться въ проволоку 0,25—0,5 мм. діаметромъ, чего нельзя было сдѣлать для образцовъ съ 40%—100% Со. Для послѣднихъ пришлось изготовлять узкія полоски (въ 2 мм. ширины) на строгальномъ станкѣ.

Изъ аналитической лабораторіи Общества Владикавказской желѣзной дороги.

Къ химіи замѣщенныхъ меркураммоніевъ.

Статья I.

К. В. ХАРИЧКОВА.

I. Методы изготовленія и изслѣдованія.

Реакція двойной соли іодистаго калия и іодистой ртути съ аминами въ щелочномъ растворѣ пріобрѣтаетъ интересъ не только въ виду широкаго распространенія органическихъ азотистыхъ оснований въ природѣ, но и потому, что продукты этой реакціи, замѣщенные меркураммоніи, обнаруживаютъ много характерныхъ свойствъ. Тѣ же продукты могутъ служить для изученія и самихъ аминовъ жирнаго ряда, а можетъ быть и для синтетическихъ операцій въ этомъ ряду. Дѣйствительно, какъ мы увидимъ ниже, многія свойства аминовъ проявляются въ образуемыхъ ими сложныхъ комплексахъ со ртутью.

Общій методъ приготовленія меркураммоніевъ, примѣненный мною, былъ слѣдующій. Препаратъ хлористоводородной соли, испытанный на чистоту, въ смыслѣ отсутствія аминовъ высшей степени замѣщенія и высшихъ гомологовъ, растворялся въ водѣ. Къ раствору, разбавленному ѣдкимъ кали, приливался реактивъ Несслера; образовавшійся осадокъ ртутнаго соединенія промывался путемъ декантациі водой. Операція велась въ высокомъ стеклянномъ цилиндрѣ. Признакомъ конца промывки служила проба на крышкѣ фарфорового тигля, именно отсутствіе нелетучаго и несгораемаго остатка или нахожденіе его въ самомъ незначительномъ количествѣ, въ видѣ едва замѣтныхъ слѣдовъ. Подъ конецъ промывка производилась спиртомъ. Отмытый осадокъ переносился на большое часовое стекло и сушился до постояннаго вѣса въ эксикаторѣ подъ уменьшеннымъ давленіемъ. Анализъ производился немедленно послѣ окончанія сушки препарата. Въ виду непрочности комплексовъ, не всѣ замѣщенные меркураммоніи выдерживали эту операцію, требовавшую продолжительнаго времени. Нѣкоторые изъ нихъ отлагаютъ на часовомъ стеклѣ налетъ іодистой ртути, а пропиламиновое соединеніе медленно переходитъ въ бѣлый кри-

сталлическій порошокъ. Почти во всѣхъ случаяхъ приходилось осторожно снимать верхній слой и брать для анализа нижніе слои, однородные по окраскѣ.

При декантаци, отстаиваніе соединеній метилэтил- и диметиламина происходитъ быстро и легко. Соединеніе пропиламина образуетъ коллоидальное, опалесцирующее производное, требующее для свертыванія цѣлыхъ недѣль стоянія. Діализовать его не удалось.

Обыкновеннымъ ходомъ неорганическаго анализа опредѣлялись количественно ртуть, іодъ и азотъ. Послѣдній въ нѣкоторыхъ случаяхъ, приведенныхъ въ спеціальной части работы, опредѣлялся по способу Дюма. Опытъ показалъ, что непосредственное разложеніе препаратовъ сѣрнистымъ водородомъ идетъ очень медленно и не даетъ надежныхъ результатовъ. Болѣе удобства и гарантіи представлялъ слѣдующій способъ.

Навѣска ртутнаго соединенія въ Эрленмейеровской колбѣ смѣшивалась съ водой и къ смѣси небольшими порціями прибавлялся сѣрнистый натрій при нагреваніи на водяной банѣ до 50° — 60° . Послѣ растворенія жидкость охлаждалась и полученный растворъ сульфосоли постепенно разлагался слабой сѣрной кислотой до слабо кислой реакціи. Выдѣлившаяся сѣрнистая ртуть опредѣлялась обычнымъ аналитическимъ способомъ.

Въ фильтратѣ, по удаленіи сѣрнистаго водорода, опредѣлялся іодъ выдѣленіемъ азотистокислымъ калиемъ, извлеченіемъ сѣрнистымъ углеродомъ и титрованіемъ гипосульфитомъ.

Для опредѣленія азота, кромѣ способа Дюма, я пользовался также способомъ отгонки, улавливанія десятичной кислотой амина и обратнымъ титрованіемъ $\frac{1}{10}$ нѣдкаго кали. Операція эта легко исполнима, въ виду способности замѣщенныхъ меркураммоніевъ растворяться въ растворѣ іодистаго калия, взятаго въ избытокъ, съ выдѣленіемъ свободнаго амина. Дальнѣйшей перегонкой съ избыткомъ нѣдкаго кали въ колбѣ съ Кьельдалевской насадкой аминъ выдѣляется и можетъ быть протитрованъ. Такой способъ опредѣленія я большею частью примѣнялъ, причемъ результаты титрованія перечислялись на азотъ.

Въ заключеніе характеристики спеціальныхъ аналитическихъ приѣмовъ, примѣненныхъ для изслѣдованія меркураммоніевъ, необходимо коснуться видоизмѣненія элементарнаго анализа, примѣнительно къ практической задачѣ сжиганія соединеній, содержащихъ мало органоеновъ, но много ртути и іода. Кромѣ воз-

становленной мѣдной, необходимо было вводить также и серебряную спираль. Но и эти предосторожности не гарантировали отъ осажденія ртути въ хлоркальціевой трубкѣ. Такое осложненіе удалось окончательно устранить, помѣстивъ передъ хлоркальціевой трубкой шариковую стеклянную трубочку, рыхло наполненную стеклянной ватой. Здѣсь конденсировалась вся ртуть и осаждались сублиматы (іодистая ртуть), а также и вода, для переведенія которой въ хлоркальціевую трубку производилась продувка воздухомъ при слабомъ нагрѣваніи, не выше 100° . По окончаніи опыта стеклянная вата замѣнялась свѣжей. При сожиганіи необходимо было, конечно, брать большія навѣски вещества. — Въ дальнѣйшимъ изложеніи будутъ описаны только тѣ вещества, которыя получаютъ изъ щелочныхъ растворовъ аминовъ. Они и составляютъ цѣль изслѣдованія.

II. Соединеніе метиламина.

Для опытовъ взятъ былъ препаратъ $\text{CH}_3\text{N.HCl}$ отъ Кальбаума. Для очистки онъ дигерировался со спиртомъ при слабомъ нагрѣваніи. Растворъ подвергнутъ кристаллизаціи на холоду. Кристаллы возгонялись безъ всякаго остатка. Реакція съ азотистокаліевою солью и сѣрной кислотой показала отсутствіе вторичныхъ аминовъ (перегонъ испытанъ реактивомъ Несслера).

Обработкой спиртового раствора избыткомъ хлористой платины полученъ хлороплатинатъ въ видѣ золотистыхъ блесковъ.

Изъ 0,0795 сухого хлороплатината получено по разложеніи 0,0330 Pt., т. е. 41,51%.

Требуется формулой $(\text{CH}_3\text{NH}_2.\text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$ 41,56% Pt

Цвѣтъ осадка отъ обработки растворовъ метиламина реактивомъ Несслера не всегда одинаковъ. На холоду при большомъ избыткѣ щелочи и реактива получается лимонно-желтый осадокъ, который при нагрѣваніи переходитъ въ оранжевый. При осажденіи нагрѣтыхъ растворовъ обыкновенно получается оранжевый осадокъ. Анализы того и другого выполнены отдѣльно. Въ присутствіи спирта переходъ желтаго соединенія въ оранжевое не имѣетъ мѣста.

Анализъ оранжеваго соединенія.

Навѣска.	Получено. SHg	Hg.	%	Израсходо- вано $\frac{1}{50}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ на титрованіе.	Іода.	%
0,1089	0,0697	0,05998	55,1	16,8	0,0427	39,1%
0,1500	0,10078	0,08087	57,86	21,8	0,05537	36,91%
Въ среднемъ			56,48			38

Определение азота (титрованиемъ).

Навѣска.	Число куб. сант. 1/10 н.КНО.	Количество N.	%
0,0624	1,6	0,0022	3,73
0,15	2,6	0,00364	2,4
		Среднее	3,06

Элементарный анализъ.

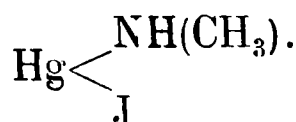
Навѣска.	Углекислоты.	Воды.	Углерода.	Водорода.
0,1023	0,0116	0,0078	0,05164=3,03%	0,000866=0,84%
0,3111	0,0341	0,0288	0,0093 =2,99%	0,0032 =1,02%
	Среднее		3,04%	0,93%

Общій итогъ анализа оранжеваго видоизмѣненія.

Ртутн.	56,48%
Іода	38 „
Азота	3,06 „
Углерода	3,04 „
Водорода	0,93 „
Сумма	101,51%.

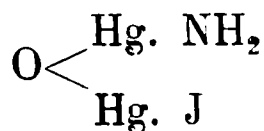
Такой составъ близко отвѣчаетъ формулѣ $\text{NHNHg}(\text{CH}_3)\text{J}$, для которой требуется

Вѣроятное строеніе соединенія.



Ртутн	56,02%
Іода	35,57 „
Азота	3,91 „
Углерода	3,35 „
Водорода	1,12 „

Іодистому меркураммонію обыкновенно придаютъ формулу:



Изслѣдованное соединеніе метиламина—безкислородное и не содержитъ воды. Оно представляетъ аналогію съ „бѣлыми преципитатами“, получаемыми при осажденіи окиси ртути амміакомъ, но въ отличіе отъ нихъ окрашено. Это обстоятельство даетъ основаніе предположить: 1) что бѣлый преципитатъ имѣетъ иное строеніе, чѣмъ наше вещество, 2) что здѣсь въ составѣ частицы имѣется хромофоръ и всѣ соединенія, построенныя аналогично меркураммонію и метиламиновому оранжевому соединенію, должны быть окрашены.

Анализъ желтаго видоизмѣненія метиламиноваго соединенія:

Навѣска.	Получено HgS	Hg	%	Израсходовано Na ₂ S ₂ O ₃ для титрованія іода.	J	%
0,1358	0,09996	0,08165	63,2	17	0,04318	31,72
0,1071	0,0754	0,64995	60,7	12	0,02997	28,47
		Среднее	Hg.62			J 30,09

Опредѣленіе азота по способу Дюма.

Навѣска 0,1413. Азота получено 2,2 куб. сант. при 20,5° и барометр. давленіи 756 (прив. къ 0°) $N=1,77\%$

Разложеніемъ и титрованіемъ навѣски 0,1652 грм.
количество азота опредѣлено (соотвѣтств. 2,1 куб. сант. КНО) $\frac{1,78}{1,78}$
Среднее $1,78$.

Элементарный анализъ.

Навѣска 0,1885 грм. дала 0,0262 CO_2 и 0,0208 H_2O , что соотвѣтствуетъ 0,00715 $C=3,79\%$ и 0,0023111 $H=1,22\%$.

Такимъ образомъ составъ желтаго видоизмѣненія метиламинового ртутнаго соединенія выразится въ результатѣ слѣдующими цифрами:

Ртути . . .	62%
Іода . . .	30,09 „
Азота . . .	1,78 „
Углерода . .	3,79 „
Водорода . .	1,22 „
Сумма . .	98,88%

Такой составъ близко подходитъ къ формулѣ $NJ_2Hg_2C_2H_{10}$.

Отсюда вытекаетъ, что желтое видоизмѣненіе ртутнаго метиламинового преципитата имѣетъ болѣе сложный составъ, чѣмъ оранжевое, которое представляетъ продуктъ распада перваго и имѣетъ болѣе сложное строеніе.

Принимая во вниманіе, что оба соединенія содержатъ по одному атому азота, необходимо допустить, что переходъ болѣе сложнаго соединенія въ болѣе простое совершился насчетъ выдѣленія одной частицы метиламина. Весьма характерно въ этихъ соединеніяхъ замѣщеніе іода ртутью. Повидимому, то же явленіе наблюдается и на амміачномъ соединеніи, которому придаютъ формулу $NHg_2J.H_2O$. Бюиссонъ (Buisson) ¹⁾ считаетъ это соединеніе болѣе сложнымъ и придаетъ ему формулу $Hg_9N_4J_6$, какъ предѣльную, не считая состава іодистаго меркураммонія постояннымъ.

Но по аналогіи съ метиламиномъ можно предположить, что это непостоянство состава обусловливается присутствіемъ двухъ опредѣленныхъ соединеній, отношеніе количества которыхъ зависитъ отъ условій реакціи. Вопросъ этотъ требуетъ выясненія.

III. Соединенія этиламина.

При вливаніи реактива Несслера въ растворъ хлористаго этиламина получается бѣлый осадокъ, очень медленно отстаивающійся. Промывка осадка водою идетъ вполне гладко, но требуетъ много времени.

¹⁾ Chem. Centralbl. 1906.—10, стр. 908.

Высушиваніе приходится вести съ большою осторожностью. Чистый осадокъ этиламинового меркураммонія (хорошо промытый) долго сохраняется безъ измѣненія. Въ присутствіи же постороннихъ веществъ онъ желтѣетъ, а затѣмъ становится красноватымъ вслѣдствіе выдѣленія іодистой ртути. Нерѣдко измѣненія происходятъ по причинамъ, совершенно не выясненнымъ. Но одновременно съ отложеніемъ іодистой ртути всегда замѣчается образованіе уксуснаго ангидрида. Слѣд. одновременно съ разложеніемъ происходитъ и окисленіе.

Приготовленіе этиламинового препарата и изслѣдованіе его выполнено тѣми же способами, какіе примѣнялись при манипуляціяхъ съ метиламиномъ (тѣми же способами производилась очистка препарата).

Анализъ этиламинового соединенія:

Навѣска.	Получено HgS	Количество ртути %	Израсходовано $\frac{1}{50}$ н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ на титрованіе J.	Іода.
0,0574	0,0414	0,03568=62,7%	6,2	27,4%
0,1034	0,0782	0,06741=65,19	11,3	27,7 „
0,1349	—	—	13,3	25,33 .
Среднее		63,94		26,81%.

Опредѣленіе азота по способу Дюма.

Навѣска.	Объемъ вл. азота.	Бар. давленіе и температура.	Азота.
0,1350	4,75	753 22°	3,61 %
0,2556	7,5	753 22°	3,33

Опредѣленіе азота титрованіемъ.

Навѣска.	$\frac{1}{10}$ КНО	%
0,1349	9,6	3,72
Среднее		3,55

Элементарный анализъ.

Навѣска.	Углекислоты.	Воды.	Углерода.	Водорода.	
0,1489	0,0362	0,0203	0,0098= 6,63%	0,022...	1,49
0,1778	0,0428	0,0222	0,01167=6,56%	0,00246	1,38

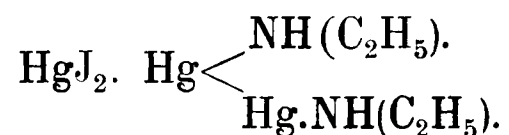
Въ среднемъ получено: углерода 6,59; водорода 1,43.

Такимъ образомъ составъ этиламинового соединенія слѣдующій:

Ртути	63,94%
Іода	26,81 „
Азота	3,55 „
Углерода	6,59 „
Водорода	1,43 „
Сумма	102,32%

Такой составъ весьма близко отвѣчаетъ формулѣ $\text{Hg}_3\text{J}_2\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_{12}$.

Строеніе этого вещества можно вывести лишь съ нѣкоторой степенью вѣроятности, признавая его соединеніемъ двуазотистымъ, т. е. болѣе сложнымъ, чѣмъ оранжевое метиламиновое соединеніе, и подходящимъ по типу къ желтому видоизмѣненію, но конечно не содержащимъ хромофоровъ. Легкое распаденіе на іодистую ртуть заставляетъ признать здѣсь молекулярное соединеніе съ полной частицей іодистой ртути, можетъ быть:



IV. Соединеніе диметиламина.

Образуется въ тѣхъ же условіяхъ, какъ и всѣ описанныя выше. Представляетъ аморфный осадокъ ржаво-бураго цвѣта (напоминающій по цвѣту окись желѣза). Имѣя въ распоряженіи очень малое количество препарата, я не могъ изслѣдовать его съ достаточной полнотою. Пришлось ограничиться опредѣленіемъ іода, ртути и азота. Послѣдній изъ названныхъ элементовъ опредѣляется титрованіемъ въ тѣхъ же навѣскахъ, какія взяты для количественнаго опредѣленія іода и ртути (въ виду различія отношенія аминовъ вторичнаго строенія къ азотистой кислотѣ). Анализъ изложенъ въ таблицѣ.

Навѣска.	Количество. HgS	Количество Hg	%	Для титрова- нія израсход. $\frac{1}{50} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Колич. іода.	
0,0462	0,0345	0,0295	64,1	4,8	0,0122	26,2%
0,0552	—	—	—	6,5	0,0165	29,65
Среднее 64,1						27,92

Азотъ: на вторую навѣску потребовалось (по отдѣленіи ртути и іода) 1,2 к. снт. $\text{KNO} = 0,0016$ $\text{N} = 3,04\%$.

На основаніи этихъ малочисленныхъ данныхъ можно заключить, что соединенія этил- и диметиламина изомерны между собою, но строеніе послѣднихъ должно быть схоже со строеніемъ другихъ окрашенныхъ соединеній этой категоріи, напр. съ іодистымъ меркураммоніемъ, содержа общіе съ ними хромофоры. Но подобно этиламиновому, это соединеніе должно (въ силу своего состава) содержать 2 атома ртути и іода.

Окончательно установить формулу строенія этого соединенія по ограниченности фактическаго матеріала не представляется возможнымъ.

V. Соединеніе пропиламина.

Растворы солей пропиламина даютъ съ реактивомъ Несслера характерную реакцію: образуется осадокъ шоколаднаго цвѣта; этотъ осадокъ по внѣшнему виду рѣзко отличается отъ іодистаго меркураммонія, равно какъ и отъ обоихъ видоизмѣненій метиламиноваго соединенія. Составъ его также характеренъ и мало имѣетъ сходства съ составомъ другихъ замѣщенныхъ меркураммоніевъ.

Пропиламиноное соединеніе превосходитъ также всѣ остальные способностью образовывать коллоидальные растворы, долго не свертывающіеся. Это обстоятельство сильно затрудняетъ изготавленіе препарата. Достойно вниманія, что послѣ перегонки со щелочью получается препаратъ пропиламина, не обладающій этимъ свойствомъ и осаждающійся легко.

Я не имѣлъ химически чистаго препарата пропиламина и вынужденъ былъ готовить таковой изъ продажнаго, содержащаго примѣсъ амміака. Очистка достигнута путемъ повторнаго извлеченія хлористоводородной соли спирта и нѣсколькихъ кристаллизаций. Отсутствіе вторичныхъ и третичныхъ аминовъ въ продуктѣ 3-ей кристаллизациі было установлено—первыхъ путемъ реакціи азотистокаліевой соли, вторыхъ—красной синильной солью. Хлороплатинатъ имѣлъ слѣдующій составъ:

0,4226 грм. по высушиваніи дали $0,1582\text{Pt}=37,43\%$.

Формулой $(\text{C}_3\text{H}_9\text{N}.\text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$ требуется $37,35\%$ Pt.

Анализъ пропиламинонаго соединенія.

Навѣска.	Получено HgS	Колич. ртути.	%	Израсходовано $\frac{1}{50} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ для титров.	Іода.	%
0,1123	0,0904	0,0779	$=69,4\%$	10,7 к. снт.	0,027112	24,2
0,09	0,0729	0,0628	$69,81\%$	8,25 к. снт.	0,02096	23,29
Среднее		69,6 Hg			23,74 J.	

Опредѣленіе азота (титрованіемъ).

Навѣска.	Потребовалось $\frac{1}{10} \text{KNO}_3$.	Количество N.	%	} среднее $2,2\% \text{N}$
0,1268	2,1	0,00294	2,3	
0,1120	1,7	0,00238	2,1	

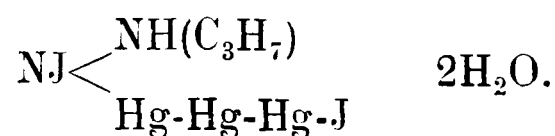
Элементарный анализъ.

Навѣска.	Углекислоты.	Воды.	Углерода.	Водорода.
0,4705	0,0141	0,0166	$0,0037(36)=0,8\%$	$0,001844=0,39\%$
0,2394	0,0097	0,0092	$0,002645=1,11\%$	$0,00122=0,43\%$
Среднее		C $0,95\%$		H $0,41\%$

Общій итогъ анализа:

Ртуті	69,6%	Составъ этотъ близко отвѣчаетъ формулѣ $\text{Hg}_4\text{N}_2\text{J}_2\text{CO}_2\text{H}_5$
Іода	23,74	
Азота	2,2	
Углерода	0,95	
Водорода	0,41%	
Сумма	96,9%	Разность 3,1—кислородъ.

Повидимому это соединеніе по строенію принадлежитъ къ производнымъ пятиатомнаго азота, съ двумя одноатомными остатками HgJ и однимъ $\text{HgNH}(\text{C}_3\text{H}_7)$, аналогичнымъ таковому же въ метиламиновомъ соединеніи, и служащимъ хромофоромъ. Такое строеніе выразится формулой, объясняющей многія свойства соединенія:



Т. е. приходится допустить въ этомъ соединеніи цѣпь изъ атомовъ ртути.

VI Соединеніе диэтиламина.

При обработкѣ раствора хлористоводороднаго диэтиламина реактивомъ Несслера въ первое время не образуется осадка, лишь нѣсколько времени спустя появляется бѣлый кристаллическій осадокъ, чрезвычайно непостоянный и быстро разлагающійся съ образованіемъ двуіодистой ртути, причемъ выдѣляется уксусный алдегидъ.

Полученіе меркуріальнаго соединенія въ чистомъ видѣ представляло большія трудности. Для отдѣленія его отъ іодистой ртути, я обработывалъ осадокъ сѣрнистымъ углеродомъ; экстрактъ фильтровался и осторожно выпаривался въ пустотѣ. Получено бурое соединеніе, сильно пахнущее уксуснымъ алдегидомъ.

При анализѣ изъ 0,1332 этого соединенія получено 0,0597 HgS , что соотвѣтствуетъ 0,0514 Hg или 38,62%. Іода найдено титрованіемъ 44,43%.

По всей вѣроятности здѣсь мы имѣемъ дѣло съ молекулярнымъ соединеніемъ, подобнымъ этиламиновому.

VII. Значеніе меркураммоніевъ для изученія природы и свойствъ аминовъ жирнаго ряда.

Въ предыдущихъ очеркахъ и сообщеніяхъ было показано, какъ пользоваться реактивомъ Несслера для аналитическихъ цѣ-

лей въ вопросѣ объ открытіи аминовъ въ природныхъ водахъ. Характерные цвѣта осадковъ въ данномъ случаѣ могутъ служить качественнымъ указаніемъ на присутствіе того или другого амина. Именно желтый и оранжевый цвѣтъ указываютъ на метиламинъ, охристо-желтый на диметиламинъ, шоколадный, при долгомъ неосажденіи (полученіе бурого опалесцирующаго псевдораствора) на пропиламинъ. Наконецъ, молочно-бѣлый осадокъ указываетъ на этиламинъ. Если этотъ осадокъ кристаллическій и измѣняется въ цвѣтѣ, это явленіе даетъ основаніе подозрѣвать присутствіе высшихъ вторичныхъ аминовъ.

Первичные амины въ отношеніи ртутныхъ производныхъ проявляютъ себя какъ весьма непрочныя соединенія. Метил- и этиламинъ въ кислотѣ растворѣ по обработкѣ хамелеономъ, азотистыми солями, а въ щелочномъ—окисью платины, образуютъ алдегиды, что выражается въ нарушеніи чистоты реакціи ихъ съ Несслеровой двойной солью по перегонкѣ со щелочью. Вообще полученіе рядомъ съ желтымъ и бурымъ преципитатомъ, въ этихъ условіяхъ, одноіодистой ртути можетъ служить указаніемъ на первичные амины.

Замѣщенные меркураммоніи могутъ, я полагаю, служить пособіемъ для изученія реакціи окисленія аминовъ, протекающей, судя по нѣкоторымъ признакамъ, весьма сложно. Въ замѣткѣ „Случай окисленія первичнаго амина жирнаго ряда“ я указалъ на явленіе измѣненія цвѣтной реакціи по обработкѣ этиламина окислителями и послѣдующей перегонкѣ. Эта реакція была изучена и полученные при ней преципитаты подвергнуты анализу. Отгонъ обрабатывался реактивомъ Несслера и осадокъ промывался по возможности быстро, чтобы устранить образованіе одноіодистой ртути. Далѣе обработка и сушка осадка производилась обыкновеннымъ порядкомъ, а также и анализъ его, который изложенъ ниже съ указаніемъ, какой окислительной реакціи былъ подвергнутъ аминъ.

Окислитель.	Взято для анализа продукта реакціи.	Получено. HgS	Hg	К. снт. Na ₂ S ₂ O ₃ для іода.	Іода.	%
KNO ₂ +H ₂ SO ₄	0,0782	0,0594	65,5	—	0,0254	32,5 ¹⁾ .
Тоже	0,1178	0,0877	64,17	12,9	0,03277	27,8
PCl ₄ +KNO	0,0351	0,0243	59,67	3,95	0,008	28.

¹⁾ Это опредѣленіе выполнено посредствомъ AgNO₃. Получилось AgJ 0,0471 гр.

Окисленіе азотистой кислотой происходило при обыкновенной температурѣ. Отгонъ при обработкѣ реактивомъ Несслера былъ во всѣхъ случаяхъ желтый, похожій на желтое видоизмѣненіе метиламинового производнаго (рѣдко оранжевый). При дѣйствіи хлористой платины и осторожномъ выпариваніи въ пустотѣ, получались блестки, похожія на хлороплатинатъ метиламина. При выпариваніи отгона отъ № 3 выделяются уголь и платина.

Хотя во всѣхъ этихъ реакціяхъ и при анализѣ выступаютъ признаки присутствія метиламина въ отгонахъ, но для окончательнаго утвержденія о присутствіи его нѣтъ основанія.

Изученіе окислительныхъ процессовъ при посредствѣ реакціи Несслера по отношенію къ аминамъ приводитъ также къ выводу о возможности потери азота при тѣхъ аналитическихъ операціяхъ, которыя сопряжены съ окисленіемъ. Напр. мнѣ удалось наблюдать, что въ отгонѣ амміака, при опредѣленіи его по способу Кьельдаля, реактивъ Несслера даетъ желтые, оранжевые и бѣлые осадки, т. е. въ первой стадіи реакціи, кромѣ амміака, образуются амины. А въ такомъ случаѣ часть азота должна быть потеряна, въ виду возможности окисленія группы CH_2NH_2 въ алдегидную CHO .

Замѣщенные меркураммоніи, открывая новые пути для изученія химическихъ свойствъ аминовъ, въ то-же время выдвигаютъ много фактовъ для характеристики главной ихъ составной части, именно ртути, въ смыслѣ способности этого одноатомнаго элемента образовывать сложные комплексы съ 2 и 3 атомами металла.

ПРОТОКОЛЫ ЗАСѢДАНІЙ
ОТДѢЛЕНІЯ ХИМІИ
Р. Ф.-ХИМИЧЕСКАГО ОБЩЕСТВА.

ПРИ ИМПЕРАТОРСКОМЪ С.-ПЕТЕРБУРГСКОМЪ УНИВЕРСИТЕТѢ.

ТОМЪ XVI.

Подъ редакціей В. Е. Тищенко.

№ 2.

ПРОТОКОЛЪ
ЗАСѢДАНІЯ ОТДѢЛЕНІЯ ХИМІИ
Р. Ф.-Химического Общества.

1 февраля 1907 г.

Предсѣдательствуетъ А. А. Яковкинъ, вице-предсѣдатель Отдѣленія.

Открывъ засѣданіе, предсѣдатель предлагаетъ почтить встаніемъ память скончавшихся Дмитрія Ивановича Менделѣева и Николая Александровича Меншуткина.

Предсѣдатель сообщаетъ затѣмъ, что по постановленію Совѣта Отдѣленія Химіи намѣченное на сегодня, 1-го февраля, очередное засѣданіе Отдѣленія Химіи было отмѣнено, и вмѣсто него назначено **соединенное засѣданіе обоихъ Отдѣленій Физико-Химического Общества** для обсужденія вопросовъ, связанныхъ съ чествованіемъ памяти почившихъ.

Присланныя къ этому дню сообщенія и текущія дѣла постановлено напечатать въ протоколѣ.

Дѣлопроизводитель сообщаетъ подробности о послѣднихъ дняхъ жизни, кончинѣ и погребеніи Д. И. Менделѣева и Н. А. Меншуткина.

Не успѣло Отдѣленіе Химіи свыкнуться съ неожиданной потерей столь выдающихся своихъ сочленовъ, какими были Ф. Ф. Бейльштейнъ и М. И. Коноваловъ, какъ его постигло новое еще болѣе неожиданное, еще болѣе тяжкое испытаніе: въ одну недѣлю не стало Дмитрія Ивановича Менделѣева и Николая Александровича Меншуткина. Осиротѣла семья русскихъ химиковъ. Сошли въ могилу и почетный предсѣдатель Отдѣленія Химіи и очередной, бывшій въ этомъ году президентомъ Р. Ф.-Х. Общества.

О послѣднихъ дняхъ жизни, о болѣзни и смерти **Дмитрія Ивановича Менделѣева** проф. Н. Г. Егоровъ, помощникъ Дмитрія Ивановича по Главной Палатѣ Мѣръ и Вѣсовъ, въ письмѣ на мое имя сообщаетъ слѣдующее:

„Дмитрій Ивановичъ въ послѣдній разъ былъ въ Главной Палатѣ въ четвергъ 11-го янв. при посѣщеніи ея министромъ торговли и промышленности. Послѣ 2-хъ часового обхода по Палатѣ и по отѣздѣ министра, Д. И. оставался въ своемъ кабинетѣ еще около $\frac{3}{4}$ часа, былъ очень доволенъ посѣщеніемъ и отдалъ распоряженіе Θ . П. Завадскому объ изготовленіи большого плана помѣщенія Гл. Пал., на случай подобныхъ бывшему осмотровъ, для объясненія особенностей устройства различныхъ отдѣленій Палаты. По всей вѣроятности, Д. И., сильно утомившись, при возвращеніи домой на сильномъ вѣтрѣ (его велъ подъ руку служитель) простудился и уже съ утра пятницы почувствовалъ недомоганіе и простуду. Приглашенный д-ръ Покровскій, пользовавшій Д. И. въ послѣдніе годы, нашелъ у него начало сухого плеврита. Въ субботу Д. И. сильно кашлялъ и чувствовалъ боли въ боку и вечеромъ въ послѣдній разъ игралъ въ шахматы съ лаборантомъ Гущинымъ. Въ воскресенье 14 янв. Д. И. чувствовалъ себя также дурно, но имѣлъ достаточно бодрости и силы работать вечеромъ, въ теченіи цѣлаго слѣдующаго часа вести оживленную бесѣду съ однимъ изъ посѣтителей. Въ понедѣльникъ 15 янв. утромъ Д. И. стало хуже. Д-ръ Покровскій высказалъ Аннѣ Ивановнѣ опасеніе за возможность крупознаго воспаленія легкихъ и предложилъ больному лечь въ постель. Было рѣшено пригласить на консультацію проф. М. В. Яновскаго. Около 4-хъ часовъ дня къ Д. И. явился и. о. секретаря Палаты В. А. Патрухинъ съ обычнымъ докладомъ, но Д. И. чувствовалъ себя такъ плохо, что могъ только подписать двѣ срочныхъ бумаги (послѣднія). Послѣ 4-хъ часовъ съ большимъ трудомъ уговорили Д. И. лечь въ постель. Приглашенъ былъ братъ милосердія. Около 11 $\frac{1}{2}$ ч. вечера посѣтилъ больного проф. Яновскій, который послѣ осмотра сказалъ Аннѣ Ивановнѣ, что началось катарральное воспаленіе легкихъ, но что сердце и пульсъ работаютъ нормально.

„Съ этого дня посѣщалъ Д. И. ежедневно 2 раза въ день (утромъ и вечеромъ) д-ръ Покровскій, а около 3-хъ часовъ дня — проф. Яновскій.

„Въ среду 17 янв. въ 12 ч. Д. И. пригласилъ къ себѣ меня

„и продиктовалъ телеграмму Туркестан. Ген.-Губернатору съ „просьбой сообщить Ф. И. Блумбаху о скорѣйшемъ возвращеніи „изъ края вагона Палаты. Онъ говорилъ бодро—но чувствовалъ „сильныя боли въ груди; я пробылъ у Д. И. не болѣе 5 мин.

„Въ четвергъ 18 янв., по словамъ близкихъ, Д. И. особенно „сильно страдалъ—его мучилъ кашель и боли. Во время обѣда „въ постели онъ сказалъ своей дочери Маріи Дмитріевнѣ „н а- „до ѣло жить, хочется умереть“. Въ пятницу съ утра „временами впадалъ въ забытѣе и какъ будто бредилъ. Проф. „Яновскій, посѣтившій больного около 4-хъ ч. дня, заявилъ Аннѣ „Ивановнѣ, что сердце Д. И. слабѣетъ; поэтому была назначена „еще консультація въ субботу въ 3 ч. дня съ проф. В. Н. Сиро- „тининымъ. Весь день пятницы Д. И. тяжело дышалъ, и въ груди „слышались хрипы. Около 11 часовъ вечера онъ еще узнавалъ „окружающихъ, причесалъ волосы и велѣлъ надѣть очки, а за- „тѣмъ заснулъ. Около 2-хъ ч. ночи бывшая неотлучно въ эту „ночь у постели Д. И. Марья Ивановна (сестра Анны Ивановны) „предложила ему выпить молока, но онъ отказался, сказавъ ей: „н е н а д о“. Не мѣняя своего положенія въ постели, Д. И. спо- „койно скончался въ 5 ч. 20 м. утра (отъ катар. воспаленія „легкихъ)“.

Получивъ извѣщеніе о смерти Дмитрія Ивановича, я по теле- графу сообщилъ объ этомъ въ университеты и другія высшія учебныя заведенія.

Быстро разнеслось это печальное извѣстіе по городу. Мно- жество телеграммъ и писемъ, полученныхъ вдовою Д. И. Менде- лѣва Анной Ивановной, Университетомъ, Физико-химическимъ Обществомъ, Главной Палатой Мѣръ и Вѣсовъ, статьи и замѣтки, помѣщенныя какъ въ русскихъ, такъ и въ нѣмецкихъ, англій- скихъ, американскихъ, французскихъ, итальянскихъ и др. газетахъ, показали, что утрата Дмитрія Ивановича не только въ Россіи вы- звала неподдѣльное горе, но весь ученый міръ потерялъ въ немъ одного изъ лучшихъ и популярнѣйшихъ своихъ представителей.

Отъ Г о с у д а р я И м п е р а т о р а Анна Ивановна Менделѣва удостоилась получить телеграмму слѣдующаго содержанія:

„Раздѣляя искренно ваше горе, выражаю вамъ чувство сер- дечнаго соболѣзнованія въ постигшей васъ тяжелой утратѣ. Въ лицѣ незабвеннаго Дмитрія Ивановича Россія лишилась одного изъ великихъ своихъ сыновъ“.

„НИКОЛАЙ“.

Государь Императоръ, по всеподданнѣйшему докладу министра торговли и промышленности о послѣдовавшей кончинѣ управляющаго Главною Палатою Мѣръ и Вѣсовъ, заслуженнаго профессора, тайнаго совѣтника Менделѣева, 22 января, Всемилоствѣйше повелѣть соизволилъ почтить память покойнаго принятіемъ похороу его на счетъ государства.

20, 21 и 22-го января множество друзей и почитателей являлись на паннихиды почтить память Дмитрія Ивановича. Особую паннихиду служили представители городского общественного самоуправления. Послѣднюю паннихиду 22 января вечеромъ служилъ митрополитъ Антоній, сказавшій прочувствованное надгробное слово:

„Предъ нами гробъ съ останками великаго человѣка, всемірно извѣстнаго ученаго, лица историческаго, славнаго сына русской земли, Дмитрія Ивановича Менделѣева. Всю свою долгую жизнь отдалъ почившій самоотверженному служенію наукъ и своими великими трудами создалъ себѣ въ ученomъ мѣрѣ славное имя, которое навсегда останется неизгладимо начертаннымъ на скрижаляхъ исторіи. Онъ стяжалъ себѣ то, что всѣми именуется безсмертіемъ. Но это безсмертіе историческое, отвлеченное. Мы же здѣсь, въ христіанскомъ собраніи, въ христіанской молитвѣ, воспѣвая вѣчную память почившему, вѣрою созерцаемъ его личное, дѣйствительное безсмертіе, полную блаженной радости вѣчную жизнь души его во Христѣ и со Христомъ.

Господь сказалъ: кто вѣруетъ въ Меня, тотъ имѣетъ жизнь вѣчную. Какъ во вселенной все живое живетъ, освѣщаемое и оживотворяемое лучами солнца, такъ и въ мѣрѣ духовномъ Христосъ—Солнце правды есть центральный источникъ жизни всякаго разумнаго существа. Безъ солнца жизнь міра угасаетъ и замираетъ. И безъ Христа нѣтъ жизни для души человѣческой. О блаженномъ успеніи почившаго для вѣчной жизни во Христѣ и да будетъ здѣсь наша молитва при гробѣ его.

При жизни Богъ не судилъ мнѣ видѣть предлежащаго предъ нами Дмитрія Ивановича. Но благодарю Бога, даровавшаго мнѣ утѣшеніе вмѣстѣ со всѣми вами молиться здѣсь о вѣчномъ его блаженномъ упокоеніи и видѣть сномъ смерти скованныя, но еще неизмѣнившіяся черты его спокойнаго, вдумчиваго лица. Помогимъ же всѣ усердно, да успокоитъ Господь душу его въ мѣстѣ злачнѣ, въ мѣстѣ свѣтлѣ, въ мѣстѣ покойнѣ, отнюду же отбѣже болѣзнь, печаль и воздыханіе, да проститъ ему всякое его со-

грѣшеніе вольное и невольное и да сотворить ему вѣчную память“.

23 января къ 10 час. утра, когда долженъ былъ состояться выносъ тѣла для отпѣванія въ церковь Технологическаго Института, толпа народа въ нѣсколько тысячъ человѣкъ заполнила дворъ Главной Палаты и Забалканскій пр. между Палатою и Институтомъ. Друзьями покойнаго, служащими Палаты и студентами различныхъ высшихъ учебныхъ заведеній гробъ былъ перенесенъ въ церковь Технологическаго Института и поставленъ среди тропическихъ растеній на высокомъ катафалкѣ, который весь былъ закрытъ вѣнками.

Заупокойную обѣдню и отпѣваніе совершалъ преосвященный Кириллъ, епископъ гдовскій, въ сослуженіи съ шестью священниками, въ томъ числѣ профессорами университета протоіереями В. Г. Рождественскимъ и М. И. Горчаковымъ и тремя дьяконами. Торжественная, стройная служба и чудное пѣніе хора Архангельскаго производили глубокое впечатлѣніе на присутствовавшихъ въ церкви.

Передъ отпѣваніемъ протоіереями В. Я. Некрасовымъ и В. С. Рождественскимъ были сказаны слѣдующія рѣчи.

Рѣчь протоіерея В. Я. Некрасова:

„Сейчасъ дадимъ послѣднее цѣлованіе рабу Божію Димитрію, незабвенному для насъ и всей родной страны Димитрію Ивановичу Менделѣеву. Да позволено будетъ сказать нѣсколько словъ о почившемъ, не какъ объ ученомъ мужѣ или славномъ сынѣ Россіи, а какъ вѣрномъ сынѣ православной церкви.

Послѣднія пятнадцать лѣтъ я былъ близкимъ сосѣдомъ почившаго. Разумѣется и раньше мнѣ было извѣстно славное имя Менделѣева. Въ первый же разъ, лицомъ къ лицу, мы встрѣтились на молебномъ пѣніи при основаніи дома для служащихъ Палаты Мѣръ и Вѣсовъ. Признаюсь, я ожидалъ встрѣтиться съ ученымъ, который, живя среди синтезовъ и анализовъ, аксіомъ и проблеммъ науки, къ запросамъ вѣры могъ въ лучшемъ случаѣ относиться безразлично, мимоходомъ. Такое предположеніе обусловливалось нашимъ знакомствомъ со взглядами на взаимное отношеніе вѣры и знанія, религіи и науки немалаго числа ученыхъ не какъ на двѣ родныя сестры,—вѣрнѣе религія—мать, наука—дочь,—имѣющія цѣлью общими усиліями содѣйствовать совершенствованію человѣка, а какъ на два другъ другу чуждыя и даже враждебныя обнаруженія въ психо-физической жизни человѣка. Но въ

лицѣ почившаго Дмитрія Ивановича я встрѣтилъ человѣка неожиданнаго и особеннаго. Прежде всего, знакомясь, я обратился къ нему съ привѣтствіемъ: „Ваше Превосходительство“, на что Дмитрій Ивановичъ, отмахиваясь руками, запротестовалъ и горячо заговорилъ: „какое Превосходительство, кого превосхожу?.. Пожалуйста, батюшка, называйте меня всегда святымъ именемъ—Дмитрій Ивановичъ“. Мнѣ засимъ приходилось довольно часто принимать участіе во всѣхъ событіяхъ жизни Палаты Мѣръ и Вѣсовъ, связанныхъ съ религіозными нуждами. Кромѣ сего по неоднократно и настойчивому желанію Дмитрія Ивановича я посѣщалъ его со св. крестомъ въ пасхальные и др. праздники. Послѣдній разъ былъ у него со св. водой и крестомъ въ день Богоявленія сего года. Приступали всегда къ молитвѣ не прежде, какъ только, бывало Дм. Ив. увидитъ, что собрались всѣ члены его семьи и домочадцы. Помню, въ одно изъ пасхальныхъ посѣщеній я нашелъ Дм. Иван. не совсѣмъ здоровымъ. Помолились и похристосовались, и на мой вопросъ: „не причинилъ-ли я вамъ безпокойства своимъ посѣщеніемъ?“ Дмитрій Иван. съ легкой, можетъ быть, обидой, горячо началъ говорить: „что вы, батюшка, Христосъ Воскресъ! вѣдь въ этомъ вся радость дѣтства, юности и всей жизни. Христосъ Воскресъ! въ этомъ, знаете, вся Россія, здѣсь вся исторія Россіи. Христосъ Воскресъ! ахъ, какъ это просто, хорошо, радостно!“ Свидѣтельствую, что все это произнесено съ неподдѣльнымъ одушевленіемъ, искренностью пѣвучимъ, свойственнымъ только одному Дм. Иван., голосомъ.

Мы позволили привести эти черты, чтобы освѣтить личность почившаго Дм. Иван. со стороны мало кому знакомой, а засимъ показать неправду такъ называемыхъ людей науки, будто вѣра—врагъ знанія и науки. Согласитесь, что занятія химіей, гдѣ неожиданные и поразительные эффекты работы и соединенія тончайшихъ элементовъ легче всего могутъ повести къ измельчанію и уничтоженію вѣры въ человѣкѣ, не растворили однако вѣрующей души Дм. Ивановича, православнаго христіанина. Признаюсь, какъ законоучитель, я всегда своимъ ученикамъ указывалъ на Дм. Иван., какъ на живой примѣръ поразительнаго единенія всемірнаго ученаго и вѣрнаго сына правосл. церкви.

Помолимся, братіе, о дорогомъ нашемъ собратѣ по вѣрѣ въ Бога и по любви къ родной странѣ, приснопамятномъ рабѣ Божіемъ Дмитріи, да упокоитъ его Господь въ свѣтѣ вѣчной истины! Аминь“.

Проф. прот. В. С. Рождественскимъ было сказано слѣдующее:

Досточтимые сомолитвенники,

братья и сестры во Христѣ!

„Прежде чѣмъ гробовая крышка навѣки скроетъ отъ нашего взора досточтимаго Дмитрія Ивановича, долгомъ совѣсти считаю, какъ бывшій не малое время сослуживцемъ покойнаго по университету, сказать нѣсколько словъ у гроба его.

Нѣтъ нужды, полагаю, много распространяться о томъ, какъ безмѣрно велика утрата, понесенная не русскою наукою только, но и всѣмъ русскимъ обществомъ въ лицѣ Дмитрія Ивановича; и только одна мысль, какъ теплый солнечный лучъ, до нѣкоторой степени смягчаетъ горечь этой утраты: великіе, перстомъ Божиимъ отмѣченные люди не умираютъ, точнѣе сказать—и умирая, не исчезаютъ безслѣдно, какъ это, не смотря на личное безсмертіе всякаго человѣка, не будетъ несправедливостью сказать объ участи большинства простыхъ, обыкновенныхъ людей. Въ томъ-то особенно ярко и сказывается духовное величіе избранниковъ Божіихъ, на какомъ бы поприщѣ они ни выступали, что и по смерти своей, разставаясь видимо съ обществомъ, среди котораго они жили и трудились, они продолжаютъ жить среди его невидимо, духовно, жить и вліять на его духовное развитіе чрезъ посредство своихъ великихъ дѣлъ, своихъ великихъ завѣтовъ любви и правды въ жизни.

Къ сонму такихъ именно избранниковъ Божіихъ мы, не обинуясь, можемъ причислить и досточтимаго Дмитрія Ивановича: видимо его не будетъ болѣе среди насъ, но онъ, безъ сомнѣнія, долго, долго будетъ жить еще среди русскаго образованнаго общества, жить не въ почтительномъ благодарномъ воспоминаніи только, но какъ именно вліятельнѣйшій, геніальный ученый, труды котораго, особенно въ области химіи, долго еще будутъ служить драгоцѣннѣйшимъ, незамѣнимымъ руководствомъ для молодыхъ, начинающихъ работать въ этой области, ученыхъ.

Приснопамятная личность Дмитрія Ивановича дорога особенно Петербургскому Университету. Въ Петербургскомъ Университетѣ началъ покойный службу; въ его стѣнахъ протекли лучшіе, цвѣтущіе годы его ученой и профессорской дѣятельности; во время службы въ немъ не только начаты были, но и окончены тѣ ученыя работы, которыя сдѣлали его имя извѣстнымъ и чтимымъ во всемъ образованномъ мірѣ, какъ одного изъ за-

мѣчательнѣйшихъ ученыхъ новаго времени. На Петербургскомъ Университетѣ такимъ образомъ въ особенности лежитъ священнѣйшая обязанность съ неизмѣнною любовію хранить и чтить память досточтимаго Дмитрія Ивановича: его славное имя не отдѣлимо отъ имени Петербургскаго Университета.

Да, по истинѣ,—скажемъ словами телеграммы Государя Императора на имя вдовы покойнаго,—„въ лицѣ незабвеннаго Дмитрія Ивановича Россія лишилась одного изъ великихъ сыновъ своихъ“. Эти милостивыя слова Государя, безъ сомнѣнія, найдутъ себѣ живѣйшій откликъ въ сердцахъ всѣхъ, сколько-нибудь знавшихъ Дмитрія Ивановича, и вмѣстѣ съ непритворнымъ сожалѣніемъ о его кончинѣ вызовутъ теплыя молитвы о блаженномъ упокоеніи души его“.

Церковь была полна молящимися. Многіе изъ желавшихъ попасть въ церковь остались на улицѣ за недостаткомъ мѣста. Среди присутствовавшихъ были представители министерства и другія высокопоставленныя лица, депутаціи отъ различныхъ ученыхъ обществъ и учреждений, особенно профессора и преподаватели не только Петербургскихъ, но Московскихъ и нѣкоторыхъ другихъ высшихъ учебныхъ заведеній, пріѣхавшіе ко дню похоронъ, а также много студентовъ и воспитанниковъ гимназій, реальныхъ училищъ и др. среднихъ учебныхъ заведеній Петербурга.

Къ концу отпѣванія огромная толпа народа заполнила Загородный проспектъ передъ зданіемъ Института, и по направленію къ Звенигородской улицѣ выстроилась длинная процессія. Впереди всѣхъ—двое студентовъ съ таблицей періодической системы Менделѣева, приготовленной, видимо, для этого дня, далѣе студенты различныхъ высшихъ учебныхъ заведеній, гимназисты, реалисты, воспитанники другихъ казенныхъ и частныхъ среднихъ школъ несли вѣнки, за ними слѣдовали пѣвчіе и духовенство.

Траурная колесница оказалась ненужной.

Студенты и учащіеся среднихъ учебныхъ заведеній на рукахъ донесли гробъ до могилы на Волковомъ кладбищѣ.

По всему пути слѣдованія траурной процессіи стояла толпа народа; горѣли зажженные по распоряженію городского самоуправления фонари, а навстрѣчу процессіи выходили ученики и ученицы городскихъ школъ, находящихся на прилегающихъ къ пути процессіи улицахъ.

Послѣ краткой литіи, передъ раскрытой могилой первымъ

сказалъ прощальное слово ректоръ СПБ. Университета И. И. Боргманъ:

Господа!

„Сейчасъ мы опустили въ могилу тѣло Дмитрія Ивановича Менделѣева. Осиротѣла не только семья русскихъ химиковъ и физиковъ, въ лицѣ усопшаго понесъ неознаградимую утрату весь ученый міръ.

Петербургскій университетъ имѣлъ счастье быть тѣсно связаннымъ въ теченіе многихъ лѣтъ съ этимъ колоссомъ мысли. Въ стѣнахъ университета, какъ воспитанникъ Педагогическаго Института, Д. И. началъ свои занятія, въ стѣнахъ его въ теченіе четверти вѣка своими увлекательными лекціями Д. И. непрестанно будилъ мысль сотенъ молодыхъ людей. Въ тѣсной, жалко обставленной лабораторіи онъ производилъ свои замѣчательныя изслѣдованія, расширяя горизонты науки и углубляя наши знанія. Петербургскій университетъ, къ сожалѣнію, рано лишился своего славнаго профессора; Д. И. въ самомъ расцвѣтѣ научной дѣятельности принужденъ былъ помимо своей воли покинуть дорогой ему храмъ науки. Но и оставивъ университетъ, Менделѣевъ не прервалъ съ нимъ связи. Онъ глубоко интересовался тѣмъ, что дѣлалось въ университетѣ, и особенно близко принималъ къ сердцу все то, что касалось дорогого для него Русскаго Физико-Химическаго Общества. Петербургскій университетъ на вѣчныя времена сохранитъ память о своемъ геніальномъ, необыкновенно работоспособномъ почетномъ членѣ. Но не въ одномъ университетѣ будутъ постоянно вспоминать Менделѣева. Его мысли, его творенія будутъ давать матеріалъ многимъ дѣятелямъ науки. А установленная имъ стройная періодическая система элементовъ послужитъ, по всей вѣроятности, основаніемъ новой науки—механики атомовъ.

Менделѣевъ, какъ человѣкъ, покинулъ насъ. Мы не услышимъ больше его живой, образной рѣчи. Но духъ Менделѣева, идеи его не отлетѣли вмѣстѣ съ тѣломъ. Идеи Менделѣева надолго еще останутся руководящими нитями въ трудной работѣ изслѣдованія природы, онѣ помогутъ приподнять не одну завѣсу, помогутъ освѣтить не одинъ тайникъ въ области физическихъ явленій.

Скажемъ же спасибо великому человѣку, отдавшему всего себя на служеніе не только своей родинѣ, но и всему человѣчеству.

Миръ праху твоему, незабвенный Дмитрій Ивановичъ! Вѣчная память тебѣ, красѣ и гордости русской науки!..“

Проф. Н. А. Каблуковъ отъ имени московскаго университета сказалъ слѣдующее:

„Химическая лабораторія старѣйшаго русскаго университета и московскій сельскохозяйственный институтъ послали меня отдать послѣдній долгъ великому русскому ученому. Не мнѣ и не здѣсь передъ открытой могилой, когда горе туманитъ разумъ, дѣлать полную оцѣнку дѣятельности Д. И. Менделѣева; да такая работа и не подъ силу одному человѣку: онъ принадлежалъ къ такимъ титанамъ мысли, что оцѣнить его вполнѣ можно только при коллективной работѣ многихъ спеціалистовъ. Я укажу на неоспоримую заслугу Д. И. Менделѣева, какъ ученаго и какъ сына своей родины. Своими учеными трудами онъ заставилъ уважать русское имя. Періодическая система и „Основы химіи“ Д. И. Менделѣева разносятъ славу русскаго имени по всему міру. Онъ исполнилъ завѣтъ перваго русскаго профессора химіи, крестьянскаго сына Михаила Ломоносова, и показалъ, что „можетъ собственныхъ Невтоновъ російская земля рождать“.

Нашъ общій учитель! твои глаза закрыты, мы не услышимъ твоего могучаго голоса, но твои творенія живутъ и прославляютъ русское имя.

Прими земной поклонъ отъ твоихъ почитателей и учениковъ изъ Москвы“.

Проф. Д. П. Коноваловъ говорилъ отъ лица русскихъ химиковъ:

„Дорогой, незабвенный учитель! Отъ лица русскихъ химиковъ я говорю тебѣ послѣднее прости. Кто изъ насъ не испытывалъ чувства гордости при мысли, что въ нашихъ рядахъ находится Менделѣевъ! Поднявшись до высоты мірового генія, ты далъ намъ такія основы химіи, которыя всѣхъ покоряли могучимъ размахомъ научнаго творчества, волшебною красотою широкаго научнаго горизонта.

Въ туманѣ невидимыхъ атомовъ ты ярко освѣтилъ стройную систему элементовъ. Все выдающееся, все необычайное въ природѣ неудержимо влекло къ себѣ твой умъ. Будь-ли то солнечное затменіе, поляны-ли льда, тайна-ли происхожденія нефти, или, наконецъ, самъ міровой эфиръ.

Стремясь проникнуть въ тайны природы, ты не боялся и долгаго, кропотливаго труда. Съ одинаковымъ упорствомъ мысли

слѣдилъ ты и за расширеніемъ газовъ и жидкостей, и за медленнымъ качаніемъ вѣсовъ, и за перемѣщеніемъ центра великаго Русскаго Государства. И сколько поколѣній черпало и будетъ черпать научное вдохновеніе въ твоихъ твореніяхъ! Сколькимъ ты внушилъ жажду научной истины, сколькихъ ты заразилъ своею научной пытливостью!

Великій учитель! Слава земли русской! Твои завѣты не умрутъ. Твой духъ будетъ всегда живъ между нами и всегда будетъ вселять вѣру въ свѣтлое будущее.

Да будетъ легка тебѣ родная земля!“

Городской голова Н. А. Рѣзцовъ говорилъ отъ имени СПб. городского самоуправления.

Послѣднимъ сказалъ слово помощникъ покойнаго по управленію Палатой Мѣръ и Вѣсовъ проф. Н. Г. Егоровъ:

„Вскорѣ по оставленіи университетской каѳедры, Дмитрій Ивановичъ взялся за великій трудъ установленія въ Имперіи единообразія единицъ измѣреній и организаціи повѣрочныхъ учреждений. Въ 1893 г. по его инициативѣ и плану учреждена Главная Палата Мѣръ и Вѣсовъ. Первые годы его дѣятельности здѣсь были посвящены возстановленію русскихъ прототиповъ, выработкѣ новаго закона о російскихъ мѣрахъ и вѣсахъ и организаціи повѣрочныхъ палатокъ. Широко понимая задачи Главной Палаты, Дмитрій Ивановичъ послѣдовательно развилъ особыя отдѣленія для повѣрки различнаго рода измѣрительныхъ приборовъ, применяемыхъ въ наукѣ, торговлѣ и промышленности, стремясь обезпечить наибольшую точность измѣреній.

Но могучій умъ Д. И. не могъ на этомъ успокоиться—онъ искалъ себѣ удовлетворенія въ разрѣшеніи основныхъ вопросовъ естествознанія. Слѣдя непрерывно за научными успѣхами, Д. И., послѣ открытія Рамзаемъ новыхъ газовъ, пытался подойти къ вопросу о природѣ мірового свѣтоваго эфира рядомъ соображеній, изложенныхъ въ его статьѣ „Къ вопросу о химическомъ пониманіи эфира“. Въ ней онъ приходитъ къ выводу, что міровой эфиръ, весьма возможно, представляетъ собой особый химическій элементъ очень малой атомности, стоящій въ вершинѣ ряда постоянныхъ газовъ...

Въ послѣдніе годы своей жизни Д. И., озабоченный мыслью опредѣлить для Главной Палаты ускореніе силы тяжести съ наибольшей точностью, руководилъ съ привычной ему настойчивостью обширными изслѣдованіями надъ качаніями длинныхъ маят-

никовъ, увѣренный, что эти изслѣдованія помогутъ ему освѣтить, хотя немного, одинъ изъ самыхъ трудныхъ и темныхъ вопросовъ— о сущности тяготѣнія.

Въ каждомъ изслѣдованіи, предпринятомъ по его мысли и подъ его руководствомъ, Д. И. являлся незамѣнимымъ учителемъ, умѣвшимъ своимъ оригинальнымъ словомъ сразу освѣтить вопросъ, предоставляя въ дальнѣйшемъ полный просторъ личной инициативѣ изслѣдователя... При обширномъ спеціальномъ трудѣ по Палатѣ Д. И. находилъ однако и время и силы быть отзывчивымъ на всѣ вопросы, выдвигавшіеся жизнью. Съ большой энергіей и съ замѣчательной систематичностью Д. И. передалъ потомству свои „Завѣтныя мысли“ по вопросамъ государственнаго устройства, образованія, торговли, промышленности и пр.

Дорогой, незабвенный Дмитрій Ивановичъ! Мы, ближайшіе сотрудники въ трудахъ послѣднихъ 15-ти лѣтъ твоей жизни, никогда не забудемъ твоего примѣрнаго труда и твоихъ завѣтовъ, мы считаемъ своей святой обязанностью по мѣрѣ своихъ силъ и разумѣнія развивать дѣло, которому ты положилъ твердое основаніе, къ которому ты насъ призвалъ и въ которомъ ты столь многому насъ научилъ. За все, все, что ты сдѣлалъ для науки, для родины, за всѣ горячія заботы о насъ, какъ твоихъ сотрудниковъ, приносимъ тебѣ земной поклонъ“.

Затѣмъ застучала мерзлая земля о крышку гроба, и скоро лишь небольшой могильный холмъ да скромный деревянный крестъ свидѣтельствовали, что здѣсь покоится Дмитрій Ивановичъ Менделѣвъ, скончавшійся 20 января 1907 г. 73 лѣтъ отъ рожденія.

Похороны Дмитрія Ивановича прошли съ рѣдкой торжественностью. Вся эта огромная толпа съ массой учащейся молодежи, въ стройномъ порядкѣ двигавшаяся за гробомъ и стоявшая на улицѣ, длинная процессія съ вѣнками производили необыкновенно глубокое впечатлѣніе.

На гробъ Д. И. Менделѣва были возложены вѣнки отъ нижеслѣдующихъ учреждений и лицъ:

Отъ Совѣта Университета.

Славному русскому ученому, Почетному Члену Совѣта Императорскаго Спб. Университета профессору Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Московскій Университетъ.

Творцу Періодической системы элементовъ, своему Почетному Члену Великому Менделѣву.

Отъ Совѣта Императорскаго Казанскаго Университета.
Почетному Члену Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Императорская Академія Наукъ.
Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Технологическій Институтъ своему Почетному Члену
Славному Русскому Ученому Д. И. Менделѣву.

Отъ Горнаго Ииститута.
Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

СПБ. Политехнический Институтъ.
Своему Почетному Члену Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Отъ Совѣта Института Инженеровъ Путей Сообще-
нія Императора Александра I.
Великому Русскому Естествоиспытателю Дмитрію Ивановичу
Менделѣву.

Отъ Института Гражданскихъ Инженеровъ.
Профессору Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Императорскій Лѣсной Институтъ.
Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Томскій Технологическій Институтъ.
Знаменитому Ученому Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Отъ Конференціи Императорской Военно-Медицинской
Академіи.

Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Михайловская Артиллерійская Академія.
Великому Русскому Ученому Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Отъ Совѣта Профессоровъ СПБ. Высшихъ Женскихъ
Курсовъ.

Комитетъ СПБ. Высшихъ Женскихъ Курсовъ.
Глубокочтимуому Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Императорскій Институтъ Экспериментальной Медицины.
Великому Менделѣву.

СПБ. Сиротскій Институтъ Императора Николая I.
Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Отъ Императорской Академіи Художествъ.
Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Отъ Министерства Народнаго Просвѣщенія.
Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Отъ Министерства Торговли и Промышленности.
Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Главное Артиллерійское Управленіе.

Великому Ученому Д. И. Менделѣву.

Русское Физико-Химическое Общество.

Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Варшавское Общество Естествоиспытателей.

Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Отъ Общества Физико-Химическихъ Наукъ при Императорскомъ Харьковскомъ Университетѣ.

Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Вольное Экономическое Общество.

Менделѣву.

Отъ Почвенной Коммисіи Императорскаго Вольно-Экономическаго Общества.

Императорское Техническое Общество.

Незабвенному Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Отъ Кіевскаго Отдѣленія Техническаго Общества.

Великому Учителю Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Отъ Общества Гражданскихъ Инженеровъ.

Великому Ученому Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

СПБ. Общество Народныхъ Университетовъ.

Великому Ученому Д. И. Менделѣву.

Высочайше утвержденное СПБ. Фармацевтическое Общество.

Своему Почетному Члену Профессору Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Отъ СПБ. Собранія Сельскихъ хозяевъ.

Почетному Члену Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Химическая лабораторія С.-Петербургскаго Университета.

Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Лабораторія Министерства Финансовъ.

Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Научно-Техническая лабораторія.

Своему основателю.

Химическая лабораторія Института Путей Сообщенія, освященная 40 лѣтъ назадъ геніемъ его труда.

Великому Менделѣву.

Химики Казанскаго Университета.

Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Химики Варшавскаго Университета и Политехническаго Института.

Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Химики Экспедиціи Заготовленія Государственныхъ Бумагъ.

Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Отъ преподавательскаго персонала СПб. Политехническаго Института.

Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Отъ минно-офицерскаго класса.

Незабвенному Учителю.

Отъ военныхъ воздухоплавателей.

Знаменитому Русскому Ученому Д. И. Менделѣву.

Отъ Петербургскихъ студентовъ-технологовъ.

Безсмертному Ученому Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Императорское Училище Правовѣдѣнія.

Знаменитому Ученому, Великому сыну Россіи Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Отъ слушательницъ Фармацевтической школы.

Высокоочтимому Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Отъ воспитанниковъ СПб. 6-й гимназіи 6-го класса.

Великому Русскому Ученому Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Отъ гимназіи и реального училища Г. К. Штенберга.

Великому Русскому Ученому Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Отъ учениковъ Коммерческ. Училища В. Е. Шрекника. Свѣтилу наукъ.

Отъ благодарныхъ служащихъ въ Главной Палатѣ Мѣръ и Вѣсовъ.

Дорогому учителю Д. И. Менделѣву.

Отъ служителей и мастеровыхъ въ Главной Палатѣ Мѣръ и Вѣсовъ.

Дорогому Начальнику Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Начальнику Отцу.

Отъ Кіевской Повѣрочной палатки.

Незабвенному Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Отъ Виленской Повѣрочной Палатки.

Глубокоуважаемому и дорогому Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Служащіе Экспедиціи Заготовленія Государственныхъ Бумагъ.

Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Отъ редакціи Энциклопедическаго Словаря „Брок-гаузъ-Ефронъ“.

Великому Ученому и Незабвенному Редактору Д. И. Менделѣву.

Отъ С.-Петербургскаго Городскаго Общественнаго Управленія.

Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Отъ Московскаго Биржевого Комитета.

Великому Ученому и Дѣятелю по развитію русской промышленности Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Минусинскій Городской Мартьяновскій Музей.

Д. И. Менделѣву.

Отъ сестеръ Бекетовыхъ.

Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Отъ А. В. Пеля.

Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Отъ инженера А. В. Бари.

Отъ А. Н. Печникова.

Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

Отъ Н. И. Максимовича.

Генію русской науки Дмитрію Ивановичу Менделѣву.

На имя Анны Ивановны Менделѣвой, Физико-Химическаго Общества, СПб. Университета, Главной Палаты Мѣръ и Вѣсовъ получены были слѣдующія телеграммы:

At a General Meeting of the Membres of the Royal Institution of Great Britain held on Monday February 4-th 1907, the following Resolution of the Managers was unanimously adopted.

Resolved, That the Managers of the Royal Institution desire to record their sense of the irreparable loss to Science and to the Institution in the decease of their Honorary Member, Professor Demetri Ivanowitch Mendeleeff, D. C. L. Ph. D. Hon, F. R. S. Hon. F. C. S. Commander of the Legion of Honour.

Professor Mendeleeff delivered the „Faraday Lecture“ on „The Periodic Law of the Chemical Elements“ in the Lecture Room of the Royal Institution on the 4-th of June 1889, and on the occasion of the Faraday Centenary Celebration in 1891 he was elected an Honorary Member of the Royal Institution and attended on that occassion to have the honour conferred upon him.

On his visits to London Professor Mendeleeff invariably attended the Lectures at the Institution and visited the Laboratory.

The Managers desire to offer to the family the expression of their most sincere sympathy with them in their bereavement ¹⁾).

Dear Madame Mendeleeff!

At the last meeting of the Chemical Society of London, of which your late husband was a distinguished and most honoured Foreign Member, it was my painful duty to announce from the Chair the loss which you and we had sustained and which we all feel to be irreparable. I can assure you that in no country did the name of your illustrious husband stand higher than here in England and that the announcement of his lamented death was received with the most profound regret. In conveying to you the expression of our deepest sympathy, which sympathy I beg you also to express to all the members of your family, I am giving voice to the feelings of all the Fellows of this great Society, nearly 3000 in number.

I had the great privilege of knowing your husband personally as we were colleagues on the International Jury of the Paris Exhibition in 1900 and he did me the honour of calling here when he was in London for the Copley medal. I beg therefore to be allowed to add my own expression of personal loss.

Yours very faithfully, Raphael Meldola, President ²⁾).

¹⁾ На общемъ собраніи членовъ Великобританскаго Королевскаго Института, въ понедѣльникъ 4-го февраля, было единогласно принято слѣдующее постановленіе Совѣта.

Постановлено: Совѣтъ Королевскаго Института желаетъ засвидѣтельствовать свои чувства по поводу невознаградимой утраты для науки и для Института въ лицѣ скончавшагося почетнаго члена Института Дмитрія Ивановича Менделѣева, доктора Кембриджскаго Университета, доктора философіи, почетнаго члена Королевскаго Общества, почетнаго члена Химическаго Общества, командора Почетнаго Легіона.

Профессоръ Менделѣевъ прочелъ „Фарадеевскую лекцію“, о „Періодическомъ законѣ химическихъ элементовъ“ въ аудиторіи Королевскаго Института 4 іюня 1889 года; по случаю празднованія столѣтія со дня рожденія Фарадея въ 1891 году онъ былъ избранъ почетнымъ членомъ Королевскаго Института, и это избраніе совершилось въ его присутствіи.

Пріѣзжая въ Лондонъ, профессоръ Менделѣевъ неизмѣнно присутствовалъ на лекціяхъ въ Институтѣ и посѣщалъ лабораторію.

Совѣтъ желаетъ выразить семейству покойнаго свои самыя искреннія соболезнованія къ ихъ потерѣ.

²⁾ Уважаемая госпожа Менделѣева.

На послѣднемъ засѣданіи Лондонскаго Химическаго Общества, въ которомъ Вашъ покойный супругъ былъ выдающимся и наиболѣе уважаемымъ ино-

Grieved beyond expression by the death of Mendeleef, offer family sincere condolence, the loss of the russian Chemist whose fame is immortal is sad for the world.

Dewar ¹⁾.

Sincere sympathy and regret from professor Senier and Chemistry Institute Queens College Galway Ireland ²⁾.

Slavné Ruské fysiko-chemické Společnosti v Petrohradě.

Nad otevřeným hrobem velikého ruského chemika D. J. Mendělejeva truchlí veškeré Slovanstvo i cely chemicky svět. Vybor „České chemické společnosti pro vědu a průmysl“ v Praze v království Českém oplakává nenahraditelnou ztrátu svého čestného člena usuesl se ve schuzi konané dne 5. února 1907 projevití slavné „Ruské fysiko-chemické Společnosti“ v Petrohradě upřímnou soustrast nad touto ztrátou, kterou utrpěla ruská chemie i celá írá ruská říše.

Za „Českou chemickou Společnost pro vědu a průmysl“

Fr. V. Goller Pridsieda; Baborovsky, jednatel.

V Praze, dne 20 února 1907 ³⁾.

Глубоко жалѣю о смерти дорогого друга и учителя Дмитрія Ивановича Менделѣева. Невознаградимая потеря для славянской науки.

Профессоръ Браунеръ.

¹⁾ Опечаленный болѣе, чѣмъ можно выразить, смертью Менделѣева, искренно соболѣзную семейству; потеря русскаго химика, слава котораго безсмертна, прискорбна для всего міра. Дьюаръ.

²⁾ Искреннее сочувствіе и соболѣзнованіе отъ профессора Сенье и Химическаго Института Королевскаго Колледжа въ Галвеѣ, Ирландія.

³⁾ Чешское Химическое Общество Науки и Промышленности.

Славному Русскому Физико-Химическому Обществу въ Петербургѣ.

Надъ открытой могилой великаго русскаго химика Д. И. Менделѣева скорбитъ все славянство и весь химическій міръ. Совѣтъ „Чешскаго Химическаго Общества Науки и Промышленности“ въ Прагѣ, въ Королевствѣ Чешскомъ, оплакивая невознаградимую утрату своего почетнаго члена, постановилъ въ засѣданіи 5-го февраля 1907 выразить славному Русскому Физико-Химическому Обществу въ Петербургѣ искреннее соболѣзнованіе по поводу этой утраты, которую потерпѣла русская химія и все обширное русское государство.

Отъ имени Чешскаго Химическаго Общества науки и промышленности Фр. В. Голлеръ, предсѣдатель. Доц. д-ръ Юрій Баборовскій, секретарь. Въ Прагѣ 20 февр. 1907 г.

Милостивые Государи!

Самый выдающійся русскій и нашъ славянскій химикъ Д. И. Менделѣевъ окончилъ свою блестящую жизнь, посвященную научной и патріотической работѣ.

Россія потеряла одного изъ своихъ лучшихъ сыновъ, наше Химическое Общество своего многолѣтняго предсѣдателя и почетнаго члена, я же своего незабвеннаго учителя и родного друга. И вотъ я и цѣлая современная школа анорганиковъ, всѣ мы обязаны этому основателю новой неорганической химіи и его періодическому закону, въ которомъ проявилась самая блестящая генерализація нашей науки, за прямой толчокъ къ нашимъ работамъ.

Дмитрій Ивановичъ доставилъ намъ и еще нѣсколькимъ послѣдующимъ генераціямъ неисчерпаемое побужденіе экспериментальныхъ изслѣдованій, я же оставался его вѣрнымъ ученикомъ въ теченіе цѣлыхъ тридцати лѣтъ. Я сожалею, что русская химическая генерація послѣднихъ тридцати лѣтъ не успѣла дойти къ тому же познанію такъ вполне, какъ мы, поклонники великаго славянскаго генія здѣсь на западѣ. Я сохраню неизгладимую память своего дорогого учителя и друга до самаго конца моей жизни.

Примите выраженіе моей глубокой скорби.

Богуславъ Францевичъ Браунеръ.

Съ глубокой скорбію жалѣемъ потерю дорогого Дмитрія Ивановича. Примите наше искреннее соболѣзнованіе.

Богуславъ и Людмила Браунеръ.

Theilnahme lebhaft Ihrer und weltliche Trauer Verlust grosses Meister.

Professor Nasini

With greatest regret and sympathy from Professor Ferguson. The University Glasgow ¹⁾.

Liebe Frau Mendelejeff!

Mit tiefster Erschütterung habe ich aus der Zeitung von dem Dahinscheiden Ihres Mannes erfahren, der uns so lange in der Wissenschaft ein leuchtendes Vorbild war. Sie wissen, mir war er mehr und nichts betreibt mich tiefer als, dass ich durch die dringende Arbeit des Tages bei jetzt leider selbst nicht ganz fester Gesundheit, hier an Berlin gefesselt bin und nicht in Petersburg

¹⁾ Величайшее сожалѣніе и сочувствіе отъ профессора Фергюссона. Университетъ въ Глазго.

an Ihrer Seite sein kann. Meine Frau sendet Ihnen und den Ihrigen mit mir die herzlichsten, teilnehmenden Grüsse und wir sehnen uns sehr danach recht bald etwas von Ihnen zu hören.

Ihr Ihnen stets treu ergebener H. Erdmann.

Madame, c'est avec la plus vive douleur que je vous écris, pour vous exprimer notre profonde sympathie pour la perte, que vous avez soufferte. Ma femme et moi nous avons fait la connaissance de Monsieur votre mari en 1883, et nous retenons le plus agréable souvenir de sa bonté, de son esprit, et de toutes les qualités, qui l'ont rendu non seulement fameux, mais ce qui vaut encore plus, bien aimé par tout-le-monde. Il n'est pas possible de vous porter la consolation; nous ne pouvons que vous assurer, que nous aussi, étrangers dans un pays étranger, partageons avec vous la conscience d'une perte irréparable.

Monsieur Meldola, président actuel de notre Société Chimique, vous écrira pour vous assurer de la sympathie profonde, qui animait tous les chimistes anglais; moi, je veux vous témoigner notre sympathie personnelle.

Veillez agréer, Madame, l'assurance de mon hommage respectueux William Ramsay.

Hochverehrte Anna Iwanowna!

Soeben lese ich die Nachricht vom Hingange meines tief verehrten Dmitri Iwanowitsch, meines Gönners, ich darf vielleicht sagen meines Freundes, und da drängt es mich Ihnen zu versichern, dass ich dankbaren Herzens Zeit meines Lebens das Andenken an Ihren verstorbenen Herrn Gemahl hoch halten werde. Mit Ihnen und den Ihrigen trauere ich um Hingang dieses Geistes, des idealen Sternes meiner Jugend, auf dessen Errungenschaften wir weiter zu bauen suchen, hoffend dass auf die Fragen, welche er kühn aufwarf, uns durch Fleiss und Grübeln Antworten werden werden.

Möge Ihnen die Trost werden, dass, wenn Sie auch seinen Körper dem Verfall überlassen müssen, seine Grosstaten mit ihren Folgen uns alle überdauern. Ich betrachte sein Bild, welches er mir vorigen Sommer sandte, Thränen treten mir in die Augen, wiviele Erinnerungen werden wach, und ach ein guter, tief verehrter und heiss geliebter Mensch ist nicht mehr.

Ihr stets ergebener G. Tammann.

Сейчасъ узналъ о кончинѣ незабвеннаго мужа Вашего Дмитрія Ивановича. Не нахожу словъ, какъ Вамъ выразить мое сер-

дечное соболѣзнованіе. Россія потеряла въ немъ свою гордость, великаго ученаго и истиннаго патріота, вся промышленность своего лучшаго совѣтника, правительство замѣчательнаго сотрудника, а мы, его друзья и почитатели, вѣрнаго друга и прекраснѣйшаго человѣка. Да поможетъ Вамъ и семейству Вашему Господь Богъ перенести это тяжкое испытаніе. Графъ Витте.

Совѣтъ С.-Петербургскаго Университета въ собраніи 29 сего января единогласно постановилъ выразить Вамъ, глубокоуважаемая Анна Ивановна, свое глубокое соболѣзнованіе по поводу невознаградившей утраты для науки въ лицѣ покойнаго супруга Вашего, великаго ученаго Дмитрія Ивановича Менделѣева.

Ректоръ Университета Боргманъ.

Совѣтъ Московскаго Университета, глубоко опечаленный незамѣнимой утратой, понесенной міровой наукой въ лицѣ Дмитрія Ивановича Менделѣева, великаго русскаго ученаго, проситъ Васъ принять выраженіе его искренняго соболѣзнованія.

За Ректора Мензбиръ.

Университетъ Святаго Владиміра глубоко опечаленъ извѣстіемъ о смерти своего почетнаго члена, колосса русской науки, Дмитрія Ивановича Менделѣева. Химическому Обществу и вдовѣ покойнаго выражаетъ свое искреннее соболѣзнованіе.

Ректоръ Цытовичъ.

Императорскій Харьковскій Университетъ, потрясенный вѣстью о неожиданной кончинѣ своего почетнаго члена, славнаго въ лѣтописи міровой науки ученаго, Дмитрія Ивановича Менделѣева, шлетъ свои глубочайшія сочувствія и соболѣзнованія.

Багалъй.

Совѣтъ Императорскаго Варшавскаго Университета, раздѣляя всеобщую скорбь надъ свѣжей могилой геніальнаго ученаго Дмитрія Ивановича Менделѣева, имя котораго навсегда составитъ славу и гордость Россіи, горячо присоединяется къ чествованію незабвенной памяти его и выражаетъ мысль о своевременности открыть нынѣ же подписку на сооруженіе почившему въ Петербургѣ, мѣстѣ его славной дѣятельности, памятника.

Ректоръ Карскій.

Совѣтъ Новороссійскаго Университета выражаетъ Вамъ глубокую скорбь и соболѣзнованіе по поводу утраты, понесенной

Вами и русской наукой въ лицѣ гениальнаго ученаго, почетнаго члена Новороссійскаго Университета, Дмитрія Ивановича Менделѣва.

Ректоръ Занчевскій.

Совѣтъ Императорскаго Юрьевскаго Университета выражаетъ свое глубокое соболѣзнованіе по поводу неожиданной кончины своего почетнаго члена знаменитаго химика-философа Дмитрія Ивановича Менделѣва, въ лицѣ котораго наука понесла столь невозградимую утрату.

Ректоръ Пассекъ.

Совѣтъ Томскаго Университета выражаетъ глубокое соболѣзнованіе по поводу тяжелой, невознаградимой утраты, понесенной Вами и русской наукой въ лицѣ скончавшагося знаменитаго ученаго, почетнаго члена нашего Университета Дмитрія Ивановича.

За Ректора Поповъ.

Прошу передать Петербургскому Университету выраженіе глубокой скорби Гельсингфорскаго Университета и моей лично по поводу огромной утраты, понесенной русской наукой и химіей вслѣдствіе смерти достославнаго представителя ея Дмитрія Ивановича Менделѣва.

Ректоръ Іельтъ.

Физико-математическій факультетъ Московскаго Университета въ засѣданіи своемъ 24-го сего января постановилъ выразить Вамъ чувства глубочайшаго соболѣзнованія по случаю кончины супруга Вашего, великаго русскаго ученаго и мыслителя Дмитрія Ивановича Менделѣва.

Деканъ Андреевъ.

Физико-математическій факультетъ Варшавскаго Университета выражаетъ глубокую скорбь объ утратѣ, понесенной наукой и всей Россіей въ лицѣ покойнаго Дмитрія Ивановича.

Деканъ Зининъ.

Совѣтъ и учебный персоналъ Электротехническаго Института выражаетъ Вамъ глубокое соболѣзнованіе въ постигшемъ Васъ горѣ и скорбитъ о незамѣнимой утратѣ, которую понесъ весь ученый міръ и Россія въ лицѣ незабвеннаго Дмитрія Ивановича.

Директоръ профессоръ Войнаровскій.

Совѣтъ Института Гражданскихъ Инженеровъ выражаетъ свое глубокое сожалѣніе о безвременной кончинѣ незабвеннаго Дмитрія Ивановича, присоединяется къ скорби всей Россіи о смерти одного изъ лучшихъ сыновъ ея, высоко державшаго знамя науки, и выражаетъ искреннее сочувствіе къ Вашему горю.

Директоръ В. Косяковъ.

Только что скончавшійся великій ученый Д. И. Менделѣевъ является мѣриломъ той высоты, которой можетъ достигнуть русскій геній. Научная русская мысль въ лицѣ Менделѣева дала наибольшій размахъ, и народъ, способный не только рождать, но и оцѣнивать по достоинству такіе умы, можетъ быть спокоенъ за свое будущее.

Геніальныя научныя обобщенія Менделѣева имѣютъ міровое и общепризнанное значеніе, смерть его не только наше національное горе, это горе всего научнаго міра.

Женскій Медицинскій Институтъ, выражая Физико-Химическому Обществу свое глубокое сочувствіе по поводу понесенной имъ невозградимой потери, проситъ Общество имѣть въ виду его желаніе принять участіе въ увѣковѣченіи памяти Д. И. Менделѣева; въ то же время Институтъ обращается къ Обществу съ просьбой выразить его сочувствіе семьѣ почившаго.

Директоръ Института ординарный профессоръ С. Салазкинъ.

Примите отъ Женскаго Педагогическаго Института живѣйшее выраженіе глубокой скорби объ утратѣ, вмѣстѣ съ Вами понесенной Россіей и всѣмъ культурнымъ міромъ въ лицѣ усопшаго Дмитрія Ивановича, геніемъ котораго была славна и вся Русь.

Отъ лица преподавателей Института директоръ Платоновъ.

Совѣтъ Общества содѣйствія женскому сельскохозяйственному образованію выражаетъ глубокое соболѣзнованіе въ тяжелой утратѣ, постигшей Вашу семью и весь просвѣщенный міръ. Учредители же Общества навсегда сохраняютъ благодарное воспоминаніе о сочувствіи, проявленномъ великимъ ученымъ, нынѣ почившемъ, дѣлу женскаго сельскохозяйственнаго образованія на пользу русской землѣ, интересъ и любовь къ которой переданъ покойнымъ и дочери своей — слушательницѣ нашихъ Стебутовскихъ курсовъ. Предсѣдательница Совѣта Долгова.

Совѣтъ Московскаго Сельскохозяйственнаго Института выражаетъ глубокое сожалѣніе о кончинѣ Дмитрія Ивановича Менделѣева, научные труды котораго пріобрѣли ему всемірную извѣстность и сохраняютъ навсегда его имя въ наукѣ.

Директоръ Шимковъ.

Учебный Комитетъ Харьковскаго Технологическаго Института проситъ принять выраженіе своего глубочайшаго соболѣзно-

ванія въ тяжкой утратѣ, понесенной русской наукою и всею Россіею въ лицѣ Дмитрія Ивановича Менделѣева.

Директоръ Мухачевъ.

Пораженный неожиданнымъ извѣстіемъ о кончинѣ своего почетнаго члена Дмитрія Ивановича Менделѣева, Совѣтъ Томскаго Технологическаго Института выражаетъ свою глубокую скорбь о незамѣнимой для русской науки утратѣ и шлетъ семьѣ горячее соболѣзнованіе. За Директора Михайленко.

Совѣтъ Ново-Александрійскаго Института выражаетъ Физико-Химическому Обществу свою глубокую скорбь объ утратѣ незабвеннаго учредителя Общества, почетнаго члена Института Дмитрія Ивановича Менделѣева.

Прѣдсѣдатель Совѣта Саноцкій.

Русскую науку постигла тяжелая, неизгладимая утрата въ лицѣ сошедшаго въ могилу почетнаго прѣдсѣдателя Химическаго Отдѣленія Дмитрія Ивановича Менделѣева. Учебный Комитетъ Императорскаго Техническаго Училища, почетнымъ членомъ котораго былъ покойный, выражаетъ по этому поводу Отдѣленію Химіи чувства глубочайшей скорби и готовность присоединиться ко всякому начинанію Отдѣленія, имѣющему въ виду почтить добрую память и незабвенную дѣятельность нашего геніальнаго ученаго. Директоръ Гавриленко.

Учебный Комитетъ Императорскаго Техническаго Училища, почетнымъ членомъ котораго состоялъ Вашъ незабвенный супругъ, выражаетъ Вамъ глубокое соболѣзнованіе въ неизмѣримомъ Вашемъ горѣ, которое есть вмѣстѣ съ тѣмъ горе всей мыслящей Россіи, всего цивилизованнаго міра, утратившаго въ лицѣ Дмитрія Ивановича Менделѣева великаго ученаго и мыслителя.

Директоръ Гавриленко.

Совѣтъ высшихъ женскихъ курсовъ въ Москвѣ раздѣляетъ глубокую скорбь всего цивилизованнаго міра по поводу кончины геніальнаго творца періодической системы элементовъ Дмитрія Ивановича Менделѣева.

Директоръ Чаплыгинъ.

Совѣтъ Кіевскаго Политехническаго Института выражаетъ Русскому Химическому Обществу чувства искренней скорби по поводу тяжелой и незамѣнимой утраты, понесенной русской наукой въ лицѣ Дмитрія Ивановича Менделѣева.

Директоръ Тимофеевъ.

Учебный Комитетъ Харьковскаго Технологическаго Института просить принять выраженіе своего глубочайшаго соболѣзнованія въ тяжелой утратѣ, понесенной русской наукой и всею Россіей въ лицѣ Дмитрія Ивановича Менделѣева.

Директоръ Мухачевъ.

Получивъ печальную вѣсть о кончинѣ знаменитаго ученаго Дмитрія Ивановича Менделѣева, служащіе Ново-Александрійскаго Института, среди которыхъ много учениковъ почившаго, шлютъ Физико-Химическому Обществу свое соболѣзнованіе въ незамѣнимой утратѣ.

Директоръ Саноцкій.

Совѣтъ Варшавскаго Ветеринарнаго Института постановилъ выразить глубокое соболѣзнованіе по случаю кончины великаго русскаго ученаго Д. И. Менделѣева.

Педагогическій Совѣтъ и воспитанники С.-Петербургской шестой гимназіи, собравшись на паннихиду по незабвенномъ Дмитріи Ивановичѣ, просятъ Васъ принять ихъ искреннее и глубокое соболѣзнованіе по поводу постигшей Васъ и науку незамѣнимой утраты.

Директоръ Зоргенфрей.

Попечительный Совѣтъ и педагогическій комитетъ Харьковскаго коммерческаго училища Императора Александра III къ голосу Россіи и ученаго міра присоединяютъ и свое выраженіе глубокаго соболѣзнованія по поводу невознаградимой утраты, понесенной наукой и родиной въ лицѣ Дмитрія Ивановича Менделѣева. Въ курсѣ наукъ коммерческаго училища идеи и труды великаго химика всегда вдохновляли юныхъ учениковъ и будили чувства національной гордости.

Предсѣдатель попечительнаго совѣта Велитченко.

Предсѣдатель педагогическаго комитета Дубяга.

Ученики коммерческаго училища Миронова въ Ригѣ просятъ Васъ, глубокоуважаемая Анна Ивановна, принять выраженіе сердечнаго участія въ постигшей Васъ утратѣ и глубокой печали по случаю кончины незабвеннаго Дмитрія Ивановича, великаго учителя многихъ поколѣній русскаго юношества.

Педагогическій совѣтъ Сердобскаго реальнаго училища выражаетъ сердечное сочувствіе постигшему Васъ горю и, глубоко скорбя объ утратѣ великаго дѣятеля науки и незабвеннаго учителя, всю долготѣнную жизнь трудившагося во благо горячо лю-

бимой имъ родины на разныхъ поприщахъ своей обширнѣйшей дѣятельности, выражаетъ увѣренность, что свѣтлый образъ маститаго мужа науки послужитъ путеводною звѣздой молодому поколѣнію.

Директоръ Александровъ.

Педагогическій персоналъ Ростовскаго средняго технического училища, раздѣляя скорбь всей Россіи о потерѣ Дмитрія Ивановича Менделѣева, какъ великаго ученаго, выражаетъ искреннее сочувствіе Вашему горю.

Директоръ Нечкинъ.

Московское Общество испытателей природы выражаетъ учрежденію глубокую скорбь объ утратѣ великаго химика и физика, своего почетнаго члена Дмитрія Ивановича Менделѣева. Просимъ передать наши соболѣзнованія семьѣ покойнаго.

Президентъ Умовъ.

Общество любителей Естествознанія, Антропологии и Этнографіи выражаетъ свою глубокую скорбь о кончинѣ великаго русскаго ученаго, основателя, почетнаго члена и многолѣтняго предсѣдателя Физико-Химическаго Общества и почетнаго члена нашего Общества Дмитрія Ивановича Менделѣева.

Президентъ Анучинъ, Вице-Президентъ Жуковскій, Члены Совѣта: Умовъ, Зелинскій, Цераскій, Соколовъ, Каблуковъ, Сабанѣевъ, Кожевниковъ, Лейстъ. Секретарь Богдановъ.

Химическое Отдѣленіе Общества любителей Естествознанія выражаетъ глубокое соболѣзнованіе по поводу кончины знаменитаго русскаго ученаго Дмитрія Ивановича Менделѣева.

Предсѣдатель Сабанѣевъ.

Кіевское Общество Естествоиспытателей скорбитъ о смерти своего почетнаго члена Дмитрія Ивановича Менделѣева и проситъ передать искреннее соболѣзнованіе вдовѣ покойнаго и Химическому Обществу.

Предсѣдатель Армашевскій.

Общество Физико-Химическихъ Наукъ при Харьковскомъ Университетѣ съ глубокою печалью собралось сегодня почтить память великаго ученаго, славу и гордость русскихъ химиковъ. Менделѣева ужъ нѣтъ, но имя творца періодической системы элементовъ въ лѣтописяхъ науки останется бессмертнымъ, какъ вѣчны и незыблемы законы природы, геніальнымъ прорицателемъ которыхъ былъ онъ.

Предсѣдатель проф. Осиповъ.

Правленіе Харьковской общественной бібліотеки, глубоко скорбя о тяжелой утратѣ, понесенной русской наукой въ лицѣ скончавшагося Дмитрія Ивановича, проситъ Васъ принять выраженіе самаго искренняго сочувствія и соболѣзнованія.

Предсѣдатель правленія Абрамовъ.

Юрьевское Общество Естествоиспытателей, потрясенное неожиданной кончиной почетнаго члена своего Дмитрія Ивановича, шлетъ Вамъ искреннее соболѣзнованіе въ тяжелой утратѣ, одинаково невознаградивой какъ лично для Васъ, такъ и для всей науки.

Президентъ Общества профессоръ Кузнецовъ.

Варшавское Общество Естествоиспытателей, пораженное извѣстіемъ о незамѣнимой потерѣ, понесенной наукой въ лицѣ Дмитрія Ивановича, проситъ Васъ принять выраженія искренняго соболѣзнованія и глубокой скорби, вызванной кончиной великаго русскаго химика.

Предсѣдатель Бѣляевъ.

Новороссійское Общество Естествоиспытателей, потерявъ въ лицѣ Дмитрія Ивановича своего почетнаго члена, выражаетъ глубокое соболѣзнованіе семьѣ покойнаго и вмѣстѣ со всѣмъ ученымъ міромъ скорбитъ по поводу тяжелой потери знаменитаго химика, творца періодической системы элементовъ.

Президентъ Бучинскій.

Бакинскій Техническій Комитетъ чествовалъ на дняхъ память Дмитрія Ивановича и поручилъ мнѣ выразить свою скорбь Вамъ по поводу понесенной Вами и всей Россіей утраты въ лицѣ супруга Вашего Дмитрія Ивановича Менделѣева, великаго русскаго ученаго.

Квитка.

Русское Общество Охраненія Народнаго Здравія приноситъ Вамъ, глубокоуважаемая Анна Ивановна, и Вашей семьѣ сердечныя соболѣзнованія въ тяжелой, незамѣнимой утратѣ Дмитрія Ивановича. Безсмертные ученые труды Менделѣева признаны всѣмъ міромъ, его заслуги передъ родиной будутъ свято чтимы изъ рода въ родъ, имя Менделѣева всегда будетъ живо. Общество Охраненія Народнаго Здравія имѣло счастье считать Дмитрія Ивановича своимъ почетнымъ членомъ и всегда будетъ съ горячей любовью вспоминать его драгоцѣнные труды на пользу нашего Общества.

Предсѣдатель Общества академикъ Данилевскій.

Секретарь Общества Штюмеръ.

Общество врачей Ростова и Нахичевани въ засѣданіи 25 января постановило выразить Вамъ чувства глубокаго соболѣзнованія по случаю смерти Дмитрія Ивановича Менделѣева.

Предсѣдатель Маршинскій. Секретарь Калмыковъ.

Узнавъ о кончинѣ Вашего мужа, Курское Ветеринарное Общество выражаетъ Вамъ свое соболѣзнованіе и не можетъ не отмѣтить, что съ кончиной Вашего незабвеннаго супруга Россія потеряла великаго ученаго, а мы, его почитатели, лучшаго учителя. Да поможетъ Богъ Вамъ и Вашему семейству пережить тяжелое испытаніе. Предсѣдатель Общества Борисовъ.

Скорбная вѣсть о кончинѣ великаго ученаго и мыслителя всюду вызвала живѣйшее сочувствіе и воочію показала, какъ громадны его заслуги передъ наукой и родиной. Городъ Петербургъ особенно живо чувствуетъ утрату незабвеннаго профессора, составлявшаго славу и гордость мѣстныхъ высшихъ учебныхъ заведеній и ученыхъ обществъ.

С.-Петербургская Городская Дума, какъ представительница столичнаго населенія, въ засѣданіи 24 января, почтивъ память великаго ученаго общимъ вставаніемъ, единогласно поручила мнѣ выразить семьѣ покойнаго соболѣзнованіе.

Принося выраженіе глубочайшаго соболѣзнованія отъ имени С.-Петербургскаго Городскаго Общественнаго Управленія, я вмѣстѣ съ тѣмъ, прошу Васъ, Милостивая Государыня, принять лично отъ меня увѣреніе въ моемъ скорбномъ сочувствіи постигшему Васъ горю и искреннее пожеланіе найти себѣ утѣшеніе во всеобщемъ преклоненіи передъ памятью Вашего мужа. Н. Рѣзцовъ.

Тульская Городская Дума, раздѣляя Ваше горе, скорбитъ объ утратѣ великаго соотечественника, всю жизнь и душу отдавшаго на служеніе для славы родной страны.

Городской голова Любомудровъ.

Общее Собраніе членовъ Общества содѣйствія учащимся въ С.П.Б. Сибирякамъ, въ засѣданіи своемъ 28 января 1907 г., глубоко скорбя о незамѣнимой утратѣ, постигшей Васъ и Россію, единогласно постановило образовать при помянутомъ Обществѣ стипендію имени Дмитрія Ивановича Менделѣева, великаго сына его далекой родины.

Съ чувствомъ глубокой благодарности Общество всегда будетъ помнить, съ какою готовностью Дмитрій Ивановичъ нѣкогда

откликнулся на его нужды, прочтя въ пользу тогда еще только что начинавшаго жить молодого учрежденія одну изъ прекрасныхъ своихъ лекцій.

Для образованія капитала имени знаменитаго Вашего мужа Общее Собраніе поручило Распорядительному Комитету организовать платную лекцію, посвященную воспоминаніямъ о Дмитріи Ивановичѣ и его значеніи въ наукѣ.

Исполняя порученіе Общаго Собранія, имѣю честь сообщить Вамъ о вышеизложенныхъ его постановленіяхъ и выразить глубокое соболѣзнованіе по поводу постигшей Васъ незамѣнимой утраты.

Примите увѣреніе въ глубокомъ уваженіи и совершенной преданности. Владиміръ Сукачевъ.

Далекій Минусинскій Городской Мартьяновскій Музей раздѣляетъ вмѣстѣ съ Вами, всѣмъ ученымъ міромъ, Россіей и нашей ближайшей, общей съ покойнымъ родиной Сибирью чувство глубокой грусти и осиротѣлости.

По порученію завѣдующій Минусинскимъ Музеемъ Яриловъ.

Русское Собраніе проситъ Васъ принять выраженіе самаго искренняго соболѣзнованія въ постигшемъ Васъ горѣ. Вѣчная память всемірному ученому и великому учителю русскихъ людей, всю жизнь неизмѣнно совмѣщавшему служеніе наукѣ съ горячею любовью къ родинѣ и вѣрой въ ея великое будущее.

Предсѣдатель Князь Шаховской.

Руководители и работающіе въ Лабораторіи неорганической химіи Московскаго Университета, глубоко потрясенные невознаградимой утратой геніальнаго химика земли русской, шлютъ Обществу свое соболѣзнованіе въ утратѣ почетнаго предсѣдателя.

Сабанѣевъ.

Органическая и аналитическая лабораторія Московскаго Университета шлетъ отъ лица преподавателей и работающихъ въ ней студентовъ Физико-Химическому Обществу выраженіе своей глубокой скорби по поводу невознаградимой утраты, понесенной всѣми нами въ лицѣ великаго химика-мыслителя Дмитрія Ивановича Менделѣева.

Зелинскій.

Лабораторія органической и общей химіи Императорскаго Московскаго Техническаго Училища выражаетъ искреннее соболѣзнованіе по поводу невознаградимой утраты, понесенной Обще-

ствомъ и всей Россіей въ лицѣ геніальнаго ученаго и великаго мыслителя Дмитрія Ивановича Менделѣева.

Профессоръ Чугаевъ.

Химики Московскаго Сельскохозяйственнаго Института глубоко скорбятъ по незамѣнимой утратѣ, понесенной наукой въ лицѣ Дмитрія Ивановича Менделѣева.

Демьяновъ, Каблуковъ, Виноградовъ, Волконскій, Тулайковъ, Чичибабинъ, Прянишниковъ, Генерозовъ.

Химики Кіевскаго Политехническаго Института, удрученные вѣстью о кончинѣ великаго и незабвеннаго учителя всѣхъ русскихъ химиковъ, присоединяются къ скорби Химическаго Общества и выражаютъ ему чувства своего глубокаго соболѣзнованія.

Профессора, лаборанты и студенты химическаго отдѣленія.

Химическому Обществу и вдовѣ покойнаго глубоко сочувствуемъ въ тяжелой невознаградимой утратѣ великаго ученаго и нашего общаго учителя Дмитрія Ивановича. Онъ былъ и вѣчно будетъ гордостью русскихъ химиковъ.

Химики органики Кіевскаго Университета: Реформатскій, Яворскій, Агафоновъ, Шишковскій, Ржеплинскій, Валяльщиковъ, Цельтнеръ, Гальперинъ, Ждановичъ, Левитскій, Либерзонъ, Никольскій, Волковъ, Добрыня, Бронштейнъ, Мазуревичъ, Райхштейнъ, Синявинъ, Александровъ, Мартюхинъ, Танскій, Вирскій.

Глубоко скорбимъ о кончинѣ незабвеннаго великаго ученаго и наставника Дмитрія Ивановича.

Барзиловскій, Реформатскій, Егоровъ, Плотниковъ, Лоначевскій, Рейтлингеръ, Григоровичъ, Кочубей, Молчановскій, Перье, Дайнъ, Яворскій, Агафоновъ.

Сердечно скорбимъ по поводу Вашей тяжелой семейной утраты, не менѣе горестной и для семьи русскихъ химиковъ, лишившихся въ лицѣ незабвеннаго Дмитрія Ивановича Менделѣева великаго ученаго и выдающагося общественнаго дѣятеля.

Зайцевъ, Флавицкій, Сорокинъ, Кузнецовъ, Богородскій, Добросердовъ, Зайцевъ, Герасимовъ, Луньякъ, Казанскій, Щербаковъ, Остряковъ, Шуерсковъ, Панормовъ, Вормсъ, Максимовичъ, Догель.

Семья казанскихъ химиковъ выражаетъ Химическому Обществу глубокое горе по поводу кончины почетнаго Президента Общества Дмитрія Ивановича Менделѣева и проситъ возложить вѣнокъ отъ имени химиковъ Казанскаго Университета на гробъ покойнаго.

Глубоко поражены печальной вѣстью о кончинѣ геніальнаго химика, великаго мыслителя Дмитрія Ивановича. Умеръ учитель, но живы его завѣты.

Юрьевскіе химики: Богоявленскій, Бородовскій, Култашевъ, Ландезенъ, Хольманъ, Сахаровъ.

Просимъ присоединить нашу скорбь къ общей скорби всей мыслящей Россіи по случаю утраты ею въ лицѣ скончавшагося Дмитрія Ивановича гордости и славы науки и одного изъ лучшихъ и вѣрныхъ сыновъ нашей великой родины.

Кондаковъ, Шиндельмейзеръ, Скворцовъ.

Ново-Александрійскіе химики, пораженные вѣстью о кончинѣ Дмитрія Ивановича Менделѣева, неутѣшно скорбятъ о закатѣ блестящаго свѣтила русской науки.

Арбузовъ, Ветцеръ, Колоколовъ, Пищимука, Семеновъ.

Варшавскій кружокъ преподавателей физики и математики, почтивъ въ своемъ засѣданіи память русскихъ свѣтилъ науки Менделѣева, Меншуткина и Коновалова, выражаетъ Обществу соболѣзнованіе по случаю понесенной имъ невознаградимой потери.

Предсѣдатель кружка Троцевичъ.

Одесскіе химики, глубоко пораженные неожиданнымъ извѣстіемъ о кончинѣ Дмитрія Ивановича, знаменитаго автора періодическаго закона и воспитателя школы русскихъ химиковъ, присоединяютъ свою скорбь къ общей печали, постигшей русскую науку.

Меликовъ.

Участвуя въ глубокой скорби, постигшей Васъ и ученый міръ по поводу кончины великаго химика-мыслителя Дмитрія Ивановича Менделѣева, и преклоняясь передъ геніемъ усопшаго химика, преподаватели Рижскаго Политехническаго Института шлютъ Вамъ, глубокоуважаемая Анна Ивановна, выраженіе искренняго соболѣзнованія.

Бишофъ, Блахеръ, Брицкій, Вальденъ, Виттрихъ, Волоктинъ, Глазенапъ, Куге, Завадскій, Луцъ, Предитъ, Телетовъ, Трей, Фрелихъ, Шиманскій, Штейнбахъ, Центнершверъ.

Глубоко пораженные незамѣнимой для науки утратою нашего величайшаго ученаго и учителя, присоединяемъ нашу скорбь къ скорби всей Россіи. Семьѣ просимъ передать искреннее соболѣзнованіе.

Химики Томскаго Технологическаго Института: Михайленко, Соболевскій, Рогожниковъ, Филатовъ, Калишевъ, Турбаба, Джонсъ,

Любарскій, Бѣлышевъ, Гринаковскій, Шутковъ, Рыбалкинъ, Мушинскій, Ворожковъ.

Младшіе преподаватели Казанскаго Ветеринарнаго Института просятъ Васъ принять выраженіе глубокаго сожалѣнія по поводу кончины Вашего супруга великаго Менделѣева.

Барнаульская Химическая Лабораторія алтайскаго округа Кабинета Его Величества проситъ Васъ принять выраженіе самаго искренняго сожалѣнія къ постигшей Россію утратѣ.

Инженеръ Мамонтовъ, Давыдовичъ, Нащинскій, Черныхъ.

Великую и незамѣнимую утрату потерпѣли и наука и наша родина въ лицѣ незабвеннаго Дмитрія Ивановича Менделѣева. Онъ видѣлъ и говорилъ, и писалъ, что приближается конецъ его жизни и все же ожидавшаяся потеря его, несмотря на переживаемыя тяжкія условія современной жизни, вызываетъ гнетущее чувство острой боли и невозвратной потери безцѣннаго; всей душой раздѣляемъ скорбь членовъ нашего Общества и нашего народа.

Сиволобовъ, Семеновскій, Стурцель, Клименовъ, Вихертъ, Каришневъ, протоіерей Рудлевскій, Цильке, Чистяковъ, Штиллеръ, Кувшиновъ, Ефимовъ, Шмидебергъ, Шестаковъ, Булгаковъ, Соболевъ, Пиринскій.

Вѣсть о кончинѣ заслуженнаго профессора Петербургскаго Университета, Доктора Химіи, почетнаго предсѣдателя Отдѣленія Химіи и Совѣта Русскаго Физико-Химическаго Общества Дмитрія Ивановича Менделѣева глубоко опечалила членовъ отдѣла химическихъ производствъ и металлургіи Иваново-Вознесенскаго Отдѣленія Императорскаго Русскаго Техническаго Общества. Отъ имени членовъ отдѣла просимъ принять искреннее сожалѣніе о невознаградимой, утратѣ, понесенной нашей родиной въ лицѣ скончавшагося Дмитрія Ивановича, этого великаго русскаго химика, слава ученыхъ трудовъ котораго распространена далеко за предѣлы нашего отечества, и передать сердечное соболѣзнованіе семьѣ покойнаго.

Предсѣдатель отдѣла Ив. Волковъ, секретарь Николай Мыльниковъ.

Первый Всероссійскій съѣздъ помощниковъ врачей скорбитъ объ утратѣ великаго ученаго земли русской, творца періодической системы химическихъ элементовъ Дмитрія Ивановича Менделѣева.

Съ глубочайшей горестью и печалью узнали о незамѣнимой потерѣ знаменитѣйшаго русскаго всемірнаго учителя, дорогого отца и начальника; искренно жалѣемъ, что не можемъ присутствовать на похоронахъ.

Блумбахъ, Смирновъ, Младенцевъ, Кваренбергъ, Маркъ, Васильевъ.

Потрясенный извѣстіемъ прошу земно поклониться праху дорогого, сердечнаго начальника. Мараховскій.

Повѣрители Варшавской повѣрочной палатки торговыхъ мѣръ и вѣсовъ, раздѣляя общую скорбь объ утратѣ великаго ученаго Дмитрія Ивановича Менделѣева, выражаютъ свое искреннее сочувствіе Обществу, утратившему геніальнаго сотрудника. Зининъ.

Служащіе Московской повѣрочной палатки, глубоко опечаленные кончиной незабвеннаго начальника, шлютъ Вамъ сердечныя соболѣзнованія въ постигшемъ Васъ и Вашу семью тяжкомъ горѣ.

Нижегородская повѣрочная палатка скорбитъ вмѣстѣ съ Вами и всей Россіей объ утратѣ незабвеннаго Дмитрія Ивановича.

Завѣдующій Нижегородской повѣрочной палаткой Лебедевъ.

Узнавъ о кончинѣ профессора Дмитрія Ивановича Менделѣева, служащіе повѣрочной палатки горячо молились на паннихидѣ, скорбя объ утратѣ дорогого начальника и великаго міроваго ученаго. Завѣдующій палаткой Апянасъ.

Служащіе Кіевской повѣрочной палатки выражаютъ Вамъ глубокое соболѣзнованіе въ постигшемъ Васъ горѣ—утратѣ незабвеннаго Дмитрія Ивановича.

Семеновъ, Лудвисъ, Прѣснухинъ, Иванова, Бѣлова, Козачанскій, Левицкая.

Служащіе Одесской повѣрочной палатки, удрученные общимъ горемъ—смертью уважаемаго и любимаго начальника, выражаютъ Вамъ свое сочувствіе.

Завѣдующій палаткой Доливо-Добровольскій.

Просимъ принять выраженіе искренняго соболѣзнованія въ постигшемъ Васъ тяжкомъ горѣ.

Служащіе Рижской повѣрочной палатки.

Служащіе Тульской палатки позволяютъ высказать Вамъ глубокое соболѣзнованіе о потерѣ незабвеннаго Дмитрія Ивановича.
Завѣдующій Елисѣенко.

Отслуживъ панихиду, служащіе десятой палатки выражаютъ глубокое сожалѣніе о незамѣнимой утратѣ.

Петровъ, Новоселовъ, Наумовъ, Зайцевъ, Самойловъ.

Выражаемъ свое соболѣзнованіе по поводу понесенной утраты въ лицѣ покойнаго Дмитрія Ивановича.

Маштакова, Власовъ, Бѣляевъ.

Тифлисская повѣрочная палатка искренно скорбитъ о потерѣ великаго ученаго, справедливаго и отзывчиваго начальника Менделѣева.
Завѣдующій Рѣзвяковъ.

Служащіе Екатеринбургской повѣрочной палатки, узнавъ о кончинѣ дорогого профессора и уважаемаго начальника Дмитрія Ивановича Менделѣева, раздѣляютъ со всѣми, кому дороги интересы науки, скорбь по поводу утраты одного изъ великихъ людей Россіи.

Выражаемъ глубокую скорбь по случаю кончины уважаемаго начальника Дмитрія Ивановича Менделѣева.

Завѣдующій палаткой Соколовъ.

Уфимская повѣрочная палатка, представители учреждений и бывшіе ученики незабвеннаго Дмитрія Ивановича, помолившись за упокой души, выражаютъ свое сердечное соболѣзнованіе Вамъ въ постигшей Васъ тяжелой утратѣ.

Раздѣляя Ваше горе, выражаемъ Вамъ наше искреннее соболѣзнованіе въ постигшей Васъ утратѣ незабвеннаго Дмитрія Ивановича.
Бюро Тобольскаго Землячества.

Студенты Химической Лабораторіи Чешскаго Университета, отдѣленія профессора Браунера, выражаютъ Химическому Обществу и своимъ коллегамъ глубокую скорбь по поводу смерти перваго славянскаго химика, профессора Менделѣева.

Студенты - химики Харьковскаго Технологическаго Института опечалены тяжелой утратой, понесенной наукой и страной въ лицѣ Дмитрія Ивановича Менделѣева. Да послужить намъ утѣшеніемъ твердая вѣра въ то, что пройдетъ безвременье и на горизонтѣ обновленной русской жизни появятся новые таланты творческой жизни.

Слушатели миннаго офицерскаго класса, проникнутые глубокимъ уваженіемъ къ Дмитрію Ивановичу, почтивъ память встаніемъ во время сегодняшней лекціи, просятъ выразить Вамъ свое сочувствіе въ постигшей Васъ и всю Россію тяжелой утратѣ. Мы присоединяемся къ этому сочувствію.

Колотовъ, Остропятовъ.

Присоединяемся къ скорби по всемірной утратѣ Дмитрія Ивановича.

Морскіе Артиллеристы Владивостока.

Agréez, Madame, mes profondes condoléances à cause de votre perte irreparable, que deplore avec vous la science et la Russie.

Professeur Nicolas Bunge.

Проникнутый чувствомъ глубокаго сожалѣнія объ утратѣ Дмитрія Ивановича, нашего знаменитаго ученаго, прошу принять выраженіе чувствъ моего искренняго соболѣзнованія въ вашемъ тяжеломъ горѣ.

Профессоръ Клименко.

Какъ давній членъ Русскаго Физико-Химическаго Общества, позволяю себѣ выразить глубокую печаль по поводу кончины основателей Общества и руководителей химической науки въ Россіи профессоровъ Дмитрія Ивановича Менделѣева и Николая Александровича Меншуткина.

Лидовъ.

Прошу передать Обществу глубочайшее соболѣзнованіе по случаю кончины его знаменитаго почетнаго предсѣдателя и члена; на чествованіе его незабвенной памяти изданіемъ или инымъ путемъ жертвую вмѣсто вѣнка сто рублей.

Селивановъ.

Редакція „Физическаго Обозрѣнія“, преисполненная скорби по случаю смерти славнаго русскаго естествоиспытателя Дмитрія Ивановича Менделѣева, выражаетъ свое глубокое соболѣзнованіе Главной Палатѣ и семьѣ усопшаго.

Профессоръ Де-Метцъ.

Глубокое сожалѣніе о кончинѣ великаго химика, одного изъ геніальнѣйшихъ ученыхъ міра, дышавшаго умомъ и энергіей, составляющаго гордость Россіи, безсмертнаго въ наукѣ Менделѣева.

Тихонравовъ.

Выразите семьѣ великаго покойника мое сочувствіе въ постигшемъ ее горѣ, мое сожалѣніе о потерѣ науки; сообщите срокъ похоронъ.

Богускій.

Великому Вашему горю по случаю кончины безсмертнаго Дмитрія Ивановича сочувствуетъ весь ученый міръ, все мыслящее человѣчество. Да утѣшитъ васъ Богъ.

Редакторъ Фармацевта Альтгаузенъ.

Съ глубокимъ душевнымъ прискорбіемъ узналъ о кончинѣ столь дорогого моему сердцу моего учителя, покровителя и благодѣтеля незабвеннаго Дмитрія Ивановича. Выражаю Вамъ мое искреннее соболѣзнованіе въ постигшемъ Васъ тяжеломъ горѣ и невыразимо тяжелой утратѣ.

Бывшій лаборантъ покойнаго Г. А. Шмидтъ.

Вѣчная память и земной поклонъ великому учителю.

Глубокоуважаемая Анна Ивановна!

Кончина нашего великаго ученаго Дмитрія Ивановича, общаго учителя всѣхъ русскихъ естествоиспытателей, глубоко опечалила Педагогическій Совѣтъ Стебутовскихъ Женскихъ Сельскохозяѣственныхъ Курсовъ. Собравшись сегодня въ первый разъ послѣ смерти Дмитрія Ивановича, Совѣтъ выражаетъ Вамъ свое глубокое, сердечное соболѣзнованіе въ сознаніи невозвратимой, тяжелой потери; при этомъ мы, члены Педагогическаго Совѣта, не можемъ не упомянуть, что Дмитрій Ивановичъ сочувственно отнесся къ основанію Женскаго Сельскохозяѣственнаго Института, взамѣнъ котораго учреждены наши курсы, и что покойный нравственно поддержалъ насъ, посоветовавъ Вашей дочери, Маріи Дмитриевнѣ, по окончаніи гимназіи продолжать образованіе на Стебутовскихъ курсахъ.

А. Ячевскій, Г. Марковъ, А. Байдарцева, Н. Прохоровъ, Гордзялковскій, В. Рыковъ, Е. Лискуновъ, Н. Недокучаевъ, В. Сперанскій, Долговъ, І. Бедельянъ, П. Кашинскій, Ю. Кригеръ, В. Пашкевичъ, А. Скориковъ, М. Римскій-Корсаковъ, Д. Ленинъ, А. Ферингеръ, С. Созоновъ, А. Юницкій, К. Дебу.

Кромѣ того былъ полученъ рядъ телеграммъ и писемъ отъ слѣдующихъ лицъ: проф. Кремлева, А. Б. Меншуткиной, Авдакова, Капустиныхъ (Казань), Капустиныхъ (Томскъ), Епископа Сергія (Ковно), А. Реформатскаго, Пильчикова (Харьковъ), Г. Ггарина (Москва), Г. Л. Зеленова (Тифлисъ), Л. Н. Шишкова (Данковъ), Платовыхъ (СПБ.), Д. И. Смирнова (Харбинъ), Селиванова (Одесса), Ланенко (Кіевъ), Богородскаго (Казань), Рѣзвяковыхъ (Тифлисъ), Евгенія Андреева (СПБ.), Тагіева (Баку),

Ю. и М. Озаровскихъ (СПБ.), Савина, члена Совѣта Торговли, д-ра Орлова (Клинъ), семьи Боткиныхъ (Генуя), Надежды Соцъ (Москва), художника Остроухова (Москва), Богинскихъ, Миронова, Мальмбергъ (СПБ.), Натальи и Дмитрія Истоминыхъ (Клинъ), Ив. Оссовецкаго (Москва), Кулябко-Сухова (Томскъ), С. Ковалевскаго (Екатеринославъ), Самарина (Ницца), художника Лушниковъ (Кяхта), Ушкова (Москва), Полторацкой (Курскъ), Федорова, Базилевскаго, Брынкиной, Протопоповой, Пономарева (Ницца), и друг.

Какъ видно изъ французскихъ газетъ, по полученіи извѣстія о смерти Дмитрія Ивановича Менделѣева въ Парижской академіи наукъ академикомъ М. Бертло былъ сдѣланъ краткій докладъ о научной дѣятельности покойнаго.

Въ самый день погребенія Д. И. Менделѣева, 23 января, въ церкви Технологическаго Института, когда еще не кончилась заупокойная обѣдня и отпѣваніе, быстро разнеслась между присутствующими вѣсть о новой и неожиданной тяжелой утратѣ „сегодня въ ночь скончался **Николай Александровичъ Меншуткинъ**“.

Снова полетѣли печальныя телеграммы по университетскимъ городамъ, вездѣ производя тяжелое, гнетущее впечатлѣніе, которое такъ вѣрно отразилось въ отвѣтной телеграммѣ юрьевскихъ химиковъ Физико-Химическому Обществу:

„Еще новая могила, еще новая потеря! Не находимъ словъ выразить наше глубокое горе по Николаѣ Александровичѣ Меншуткинѣ. Юрьевскіе химики: Богоявленскій, Бородовскій, Култашевъ, Ландезенъ, Хольманъ, Сахаровъ“.

О послѣднихъ дняхъ жизни, болѣзни и смерти Николая Александровича сынъ его Борисъ Николаевичъ сказалъ слѣдующее:

„Николай Александровичъ Меншуткинъ давно уже страдалъ отъ камней въ почкахъ; но за послѣдніе два года болѣзнь эта почти совершенно не давала себя знать.“

Въ ночь на 30 декабря прошлаго года отецъ почувствовалъ острые боли въ области почекъ и 30-го же утромъ изъ деревни, гдѣ мы тогда были, перебрался въ городъ. Докторъ Политехническаго Института и приглашенные спеціалисты констатировали присутствіе камня въ мочеточникѣ, но заявили, что никакой непосредственной опасности нѣтъ, и что черезъ нѣсколько дней

можно будетъ покинуть постель. Дѣйствительно вскорѣ боли прекратились и болѣе не возобновлялись, а температура стала нормальной.

Истощеніе организма, вызванное движеніемъ камня, было однако настолько значительно, что поправленіе шло крайне медленно; отецъ очень ослабъ и въ теченіе нѣсколькихъ дней, едва могъ самъ поворачиваться въ постели. Затѣмъ мало по малу силы стали восстанавливаться, но по всему тѣлу началось образованіе красныхъ пятенъ, вродѣ кровоподтековъ, и докторъ нашего Института выразилъ опасеніе, что при такомъ состояніи возможно кровоизліяніе въ мозгъ. Спеціалисты завѣрили однако, что ничего угрожающаго нѣтъ, что пятна эти — результатъ истощенія организма, и рекомендовали особую діету, которую однако пришлось скоро оставить.

Къ двадцатымъ числамъ января общее состояніе значительно улучшилось, появился аппетитъ, котораго раньше не было; пятна почти всѣ исчезли и съ каждымъ днемъ Н. А. становился все крѣпче ¹⁾).

22-го января отецъ чувствовалъ себя особенно хорошо, читалъ въ постели „Дымъ“ Тургенева и много говорилъ о путешествіи въ Италію, куда онъ думалъ ѣхать немедленно по выздоровленіи. Докторъ обнадеживалъ, что черезъ нѣсколько дней можно будетъ встать, и вечеромъ, уходя, замѣтилъ, что сегодня впервые уходитъ съ облегченнымъ сердцемъ.

Въ послѣдній разъ я видѣлъ отца въ первомъ часу ночи 23-го января; онъ былъ все въ такомъ-же хорошемъ расположеніи духа. Въ восемь часовъ утра мы нашли его мертвымъ, сидящимъ въ постели; изъ носа сочилась кровь, вытекшая въ большомъ количествѣ. Приглашенный тотчасъ-же докторъ констатировалъ смерть отъ кровоизліянія въ мозгъ. Судя по совершенно спокойному выраженію лица, закрытымъ глазамъ и положенію рукъ, кровоизліяніе произошло во время сна, вѣроятно около часа ночи.

¹⁾ Пользуюсь случаемъ опровергнуть появившуюся въ газетахъ замѣтку о томъ, что отецъ узналъ 20-го числа на лекціи о смерти Д. И. Менделѣева и что это извѣстіе такъ поразило его, что онъ занемогъ и умеръ. Въ этой замѣткѣ нѣтъ ни слова правды. 20-го числа, какъ до и послѣ этого числа, отецъ лежалъ въ постели и понятно никакихъ лекцій не читалъ. О смерти Д. И. Менделѣева онъ узналъ утромъ этого дня, но она не произвела на него особеннаго впечатлѣнія.

Я очень просилъ-бы всѣхъ, близко знавшихъ отца, не отказать сообщить мнѣ свои воспоминанія о немъ, письма или другіе матеріалы для біографіи, которую я намѣренъ составить въ возможно скоромъ времени“.

Вечеромъ 23-го января на квартирѣ покойнаго въ присутствіи членовъ Совѣта Политехническаго Института и Строительной Коммиссіи, членовъ Химическаго Общества, студентовъ, родныхъ и знакомыхъ была совершена первая панихида.

На слѣдующій день 24-го января гробъ былъ перенесенъ въ актовъ залъ. Здѣсь въ залѣ, въ 1½ час. дня, въ присутствіи массы профессоровъ, студентовъ и учениковъ покойнаго профессора, была отслужена панихида. Пѣлъ студенческій хоръ.

Послѣ панихиды на гробъ Н. А. директоромъ Института кн. Гагаринымъ былъ возложенъ серебряный вѣнокъ отъ Института, депутаціей отъ совѣта старость металлическій вѣнокъ „Незабвенному профессору Н. А. Меншуткину отъ студентовъ Политехническаго Института“, однимъ студентомъ—отъ студентовъ-металлурговъ и др.

Кн. Гагаринъ произнесъ рѣчь, сказавъ приблизительно слѣдующее: „Умеръ великій ученый, дорогой нашъ профессоръ Н. А. Меншуткинъ. Россія лишилась одного изъ самыхъ выдающихся людей науки. Дай Богъ, чтобы когда-нибудь изъ васъ, гг. студенты, выдвинулся человѣкъ, великій и могучій, который могъ бы замѣнить Россіи Николая Александровича. Миръ праху твоему, Николай Александровичъ“.

Послѣ этой рѣчи закрыли гробъ, и профессора и деканы вынесли его на рукахъ изъ зала къ траурной колесницѣ.

Печальный кортежъ двинулся по дорогѣ изъ Сосновки къ университету. Впереди студенты несли вѣнки, а за ними слѣдовали духовенство и студенческій хоръ.

Профессора, лаборанты, студенты несли гробъ на рукахъ. За гробомъ шли родные, почитатели покойнаго, профессора и нѣсколько сотъ студентовъ политехникума.

У Малой Спасской улицы гробъ былъ поставленъ на колесницу. У Биржевого моста гробъ былъ встрѣченъ студентами Университета, которые внесли его въ университетскую церковь. Здѣсь въ 5½ ч. вечера была отслужена панихида проф. протоіереемъ В. Г. Рождественскимъ.

25 января совершено было отпѣваніе протоіереями проф.

М. И. Горчаковымъ и В. Г. Рождественскимъ въ сослуженіи еще съ двумя священниками и діакономъ университетской церкви. Почтить память Н. А. явилось столько народу, что церковь и прилегающій къ ней залъ съ трудомъ могли вмѣстить присутствовавшихъ. Для помѣщенія вѣнковъ не хватило мѣста вокругъ гроба.

При отпѣваніи протоіереемъ В. Г. Рождественскимъ была сказана слѣдующая рѣчь:

Глубокоуважаемые сослуживцы!

„Всего лишь два дня назадъ какъ мы проводили въ путь жизни вѣчной незабвеннаго Дмитрія Ивановича Менделѣева,— славу и гордость русской науки, прибавлю — и нашего Университета, и вотъ новая жертва неумолимой смерти: не стало въ живыхъ и досточтимаго Николая Александровича! Смерть его, совсѣмъ уже неожиданная, ужасомъ поразила всѣхъ знавшихъ его и не подозрѣвавшихъ, судя по всегда цвѣтущему виду, сравнительно ранней кончины его. Боже, милостивъ буди намъ грѣшнымъ!— невольно воскликнули мы, какъ, вѣроятно, и многіе изъ васъ, при полученіи этой печальной вѣсти.

Не берусь въ немногихъ словахъ оцѣнить по достоинству ученые заслуги покойнаго; да и нужно ли это? Вы, достопочтенные сослуживцы, лучше меня знаете, какую крупную, выдающуюся ученую силу составлялъ досточтимый Николай Александровичъ въ средѣ вашей. Съ своей стороны объ одномъ лишь могу свидѣтельствовать, что онъ горячо любилъ Петербургскій Университетъ, старался дѣлать для его блага все, что было въ его силахъ и власти; имъ не были забыты даже такія стороны въ жизни студентовъ Университета, которыя, повидимому, имѣютъ мало общаго съ университетскою наукой: разумѣется устройство среди студентовъ музыкальнаго кружка, чтобы дать молодымъ людямъ пріятное, полезное, развивающее эстетическое чувство развлеченіе. И по выходѣ изъ Университета Николай Александровичъ никогда, какъ всѣ мы знаемъ, не прерывалъ живаго общенія съ нимъ.

Тяжело, грустно терять такого рода людей во всякое время, въ переживаемое же нами смутное, грозное время—въ особенности!

Миръ праху твоему, дорогой Николай Александровичъ, а добрѣйшей душѣ твоей да даруетъ Господь вѣчный, блаженный покой въ обителяхъ Своихъ!“

По окончаніи отпѣванія гробъ былъ вынесенъ изъ церкви профессорами Университета, Политехникума и друзьями покойнаго. Студенты и служащіе Университета и Политехникума донесли его до могилы на Смоленскомъ кладбищѣ. Передъ гробомъ шла длинная процессія съ вѣнками. Передъ опусканіемъ гроба въ могилу были сказаны рѣчи проф. А. С. Посниковымъ, Ф. Ю. Левинсономъ-Лессингомъ и А. А. Байковымъ отъ Политехническаго Института, профессоромъ А. Е. Фаворскимъ отъ Университета. Отъ студентовъ Политехническаго Института говорилъ студентъ Д. Л. Кудрицкій.

Рѣчь А. С. Посникова.

„Наша родина понесла огромную утрату. Мы опустили въ могилу прахъ выдающагося ученаго, имя котораго извѣстно всему образованному міру; мы потеряли просвѣщеннаго общественнаго дѣятеля и гражданина, умѣвшаго стоять за свои убѣжденія. Я не въ силахъ дать вамъ цѣльный образъ покойнаго Николая Александровича и ограничусь лишь нѣкоторыми сторонами его жизни въ послѣдніе годы, отданные служенію въ С.-Петербургскомъ Политехническомъ Институтѣ, для котораго утрата его особенно чувствительна.

Покойный былъ связанъ съ этимъ учебнымъ заведеніемъ самыми тѣсными узами: онъ принималъ участіе и въ выработкѣ его плана, дѣятельно работалъ затѣмъ надъ его осуществленіемъ и, состоя деканомъ одного изъ четырехъ отдѣленій, руководилъ жизнью вновь созданнаго Института. Разносторонне образованный, въ высокой степени интересовавшійся всѣми отраслями знанія, Николай Александровичъ относился съ любовью и большимъ вниманіемъ не только къ нуждамъ одного металлургическаго отдѣленія, имъ ближайшимъ образомъ руководимаго. И на экономическомъ отдѣленіи, гдѣ онъ былъ преподавателемъ, покойный чувствовалъ себя тѣсно связаннымъ со всѣми нами, экономистами, и жилъ одною жизнью съ нами, принимая самое дѣятельное участіе и въ разработкѣ нашихъ учебныхъ плановъ, и въ практическомъ ихъ осуществленіи. Обязанный отмѣтить эту чрезвычайно цѣнную сторону дѣятельности покойнаго, извѣстную, несомнѣнно, лишь незначительному кругу близко причастныхъ къ тому лицъ, — я долженъ тѣмъ болѣе указать и подчеркнуть значеніе Николая Александровича для жизни С.-Петербургскаго Политехническаго Института вообще.

Человѣкъ, въ которомъ очень сильно выраженная индивиду-

альность соединялась со способностью подчиняться вполнѣ волѣ коллегіи и рѣшеніямъ большинства, — Николай Александровичъ являлся во вновь учрежденномъ Институтѣ представителемъ лучшихъ традицій академической жизни. Его значеніе въ этомъ отношеніи такъ велико, что я твердо вѣрю: пока существуетъ Институтъ будетъ жить и память о Николаѣ Александровичѣ“.

Рѣчь Ф. Ю. Левинсона-Лессинга.

„Неожиданно, преждевременно сошелъ въ могилу еще одинъ видный дѣятель на научной нивѣ, одна изъ тѣхъ личностей, которыя надолго оставляютъ по себѣ глубокий слѣдъ. Въ лицѣ Николая Александровича Меншуткина химія лишилась крупнаго ученаго, послѣдняго изъ той славной тріады, которая украшала Петербургскій Университетъ въ бытность многихъ изъ насъ студентами: Менделѣевъ, Бутлеровъ, Меншуткинъ. Академическая среда потеряла выдающагося педагога и безупречнаго академическаго дѣятеля, хранителя лучшихъ завѣтовъ академической свободы и автономіи. Н. А. принадлежалъ къ числу тѣхъ цѣльныхъ личностей, которыя всюду вносятъ и сохраняютъ свою индивидуальность; но въ то-же время онъ всегда умѣлъ, гдѣ это требовалось, подчинять свою индивидуальность интересамъ коллегіальности. Онъ принадлежалъ къ числу тѣхъ честныхъ и открытыхъ дѣятелей, къ которымъ относишься съ уваженіемъ и въ тѣхъ случаяхъ, когда расходишься во взглядахъ. Не замыкаясь въ сферу дорогой ему научной и педагогической дѣятельности, онъ много времени отдавалъ и общественной дѣятельности, всюду проявляя одинаковую энергію и работоспособность и представляя въ этомъ отношеніи примѣръ, достойный подражанія.

Послѣднее прости шлетъ тебѣ, незабвенный Н. А., Metallургическое Отдѣленіе и Политехническій Институтъ, которому ты посвятилъ послѣдніе годы своей плодотворной жизни. Тебѣ обязано Metallургическое Отдѣленіе всѣмъ, что есть въ немъ хорошаго. Тебѣ въ значительной степени нашъ Институтъ обязанъ какъ внѣшнимъ матеріальнымъ благоустройствомъ и своихъ лабораторій, такъ и внутреннимъ своимъ строемъ, тѣмъ духомъ научности, который столь необходимъ для процвѣтанія спеціальной высшей школы. Прощаясь съ тобою, мы гордимся, что ты былъ нашимъ, мы утѣшаемся сознаниемъ, что тобою много сдѣлано для науки и для научнаго преподаванія, увѣренностью, что твое имя навсегда останется неразрывно связаннымъ съ нашимъ Институтомъ. Мы пламенно желаемъ, чтобы не оскудѣ-

вала академическая среда такими крупными научными силами, такими честными и самостоятельными дѣятелями; тогда не страшно намъ будетъ за судьбы высшей школы и за судьбы родины. Миръ праху твоему.“

Рѣчь А. Е. Фаворскаго.

„Позволяю себѣ сказать нѣсколько словъ здѣсь, на могилѣ дорогаго Николая Александровича въ качествѣ одного изъ ближайшихъ сотрудниковъ его по Химическому Обществу и въ качествѣ преемника его въ Петербургскомъ Университетѣ по кафедрѣ органической химіи.

Покойный былъ однимъ изъ основателей нашего Общества, въ теченіе 32 лѣтъ былъ безсмѣннымъ редакторомъ нашего журнала, и благодарное Химическое Общество почтило его дѣятельность постановленіемъ на вѣчныя времена сохранить его имя на заглавномъ листѣ журнала.

Не мѣсто здѣсь подробно разбирать ученые труды покойнаго, они найдутъ себѣ достойную оцѣнку въ исторіи науки, но не могу не отмѣтить, какъ человѣкъ, много лѣтъ наблюдавшій покойнаго въ лабораторіи, что русская наука потеряла въ немъ исключительнаго работника, съ юныхъ лѣтъ и до послѣднихъ дней неустанно работавшаго надъ рѣшеніемъ научныхъ вопросовъ. Какъ специалистъ по органической химіи, онъ характерно выдѣлялся постояннымъ стремленіемъ примѣнить въ области органической химіи физико-химическіе методы.

Нельзя также не отмѣтить, что русская учащаяся молодежь обязана покойному той стройной постановкой занятій по аналитической химіи, которой много содѣйствовало изданіе покойнымъ его руководство.

Тяжело чувство утраты передъ раскрытой могилой выдающагося собрата по наукѣ. Оно усиливается еще больше отъ сознанія, что семья русскихъ химиковъ въ короткій промежутокъ времени понесла цѣлый рядъ невознаградимыхъ утратъ. Быстро рѣдѣютъ ея ряды, и утѣшеніемъ можетъ служить только надежда, что русская учащаяся молодежь напряжетъ всѣ усилія, чтобы выдвинуть изъ своей среды новыя научныя силы, и это будетъ лучшій вѣнокъ на могилу дорогаго Николая Александровича“.

Рѣчь студента Д. Л. Кудрицкаго.

„Дорогой и незабвенный учитель! Не хватаетъ словъ для выраженія того чувства безконечнаго горя, которое охватываетъ насъ, твоихъ молодыхъ учениковъ, при видѣ тебя, лежащаго въ могилѣ.

Въ твоёмъ лицѣ мы понесли по истинѣ незамѣнимую утрату; ты былъ однимъ изъ самыхъ дѣятельныхъ организаторовъ и первымъ руководителемъ дорогого намъ металлургическаго отдѣленія; съ талантомъ, энергіей и трудомъ, присущими только такимъ исключительнымъ натурамъ, какъ ты, ты посвятилъ послѣдніе годы своей жизни этому молодому научному учрежденію; и здѣсь твои заслуги неисчерпаемы. На нашу долю выпало счастье первые шаги студенчества сдѣлать подъ твоимъ непосредственнымъ руководствомъ и быть твоими учениками: это имя—имя твоихъ учениковъ—мы гордо и свято будемъ носить. Ты умеръ, но твой образъ, образъ великаго учителя, могучаго и сильнаго человѣка, никогда не изгладится изъ нашей памяти: онъ вѣчно будетъ жить въ нашихъ сердцахъ и будетъ служить намъ яркой путеводной звѣздой въ нашей жизни. Прими-жъ, дорогой и незабвенный профессоръ, послѣднее прости отъ любящихъ тебя и глубоко признательныхъ тебѣ твоихъ молодыхъ учениковъ—студентовъ-металлурговъ. Миръ твоему праху, великій учитель!”

На гробъ Н. А. Меншуткина были возложены вѣнки отъ слѣдующихъ учреждений и лицъ:

1. Дорогому учителю преподавателя и студенты химической лабораторіи Технологическаго Института.

2. Отъ бывшихъ товарищей и членовъ Совѣта С.-Петербургскаго Университета.

3. Химики Варшавскаго Университета и Политехническаго Института.

4. Отъ Главной Палаты Мѣры и Вѣсовъ.

5. Отъ предводителей и депутатовъ С.-Петербургскаго Дворянства.

6. Химическая Лабораторія С.-Петербургскаго Политехническаго Института.

7. Незабвенному учителю ученики (VII семестра металлургии Спб. Политехническаго Института).

8. Незабвенному профессору отъ студентовъ С.-Петербургскаго Политехническаго Института.

9. Отъ Лужскаго Уѣзднаго Земства.

10. Отъ Имп. Лѣснаго Института.

11. Варшавское Общество Естествоиспытателей.

12. Общество физико-химическихъ наукъ при Харьковскомъ Университетѣ.

13. Раковенское народное училище своему доброму радѣтелю.

14. Отъ Казанскаго Университета.
15. Химическая Лабораторія С.-Петербургскаго Университета.
16. Комитетъ СПБ. высшихъ женскихъ курсовъ.
17. Дорогому и любимому профессору отъ благодарныхъ учениковъ.
18. Организатору и первому декану металлургическое отдѣленіе.
19. Отъ С.-Петербургскаго Городскаго Общественнаго Управленія.
20. Губернскому Гласному отъ С.Петербургскаго Губернскаго Земскаго Собранія.
21. Русское Физико-Химическое Общество.
22. Отъ Горнаго Института.
23. Комитетъ Литературнаго Фонда.
24. Незабвенному Н. А. Меншуткину Политехнической Институтъ. 23 января 1907 г. (серебряный вѣнокъ).

Вдовою Николая Александровича Анною Борисовною, Политехническимъ Институтомъ и Физико-Химическимъ Обществомъ получены слѣдующія телеграммы:

Sir. I duly received your telegram announcing the death of our esteemed Honorary & Foreign Fellow Prof. N. Menschutkin. I communicated the sad news to the Chemical Society at the meeting last night & the Fellows were unanimous in desiring to place upon record the deep sense of the loss which Chemical Science had sustained. It has been by a most unfortunate coincidence that we have this year lost all our Russian Honorary Fellows — Beilstein, Mendeleeff, Menschutkin.

Yours very truly

Raphael Meldola, President of the Chemical Society ¹⁾.

An den Direktor des Polytechnikums,
Fürsten Gagarin, St. Petersburg.

Ew. Durchlaucht! sage ich ergebensten Dank für das Telegramm, in welchem Sie unserer Gesellschaft den beklagenswerten Tod des

¹⁾ Я своевременно получилъ Вашу депешу, извѣщающую о смерти нашего почетнаго и иностраннаго сочлена профессора Н. Меншуткина. Я сообщилъ грустное извѣстіе Химическому Обществу на засѣданіи вчера вечеромъ, и товарищи единогласно постановили занести въ протоколъ великое значеніе потери, которую испытала химическая наука. Несчастное стеченіе обстоятельствъ заставило насъ въ этомъ году потерять всѣхъ нашихъ русскихъ почетныхъ членовъ—Бейльштейна, Менделѣева, Меншуткина.

Искренно Вашъ Рафаиль Мельдола, предсѣдатель Химическаго Общества.

Prof. Menschutkin mitgeteilt haben. Die Trauernachricht wird unseren Mitgliedern in der nächsten Sitzung, Montag, d. 11 Februar, übermittelt werden.

Mit vorzüglicher Hochachtung
Prof. P. Jakobson, Generalsecretär.

Société chimique de France s'associe au deuil, qui frappe la chimie russe dans la personne du professeur Menschutkine.

Président Bouveault. Secrétaire Behal.

Slavné Ruské fysiko-chemické Společnosti v Petrohradě.

Kruté rány, které v poslední době stihají ruskou chemickou obec, neméně dotykají se i nás, Vašich českých bratrů. Vybor „České chemické Společnosti pro vědu a průmysl“ v Praze v království českém dává ve vjraz svému smutku nad ztrátou čestného člena, slavného ruského chemika N. A. Menšutkina, kterou těžce nese celý chemický svět, usuesl se ve schuzi konané dne 16 unora 1907 projeviti slavné „Ruské fysiko-chemické Společnosti“ v Petrohradě nejhlubší soustrast.

Za Českou chemickou Společnost pro vědu a průmysl“.

Fr. v. Goller, t. c. predsěda. Doc. dr. Juri Baborovsky, t. c. jednatel.

V. Praze, dne 20 unora 1907 ¹⁾.

Sehr verehrter lieber Herr College!

Mit tiefer Teilnahme habe ich schon den Zeitungen die schmerzliche Nachricht vom Hinscheiden Ihres Vaters vernommen; ich möchte sie nach Empfang Ihrer Karte auch persönlich aussprechen. Die ganze chemische Wissenschaft, und besonders die von Russland, trauert mit Ihnen um den Verlust eines ihrer ausgezeichnetsten Vertreter, der Mendelejeff nur zu bald nachgefolgt ist. Es hätte

¹⁾ Чешское Химическое Общество Науки и Промышленности.

Славному Русскому Физико-Химическому Обществу
въ С. Петербургѣ.

Жестокіе удары судьбы, которые преслѣдуютъ въ послѣднее время семью русскихъ химиковъ, не менѣе тяжело отзываються и на насъ, Вашихъ чешскихъ братьяхъ. Совѣтъ „Чешскаго Химическаго Общества Науки и Промышленности“ въ Прагѣ въ королевствѣ Чешскомъ, въ знакъ своей скорби по поводу утраты почетнаго члена, славнаго русскаго химика Н. А. Меншуткина, утраты, которую тяжело почувствовалъ весь химическій міръ, постановило въ засѣданіи 16-го февраля 1907 выразить славному Русскому Физико-Химическому Обществу въ Петербургѣ свое глубочайшее соболѣзнованіе.

Отъ имени Чешскаго Химическаго Общества Науки и Промышленности.

Фр. Голлеръ, президентъ-Доц. Др. Юрій Баборовскій, секретарь.

Ihrem Vater wohl vergönnt sein sollen, unsere Wissenschaft noch ferner durch seine vorzüglichen Arbeiten zu bereichern. Ich selbst erinnere mich noch mit wehmütiger Freude des kurzen Besuchs, den er mir vor Jahren in Zürich machte und kann begreifen, wie schwer Sie den Verlust eines solchen Vaters betrauern werden.

Aber härter als Sie hat mich das Schicksal getroffen,—ich habe vor zwei Jahren meine Frau durch den Tod verloren!

Mit dem Wunsche, dass auch Sie den schmerzlichen Verlust ertragen mögen, mit herzlichem Gruss Ihr ergebenster A. Hantzsch.

Глубокоуважаемая Анна Борисовна!

Отъ всей души соболѣзнуя Вашей потерѣ, спѣшу выразить Вамъ мое и жены глубочайшее сочувствіе.

Слѣдя въ русской газетѣ по извѣстіямъ, относящимся къ смерти Дмитрія Ивановича, я вдругъ съ изумленіемъ узналъ о скоровременномъ уходѣ въ неизвѣстное дорогого намъ Николая Александровича. Этой неожиданной вѣстью остались мы прямо поражены, не подозревая даже малѣйшую болѣзнь у столь здорового и свѣжаго, какъ онъ у насъ въ памяти, Николая Александровича. Какая грусть, какая печаль для меня на долю выпала читать сегодня въ Чешскомъ Химическомъ Обществѣ некрологи моихъ двухъ любимыхъ друзей Дмитрія Ивановича и незабвеннаго Николая Александровича!

Наука и русская родина потеряла своихъ наилучшихъ представителей. Жена и я глубоко Вамъ кланяемся и просимъ передать нашу глубокую скорбь Вашимъ сыновьямъ.

Истинноуважающіе Васъ Богуславъ и Людмила Браунеръ.

Не откажите передать семьѣ усопшаго Николая Александровича Меншуткина мое глубокое соболѣзнованіе. Никогда, не забуду просвѣщенную память, которую онъ мнѣ, какъ Министру Финансовъ, оказалъ при созиданіи Петербургскаго Политехническаго Института.

Графъ Витте.

Безконечно опечаленный смертью моего бывшего учителя, дорогого Николая Александровича, спѣшу выразить Вамъ чувства глубокаго соболѣзнованія. Скорбь о безвременной кончинѣ Николая Александровича раздѣляютъ не только его ученики и сослуживцы, но ее чувствуютъ и всѣ, кому дорога русская наука.

Министръ Торговли и Промышленности Философовъ.

Глубоко опечалена кончиною Николая Александровича, дорогого товарища моего мужа.

Анна Менделѣва.

Милостивая Государыня Анна Борисовна!

Совѣтъ С.-Петербургскаго Политехническаго Института, въ засѣданіи 31 января сего года, выслушавъ сообщеніе о кончинѣ заслуженнаго профессора Николая Александровича Меншуткина, почтилъ память покойнаго вставаніемъ и постановилъ выразить соболѣзнованіе семьѣ покойнаго.

Въ исполненіе этого постановленія, выражая Вамъ и семьѣ Вашей искреннее и глубокое соболѣзнованіе отъ имени С.-Петербургскаго Политехническаго Института и своего, прошу принять увѣреніе въ моемъ совершенномъ почтеніи и преданности.

Вашъ покорный слуга Кн. А. Гагаринъ.

Глубокоуважаемая Анна Борисовна! Совѣтъ Университета единогласно постановилъ выразить Вамъ искреннее и глубокое чувство скорби по поводу огромной утраты для науки въ лицѣ скончавшагося супруга Вашего, славнаго русскаго химика, много лѣтъ бывшаго особенно дѣятельнымъ членомъ университетской семьи Николая Александровича Меншуткина.

Ректоръ Университета Боргманъ.

Совѣтъ Московскаго Университета, глубоко опечаленный извѣстіемъ о кончинѣ нашего выдающагося ученаго Николая Александровича Меншуткина, выражаетъ совѣту Петербургскаго Политехническаго Института свое искреннее соболѣзнованіе по поводу понесенной имъ тяжелой утраты.

За ректора Мензбиръ.

Совѣтъ Университета Св. Владиміра выражаетъ глубокое соболѣзнованіе Совѣту Петербургскаго Политехническаго Института по поводу понесенной имъ тяжелой утраты въ лицѣ знаменитаго ученаго Николая Александровича Меншуткина.

Ректоръ Цитовичъ.

Совѣтъ Университета Св. Владиміра выражаетъ свое глубокое сочувствіе Русскому Химическому Обществу, лишившемуся своего основателя и предсѣдателя Николая Александровича Меншуткина.

Ректоръ Цитовичъ.

Императорскій Харьковскій Университетъ проситъ Совѣтъ Института принять выраженіе искренняго участія и глубокаго соболѣзнованія по поводу тяжелой утраты въ лицѣ преждевременно скончавшагося Николая Александровича Меншуткина.

Багалъй.

Глубоко скорбя о новой утратѣ, понесенной русской наукой въ лицѣ Меншуткина, Совѣтъ Казанскаго Университета усердно просить Васъ возложить отъ него вѣнокъ.

Ректоръ Загоскинъ.

Совѣтъ Новороссійскаго Университета выражаетъ свое искреннее соболѣзнованіе Совѣту Политехническаго Института въ виду постигшей его тяжелой утратѣ въ лицѣ Николая Александровича Меншуткина, талантливаго изслѣдователя и заслуженнаго ученаго.

Ректоръ Занчевскій.

Совѣтъ Варшавскаго Университета выражаетъ сочувствіе Совѣту Петербургскаго Политехническаго Института, потерявшему Николая Александровича Меншуткина, выдающагося ученаго дѣятеля, положившаго много труда при организаціи химической лабораторіи Института.

Ректоръ Карскій.

Совѣтъ Томскаго Университета глубоко скорбитъ о новой тяжелой утратѣ, постигшей русскую науку въ лицѣ скончавшагося заслуженнаго профессора Николая Александровича Меншуткина, который такъ много потрудился для химіи, какъ ученый, какъ преподаватель и первый редакторъ Журнала Русскаго Химическаго Общества.

За ректора Поповъ.

Гельсингфорскій Университетъ выражаетъ искреннюю скорбь по поводу новой тяжелой утраты, понесенной русской наукой и химіей вслѣдствіе неожиданной смерти Николая Александровича Меншуткина.

Ректоръ Іельтъ.

Физико-математическій факультетъ Московскаго Университета въ засѣданіи своемъ двадцать четвертаго сего января постановилъ выразить Совѣту Политехническаго Института чувства глубокаго соболѣзнованія по случаю кончины Николая Александровича Меншуткина, научная дѣятельность котораго высоко цѣнилась факультетомъ.

Деканъ Андреевъ.

Физико-математическій факультетъ Императорскаго Юрьевскаго Университета выражаетъ свою глубокую скорбь по поводу незамѣнимой потери, понесенной Институтомъ и наукой, и просить Васъ засвидѣтельствовать соболѣзнованіе отъ имени факультета семьѣ покойнаго Николая Александровича Меншуткина.

Деканъ Алексѣевъ.

Горный Институтъ выражаетъ Вамъ и всему преподавательскому составу Политехническаго Института глубокую скорбь по

поводу кончины профессора Николая Александровича Меншуткина, выдающагося ученаго и замѣчательнаго педагога.

Федоровъ.

Совѣтъ Императорскаго Лѣснаго Института, узнавъ въ засѣданіи своемъ 23-го сего января о кончинѣ профессора Николая Александровича Меншуткина, постановилъ выразить Совѣту С.-Петербургскаго Политехническаго Института свое глубокое соболѣзнованіе по поводу тяжелой потери, понесенной Политехническимъ Институтомъ, русской наукой и всей академической средой въ лицѣ скончавшагося Николая Александровича Меншуткина.

Примите, Ваше Сіятельство, увѣреніе въ моемъ совершенномъ почтеніи и преданности.

П. Коссовичъ.

Въ лицѣ почившаго Н. А. Меншуткина русскій ученый міръ понесъ тяжелую утрату. Николай Александровичъ былъ однимъ изъ тѣхъ, которые совмѣстно съ Д. И. Менделѣевымъ и А. М. Бутлеровымъ поставили русскую химію въ Императорскомъ С.-Петербургскомъ Университетѣ на такую высоту, которой ни раньше, ни послѣ не достигалъ ни одинъ русскій Университетъ.

Будучи солиднымъ ученымъ, Николай Александровичъ въ то-же время былъ выдающимся общественнымъ дѣятелемъ, твердо и послѣдовательно проводившимъ свои взгляды. Какъ убѣжденный сторонникъ университетской автономіи, онъ безъ колебаній примкнулъ къ Академическому союзу, поставившему эту автономію своей цѣлью, и однимъ изъ первыхъ подписалъ историческую записку 342-хъ о нуждахъ просвѣщенія. Его дѣятельное участіе въ литературномъ фондѣ, труды его въ земствѣ Петербургской губ. создали ему вполне заслуженную почетную репутацію.

С.-Петербургскій Женскій Медицинскій Институтъ, оцѣнивая по достоинству эту потерю, выражаетъ свое искреннее сочувствіе Обществу по поводу этого и проситъ въ то-же время выразить его сочувствіе и семьѣ почившаго.

Директоръ Института ординарный профессоръ

С. Салазкинъ.

Глубокоуважаемая Анна Борисовна! Насъ, преподавателей Стебутовскихъ Курсовъ, глубоко поразила и опечалила кончина Николая Александровича, учителя современныхъ естествоиспытателей, преданнаго поборника и защитника интересовъ высшей школы, посвятившаго всѣ свои силы научной и педагогической работѣ и сѣумѣвшаго сочетать съ ней живую отзывчивость къ

нуждамъ начальнаго народнаго просвѣщенія нашей родины. Въ сознаніи невознаградимой утраты, понесенной наукой и обществомъ съ кончиною Николая Александровича, мы на сегодняшнемъ первомъ засѣданіи, послѣ его кончины, считаемъ долгомъ выразить Вамъ чувства нашего глубочайшаго соболѣзнованія. І. Бедельянъ, М. Римскій-Корсаковъ, Долгова, В. Сперанскій, С. Созоновъ, Н. Недокучаевъ, А. Юницкій, А. Ферингеръ, Ю. Кригеръ, Н. Прохоровъ, Гордзялковскій, Д. Ленинъ, В. Рыковъ, П. Кашинскій, Е. Лискуновъ, К. Дебу, А. Ячевскій.

Неотвратимый рокъ вырвалъ новую жертву изъ ряда славныхъ русскихъ дѣятелей, всю жизнь отдавшихъ наукѣ и просвѣщенію. Не стало Николая Александровича Меншуткина, столь тѣсно связавшаго свое имя съ расцвѣтомъ Физико-Химическаго Общества. Раздѣляя горе невознаградимой утраты, учебная коллегія Императорскаго Московскаго Техническаго Училища проситъ принять выраженія ея глубокаго соболѣзнованія.

Директоръ Гавриленко.

Потрясенные горемъ безвременной кончины славнаго академическаго дѣятеля Николая Александровича Меншуткина, профессора, преподаватели и лаборанты Императорскаго Московскаго Техническаго Училища выражаютъ свое глубокое соболѣзнованіе учебной коллегіи Петербургскаго Политехническаго Института, понесшей столь тяжелую невознаградимую утрату.

Директоръ Гавриленко.

Совѣтъ Московскаго Сельскохозяйственнаго Института выражаетъ глубокую скорбь о преждевременной кончинѣ выдающагося изслѣдователя и учителя въ области химіи Николая Александровича Меншуткина.

Директоръ Шимковъ.

Совѣтъ Высшихъ Женскихъ Курсовъ въ Москвѣ выражаетъ свою глубокую скорбь по поводу кончины знаменитаго русскаго химика Николая Александровича Меншуткина.

Директоръ Чаплыгинъ.

Совѣтъ Кіевскаго Политехническаго Института выражаетъ Русскому Химическому Обществу свое искреннее соболѣзнованіе по поводу внезапной кончины предсѣдателя Общества профессора Меншуткина, оставившаго крупный слѣдъ въ русской химической литературѣ и много способствовавшаго развитію химіи въ Россіи.

Директоръ Тимоѣевъ.

Совѣтъ Кіевскаго Политехническаго Института, потрясенный неожиданной вѣстью о кончинѣ выдающагося ученаго профессора Меншуткина, шлетъ выраженія искренняго сочувствія въ тяжелой утратѣ, понесенной Петербургскимъ Политехническимъ Институтомъ.

Директоръ Тимоѳеевъ.

Неожиданная кончина Николая Александровича Меншуткина, обогатившаго науку изслѣдованіями и литературными трудами, побуждаетъ Харьковскій Технологическій Институтъ выразить Совѣту чувства глубокой скорби и искренняго соболѣзнованія въ тяжелой утратѣ.

Директоръ Мухачевъ.

Совѣтъ Томскаго Технологическаго Института, пораженный печальнымъ извѣстіемъ о смерти Николая Александровича Меншуткина, выражаетъ Политехническому Институту горячее соболѣзнованіе по поводу безвременной кончины его знаменитаго сочлена, семьѣ проситъ передать горячее сочувствіе.

За Директора Михайленко.

Совѣтъ Томскаго Технологическаго Института, пораженный ужаснымъ извѣстіемъ о смерти Николая Александровича Меншуткина, оплакиваетъ безвременную кончину знаменитаго ученаго, учителя многихъ поколѣній русскихъ химиковъ, учредителя и редактора Журнала Русскаго Физико-Химическаго Общества; горю семьи шлетъ свое горячее сочувствіе.

За Директора Михайленко.

Отъ Харьковскаго Фармацевтическаго Института. Примите наше соболѣзнованіе по случаю понесенной Вами въ лицѣ скончавшагося Николая Александровича тяжелой утраты, лишившей также и семью русскихъ химиковъ одного изъ дѣятельныхъ ея сочленовъ.

Кондаковъ, Шиндельмейзеръ, Скворцовъ.

Совѣтъ Екатеринославскаго Высшаго Горнаго училища, узнавъ о кончинѣ Николая Александровича Меншуткина, присоединяется къ общему чувству скорби о тяжелой утратѣ корифея русской химіи.

Общество Любителей Естествознанія, Антропологии и Этнографіи выражаетъ глубокое сожалѣніе о кончинѣ выдающагося химика, профессора, редактора Журнала Физико-Химическаго Общества Николая Александровича Меншуткина.

Президентъ Анучинъ. Вице-Президентъ Жуковскій. Члены Совѣта: Умовъ, Сабанѣевъ, Зелинскій, Церасскій, Соколовъ, Каблучковъ, Кожевниковъ, Лейстъ. Секретарь Богдановъ.

Химическое Отдѣленіе Общества Любителей Естествознанія проситъ Васъ передать Русскому Физико-Химическому Обществу глубочайшее сожалѣніе по поводу кончины предсѣдателя Химического Отдѣленія, знаменитаго химика нашего Николая Александровича Меншуткина.

Предсѣдатель Сабанѣевъ.

Кіевское Общество Естествоиспытателей, пораженное извѣстіемъ о безвременной кончинѣ своего почетнаго члена Николая Александровича Меншуткина, выражаетъ Химическому Обществу чувства искренняго соболѣзнованія.

Предсѣдатель Армашевскій.

Общество Физико-Химическихъ наукъ при Харьковскомъ Университетѣ выражаетъ глубочайшее соболѣзнованіе по поводу неожиданной кончины Николая Александровича Меншуткина. Въ лицѣ покойнаго русская земля лишилась еще одного славнаго ветерана, много потрудившагося въ пользу науки и химическаго образованія въ Россіи. Предсѣдатель профессоръ Осиповъ.

Варшавское Общество Естествоиспытателей выражаетъ свое искреннее сочувствіе Русскому Физико-Химическому Обществу по поводу неожиданной кончины его предсѣдателя и основателя Николая Александровича Меншуткина, положившаго всю жизнь на пользу Общества, и глубокую скорбь вслѣдствіе этой новой тяжелой потери, понесенной русской химической наукой, только что утратившей геніальнаго своего представителя въ лицѣ покойнаго Дмитрія Ивановича Менделѣева.

Предсѣдатель Бѣляевъ.

Комитетъ Литературнаго Фонда спѣшитъ выразить Вамъ глубочайшее соболѣзнованіе въ постигшей Васъ потерѣ, которая есть вмѣстѣ съ тѣмъ тяжелая утрата для Литературнаго Фонда и всего русскаго общества.

Предсѣдатель Вейнбергъ.

Обитатели дома писателей на Карповкѣ, глубоко сраженные вѣстью о кончинѣ члена Совѣта по управленію домами, знаменитаго ученаго Николая Александровича Меншуткина, просятъ Совѣтъ господъ профессоровъ, равно студентовъ Института, принять выраженіе ихъ сердечнаго соболѣзнованія къ понесенной тяжелой и незамѣнимой утратѣ.

Завѣдывающая домомъ Александра Иванова. Писатели: Поповъ, Домбровскій, Кулябко, Левитовъ, Шейхъ, Гассаи, Доманскій, Борисовъ, Булацель и присяжный повѣренный управляющій домами Архиповъ.

Химики Московскаго Университета, глубоко огорченные неожиданной кончиной Николая Александровича Меншуткина, выражаютъ Совѣту Института чувство своего искренняго соболѣзнованія.

Зелинскій, Сабанѣевъ, Каблуковъ, Раковскій, Волконскій, Дорошевскій, Шиловъ, Наумовъ, Гуттъ, Стадниковъ, Горскій, Пржевальскій, Крапивинъ, Челинцевъ, Кравецъ, Смирновъ, Александровъ, Поповъ, Наметкинъ, Шлезингеръ.

Химики Московскаго Сельско-Хозяйственнаго Института скорбятъ объ утратѣ Николая Александровича Меншуткина, знаменитаго ученаго и учителя.

Демьяновъ, Чичибабинъ, Виноградовъ, Волконскій, Тулпаровъ, Прянишниковъ.

Смерть Николая Александровича поразила насъ полной неожиданностью. Горячо сочувствуемъ Химическому Обществу — осиротѣла семья русскихъ органиковъ.

Химики органики Кіевскаго Университета.

Реформатскій.

Потрясены извѣстіемъ о новой крупной потерѣ для русской науки—смерти профессора Меншуткина. Тяжело видѣть быстрое рѣденіе семьи русскихъ химиковъ. Искренно соболѣзнуемъ нашимъ Петербургскимъ товарищамъ.

Химики Кіевскаго Политехническаго Института.

Глубоко скорбимъ о безвременной кончинѣ предсѣдателя, въ лицѣ котораго наука понесла невознаградимую потерю.

Реформатскій, Егоровъ, Молчановскій, Даинъ, Перье, Кочубей, Рейтлингеръ, Григоровичъ, Яворскій, Агафоновъ.

Семья Казанскихъ химиковъ, горько оплакивая тяжелую для науки потерю въ лицѣ неожиданно скончавшагося Николая Александровича Меншуткина, принимаетъ глубокое и скорбное участіе въ постигшемъ Васъ и Вашу семью неутѣшномъ горѣ.

Казанскіе химики.

Глубоко потрясенные ударами роковой судьбы, сразившей уже третьяго виднаго дѣятеля нашей науки, мы шлемъ Химическому Обществу выраженіе соболѣзнованія по поводу кончины его предсѣдателя Николая Александровича Меншуткина.

Казанскіе химики.

Еще новая могила, еще новая потеря! Не находимъ словъ выразить наше глубокое горе по Николаѣ Александровичѣ Меншуткинѣ.

Юрьевскіе химики: Богоявленскій, Бородовскій, Култашевъ, Ландезенъ, Хольманнъ, Сахаровъ.

Одесскіе химики, пораженные извѣстіемъ о преждевременной кончинѣ полного энергіи и силъ талантливаго химика Николая Александровича Меншуткина, шлютъ Русскому Химическому Обществу и семьѣ покойнаго свои чувства глубокаго соболѣзнованія.

Петріевъ, Меликовъ, Танатаръ, Петренко-Критченко, Гадзяцкій, Казанецкій, Мосешвили, Ельчаниновъ, Коншинъ, Куровскій.

Глубоко сочувствуемъ тяжелой утратѣ, постигшей Васъ, Вашу семью и всѣхъ русскихъ химиковъ въ лицѣ незабвеннаго Николая Александровича, самоотверженно отдаваго всю жизнь, до послѣдняго момента, наукѣ и дѣлу развитія химическихъ знаній въ Россіи. Бевадь, Красускій, Лавровъ, Солонина.

Неожиданная кончина дорогаго намъ Николая Александровича, преждеременно лишившая науку неутомимаго труженика, экспериментатора и ученаго, беззавѣтно преданнаго дѣлу насажденія научной химіи, глубокой скорбью отозвалась въ сердцахъ тѣхъ, кому цѣненъ ростъ русской науки. Потрясенные незамѣнимою потерей, Рижскіе химики просятъ Васъ передать ихъ искреннее соболѣзнованіе Русскому Физико-Химическому Обществу, которому покойный посвятилъ свои лучшія силы и годы, какъ выдающійся организаторъ Общества и многолѣтній редакторъ Журнала.

Бишофъ, Блахеръ, Брицкій, Вальденъ, Витлихъ, Глазенапъ, Дауге, Завидскій, Луцъ, Предитъ, Телетовъ, Трей, Фрелихъ, Шиманскій, Шмеллингъ, Штенбахъ, Центнершверъ.

Безмѣрно поражены неожиданною грустною вѣстью о потерѣ нашего славнаго ученаго, учителя и строителя русской химіи Николая Александровича Меншуткина. Горю семьи шлемъ наше горячее сочувствіе.

Химики Томскаго Технологическаго Института: Михайленко, Джонсъ, Турбаба, Гринаковскій, Мушинскій, Кулишеръ, Филатовъ, Бабинъ, Любарскій, Ворожцовъ, Бѣлышевъ, Рогожниковъ, Рыбалкинъ.

Химики Ново-Александрійскаго Института, получивши печальную вѣсть о новомъ тяжеломъ ударѣ, понесенномъ русской наукой и русскимъ Физико-Химическимъ Обществомъ въ лицѣ Николая Александровича Меншуткина, скорбятъ о незамѣнимой утратѣ.

Арбузовъ, Ветцеръ, Колоколовъ, Пищимука, Семеновъ.

Слушательницы Московскихъ высшихъ женскихъ курсовъ, занимающіяся въ Химической Лабораторіи, въ отдѣленіи профессора Реформатскаго, и ихъ руководители выражаютъ свое глубокое сожалѣніе по поводу утраты извѣстнаго русскаго ученаго и учителя многихъ поколѣній.

Милостивый Государь,

князь Андрей Григорьевичъ!

Въ виду возникшаго въ Городской Думѣ вопроса о необходимости увѣковѣченія памяти покойнаго профессора Политехническаго Института Николая Александровича Меншуткина, Комиссія по народному образованію, коей Городскою Думою поручено представить соображенія о способѣ этого увѣковѣченія, предполагаетъ таковое, между прочимъ, выразить учрежденіемъ стипендіи въ названномъ Институтѣ имени покойнаго профессора.

Вслѣдствіе изложеннаго, имѣю честь покорнѣйше просить Ваше Сіятельство не отказать сообщить мнѣ о размѣрѣ платы, установленной во ввѣренномъ Вамъ Институтѣ за слушаніе лекцій и за пользованіе общежитіемъ при немъ; равнымъ образомъ указать, на какомъ Отдѣленіи Института наиболѣе соотвѣтствовало бы вышеуказанной цѣли учрежденіе стипендіи имени Н. А. Меншуткина.

Прошу Васъ, Милостивый Государь, принять увѣреніе въ совершенномъ почтеніи и преданности.

П. Потѣхинъ.

Милостивая Государыня,

Анна Борисовна!

С.-Петербургская Городская Дума, въ засѣданіи 24 января, выслушавъ печальную вѣсть о кончинѣ Вашего мужа Николая Александровича Меншуткина и признавая высокія заслуги его передъ наукой и родиной, почтила память ученаго общимъ вставаніемъ и единогласно постановила выразить соболѣзнованіе семьѣ почившаго.

своей постоянной болѣзнью почекъ, но затѣмъ лица, посѣщавшія меня, сообщили, что онъ поправился и уже началъ выходить. Къ большому моему сожалѣнію я лежу въ постели, вслѣдствіе инфлуэнцы, и меня не скоро выпустятъ; поэтому я не могу придти отдать послѣдній долгъ дорогому сослуживцу и товарищу. Не откажитесь передать Вашей глубокоуважаемой матушкѣ отъ меня чувства соболѣзнованія и искренняго сочувствія. Среди значительнаго числа учреждений, теряющихъ многое, вслѣдствіе кончины Николая Александровича, находится и наша строительная комиссія. Онъ былъ самымъ дѣятельнымъ членомъ ея, постоянно бывалъ въ засѣданіяхъ и на постройкѣ и близко принималъ къ сердцу интересы этого дѣла. Не разъ онъ мнѣ оказывалъ громадныя услуги, поддерживая меня въ комиссіи при рѣшеніи трудныхъ и острыхъ вопросовъ; присутствіе его въ засѣданіи и поддержка моихъ предложеній много разъ облегчали для меня громадную отвѣтственность, лежащую при веденіи такого тяжелаго дѣла.

Истинно Васъ уважающій и всегда готовый къ услугамъ Вашимъ В. Кирпичевъ.

Глубоко опечаленный преждевременной кончиной блестящаго дѣателя русской науки Николая Александровича Меншуткина отъ лица нашей лабораторіи и отъ своего шлю Вамъ выраженіе искренняго сочувствія въ вашемъ тяжеломъ горѣ.

Профессоръ Чугаевъ.

Неожиданная кончина дорогого Николая Александровича глубоко огорчила меня. Примите сердечное соболѣзнованіе въ постигшемъ Васъ горѣ.

Зелинскій.

Всею душой раздѣляю Ваше тяжелое горе. Вѣчная память Николаю Александровичу.

Александръ Реформатскій.

Пораженъ извѣстіемъ, искренно сочувствую Вашему горю.

Реформатскій.

Agréez mes condoléances les plus sincères la perte, que vous deplorez, est tout aussi grande pour la science, que pour tous ceux, qui connaissent votre père, homme d'un si grand mérite. Professeur Nicolas Bunge.

Выражаю Совѣту глубокое сожалѣніе по случаю кончины профессора Меншуткина.

Профессоръ Кижнеръ.

Выражаю глубокое сожалѣніе по случаю кончины профессора Меншуткина.

Профессоръ Кижнеръ.

Примите сердечное сочувствіе страшному горю Вашей семьи; навсегда сохраню добрую память о дорогомъ Николаѣ Александровичѣ по совмѣстной работѣ дѣлу помощи студентамъ.

Александръ Бевадь.

Прошу принять выраженіе чувства искренняго моего соболѣзнованія въ постигшемъ Васъ тяжеломъ горѣ.

Профессоръ Клименко.

Глубоко потрясенъ кончиною незабвеннаго Николая Александровича. Прошу Васъ, Борисъ Николаевичъ, принять мое искреннее соболѣзнованіе.

Селивановъ.

Пораженъ неожиданною кончиною стараго учителя. Большая утрата для студенчества, интересами котораго всегда жилъ покойный. Часто съ признательностью вспоминаю его постоянныя заботы о насъ.

Отоцкій.

Многоуважаемый Борисъ Николаевичъ! Скончался незабвенный Николай Александровичъ, роковая безжалостная судьба лишила науку одного изъ ея лучшихъ и усерднѣйшихъ представителей, лишила насъ всѣхъ дорогого нашему сердцу человѣка! Отъ имени профессора Бишофа и отъ моего имени сердечно прошу Васъ принять выраженіе нашего искреннѣйшаго соболѣзнованія. Въ усопшемъ мы имѣли стараго друга, любимаго и уважаемаго нами за его доброе отношеніе къ намъ. Отъ всей души я приношу праху его свѣтлой личности благодарность за оказанное мнѣ лично содѣйствіе и сочувствіе, которыми я былъ удостоенъ Николаемъ Александровичемъ еще 20 лѣтъ тому назадъ и которыми я имѣлъ счастье пользоваться столь многократно въ теченіе нашихъ совмѣстныхъ работъ и заботъ при организации Спб. Политехническаго Института.

Преданный Вамъ П. Вальденъ.

Душевно скорблю объ ударахъ злого рока, поражающаго русскую науку, за великимъ Менделѣевымъ уносящаго одного изъ славнѣйшихъ русскихъ химиковъ Меншуткина.

Тихонравовъ.

Милостивая Государыня,
 Анна Борисовна!

Лужская Земская Управа, высоко цѣня дѣятельность покойнаго Николая Александровича по Лужскому Земству, отъ лица земства позволяетъ себѣ выразить Вамъ глубокое соболѣзнованіе въ невознаградивой утратѣ, которая вмѣстѣ съ тѣмъ есть и тяжкая потеря для всего уѣзда. Предсѣдатель Василенко.

Многоуважаемый
 Борисъ Николаевичъ!

Будучи лишень возможности присутствовать на похоронахъ Николая Александровича, Вашего батюшки и моего духовнаго учителя, прошу Васъ принять выраженіе моего искренняго соболѣзнованія въ постигшей Васъ и Вашу семью утратѣ, столь неожиданной и, можно сказать, безвременной.

Вѣсть о кончинѣ Н. А. дошла до меня столь поздно, что я не успѣлъ пріѣхать сегодня въ Институтъ на паннихиду. Хотя я и не имѣю чести быть знакомымъ съ Вашей матушкой, тѣмъ не менѣе я прошу Васъ передать ей мое соболѣзнованіе и засвидѣтельствовать мое глубокое почтеніе.

Съ искреннимъ уваженіемъ и преданностью остаюсь
 И. Ф. Жеребятъевъ.

Б. Н. Меншуткинъ отъ имени матери и своего приносить глубокую признательность всѣмъ, почтившимъ память его покойнаго отца, за сердечное отношеніе къ постигшему ихъ несчастію.

Затѣмъ собраніе приступило къ обсужденію вопросовъ, связанныхъ съ чествованіемъ памяти почившихъ.

Дѣлопроизводитель сообщаетъ тѣ предположенія, которыя были намѣчены въ частномъ совѣщаніи 28 января:

1) Обсудить вопросъ о составленіи біографій Д. И. Менделѣева и Н. А. Меншуткина.

2) Снять копіи съ портретовъ и бюстовъ.

3) Согласно постановленію Отдѣленія навсегда сохранить имя Н. А. Меншуткина на обложкѣ журнала, какъ перваго редактора, а имя Д. И. Менделѣева сохранить въ спискѣ членовъ Отдѣленія.

4) Въ протоколѣ засѣданія и въ газетахъ напечатать просьбу

ко всѣмъ лицамъ, знавшимъ покойныхъ, о присылкѣ воспоминаній, какъ матеріала для біографій; особенно желательно обратиться къ сестрѣ Дмитрія Ивановича Аннѣ Ивановнѣ, которой извѣстны его дѣтскіе годы, и войти въ сношенія съ директоромъ тобольской гимназіи, гдѣ учился Дмитрій Ивановичъ.

5) Разработать статутъ имѣющейся преміи имени Д. И. Менделѣева.

6) Съ именемъ Д. И. Менделѣева связать какое-либо учрежденіе.

7) Сохранить рукописи, приборы и т. д., оставшіеся отъ Д. И. Менделѣева.

8) При химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета основать стипендію имени Н. А. Меншуткина для студентовъ, специально изучающихъ химію.

По этому же поводу гг. членами Общества было высказано еще нѣсколько пожеланій, а именно: испросить согласіе наследниковъ Д. И. Менделѣева на то, чтобы ознакомиться съ оставшимися послѣ него матеріалами печатными, рукописными, даже замѣтками на поляхъ книгъ, которыя могутъ представлять большой научный интересъ.

Собрать всѣ труды Д. И. является весьма важнымъ потому, что они то и составили его славу, а между тѣмъ многое напечатано уже давно и притомъ только на иностранныхъ языкахъ.

Дѣло это слѣдуетъ начать по возможности скорѣе, какъ только это представится удобнымъ для семьи покойнаго.

Высказано было и болѣе широкое пожеланіе о томъ, чтобы со стороны Общества были приложены всѣ усилія къ печатному изданію всѣхъ трудовъ Д. И. въ возможно скоромъ времени.

И. И. Боргманомъ было заявлено, что въ понедѣльникъ 29 января въ засѣданіи Совѣта Университета было единогласно рѣшено поставить въ химической аудиторіи университета портретъ Д. И. Менделѣева.

Съ этою цѣлью постановлено снять съ разрѣшенія Анны Ивановны Менделѣевой копію съ портрета, писаннаго другомъ Дмитрія Ивановича, покойнымъ Ярошенко; эту работу поручить хорошему художнику.

По этому же поводу А. А. Яковкинъ заявляетъ отъ имени Управляющаго Экспедиціей Заготовленія Государственныхъ Бумагъ проф. Н. И. Тавилдарова, что Экспедиція имѣетъ въ виду изготовить и выпустить по недорогой цѣнѣ гравированный пор-

треть Дмитрія Ивановича и просить Физико-Химическое Общество выбрать для снятія копій лучшій, по его мнѣнію, изъ имѣющихся портретовъ.

И. И. Боргманъ заявилъ, что на томъ же засѣданіи Совѣта проф. И. Я. Фойницкій сообщилъ, что Городской Думой предложено поставить на площади передъ университетомъ памятникъ Д. И. Менделѣву и съ этой цѣлью объявить всероссійскую, а можетъ быть и всемірную подписку.

Николай Николаевичъ Бекетовъ письмомъ на имя дѣлопроизводителя В. Е. Тищенко сообщаетъ слѣдующее:

„Прошу Васъ заявить, что я съ своей стороны желалъ бы, чтобы въ засѣданіи въ память Д. И. Менделѣва были прочтены статьи, относящіяся до его работъ — главнымъ образомъ, конечно, о періодической системѣ. Я съ своей стороны постараюсь въ непродолжительномъ времени написать статью — о значеніи періодической системы элементовъ Д. И. Менделѣва для науки вообще. Н. Н. Бекетовъ“.

Б. Н. Меншуткинъ заявилъ, что онъ желалъ бы взять на себя составленіе полной біографіи его покойнаго отца Николая Александровича Меншуткина.

Затѣмъ обращено вниманіе на то, что Политехническій Институтъ предполагаетъ устроить особое торжественное засѣданіе въ память Н. А. Меншуткина, и что поэтому было бы весьма желательно войти въ соглашеніе съ Совѣтомъ Политехническаго Института относительно устройства совмѣстнаго засѣданія.

Признано наиболѣе желательнымъ чествованіе памяти Д. И. Менделѣва приурочить къ декабрьскому Общему Собранію Русскаго Физико-Химическаго Общества, которое назначить во время рождественскихъ вакацій 1907 года.

Постановлено:

1) Для чествованія памяти покойныхъ назначить два отдѣльныхъ засѣданія.

2) Въ память Д. И. Менделѣва устроить торжественное засѣданіе во время рождественскихъ вакацій 1907 года.

3) Сохранить имя Д. И. Менделѣва въ списокъ членовъ Отдѣленія.

4) Въ память Н. А. Меншуткина устроить особое засѣданіе по соглашенію съ Совѣтомъ Политехническаго Института.

5) Сохранить имя Н. А., какъ перваго редактора, на заглавномъ листѣ журнала.

6) Поручить составленіе біографіи Н. А. Меншуткина Б. Н. Меншуткину, согласно его предложенію, и оказать ему въ этомъ всякое возможное содѣйствіе.

7) Осуществленіе всѣхъ намѣченныхъ и имѣющихъ поступить предложеній и изысканіе мѣръ къ тому возложить на Совѣты обоихъ Отдѣленій съ правомъ приглашать компетентныхъ лицъ.

Дѣлопроизводитель сообщаетъ, что проф. Н. А. Бунге соглашается на просьбу Отдѣленія принять избраніе въ члены Совѣта и приносить Отдѣленію благодарность за оказанное вниманіе.

Дѣлопроизводитель сообщаетъ, что отъ Комитета по устройству 3-го интернаціональнаго нефтяного конгресса, имѣющаго быть въ Бухарестѣ въ первой половинѣ сентября (нов. ст.) 1907 г., на имя предсѣдателя Отдѣленія поступило предложеніе принять участіе въ этомъ конгрессѣ.

Приглашеніе вывѣшено въ бібліотекѣ Отдѣленія.

Въ члены Общества по Отдѣленію Химіи

предлагаются:

предлагаютъ:

Владиміръ Сергѣевичъ Гулевичъ, профессоръ.

Иванъ Ивановичъ Остромысленскій, инженеръ-технологъ.

Н. И. Курсановъ, А. П. Сабанѣевъ, С. А. Толкачевъ.

Степанъ Казиміровичъ Линдъ, Я. Я. Завидскій, И. С. Телетовъ инженеръ-технологъ. М. Г. Центнершверъ.

Константинъ Александровичъ А. В. Истоминъ, В. Е. Тищенко, Тайпале, лаборантъ. С. А. Толкачевъ.

Къ этому засѣданію доставлены слѣдующія сообщенія:

12. О г и д р о з о л я х ъ.

П. П. Веймарна.

(Получено 28-го января).

Опытъ показываетъ, что мельчайшія массы кристаллическаго вещества, по своей величинѣ даже лежація у предѣла микроскопическаго видѣнія, не способны при взаимномъ столкновеніи образовать однороднаго кристаллическаго тѣла; данныя ультрамикроскопіи и сравнительныя измѣренія предѣльной толщины жидкихъ и твердыхъ пленокъ позволяютъ заключить, что въ

подавляющемъ большинствѣ случаевъ и ультрамикроскопическія массы вещества не въ состояніи своимъ соединеніемъ образовать большихъ кристалловъ. Тотъ же опытъ однако непосредственно указываетъ, что изъ растворовъ и жидкостей при извѣстныхъ условіяхъ возникаютъ и растутъ кристаллы. Отсюда слѣдуетъ, что существуютъ нѣкоторыя подвижныя массы, обладающія векторіальнымъ сцѣпленіемъ, величина которыхъ лежитъ за предѣломъ ультрамикроскопическаго видѣнія, и которыя, соединяясь, образуютъ микро- и макроскопическіе кристаллы.

Изложенное представляетъ основныя соображенія, служившія руководящей нитью въ моей работѣ о коллоидальномъ и кристаллическомъ состояніяхъ, которой я уже занятъ болѣе года ¹⁾).

Я не высказывалъ еще этихъ соображеній полностью, потому что изъ нихъ, какъ нетрудно и видѣть, непосредственно вытекаетъ, вопреки господствующему мнѣнію, что коллоидальное и аморфное состояніе немислимо, какъ обособленное состояніе вещества, между тѣмъ какъ экспериментальное доказательство этого требовало долгаго труда и закончено въ главной своей части лишь недавно.

Изъ тѣхъ же соображеній ясно понимается возможность существованія жидкихъ кристалловъ, ростъ большихъ кристалловъ за счетъ меньшихъ, явленій пересыщенія, переохлажденія и проч.

Въ рефератѣ невозможно остановиться на этихъ вопросахъ подробно, и я оставляю ихъ до сообщенія, которое я сдѣлаю, какъ скоро будутъ приготовлены микрофотографіи, а теперь останавлиюсь лишь на гидрозоляхъ.

Чтобы получить гидрозоль, необходимо осуществить въ растворѣ, какъ ясно изъ высказанныхъ соображеній, такія мельчайшія кристаллическія массы, которыя были бы настолько велики, чтобы не могли непосредственно соединиться въ крупные кристаллы и настолько малы, чтобы могли висѣть въ жидкости; кромѣ того, количество ихъ не должно превосходить извѣстнаго предѣла, ибо въ противномъ случаѣ онѣ будутъ соединяться въ хлопья и отседать.

Для такихъ мало растворимыхъ веществъ, какъ металлы, чтобы получить гидрозоль, необходимо воспроизвести *быстрое* возстановленіе въ не очень крѣпкихъ растворахъ.

¹⁾ Протоколы засѣданій О. Х. Р. Ф. Х. О. №№ 2, 3, 4, 6, 7 и 10. за 1906 г.

Для тѣлъ болѣе растворимыхъ, какъ напр. $\text{Al}(\text{OH})_3$, казалось бы, надо осуществить реакцію обмѣна въ тѣхъ же условіяхъ, но это, какъ легко понять, не осуществимо, именно вслѣдствіе болѣе растворимости.

Систематическое изслѣдованіе реакціи осажденія AlCl_3 амміакомъ, произведенное мною въ предѣлахъ концентраціи $\frac{1}{1000}$ норм.— $\frac{6}{1}$ нормальн., показало, что и растворы самые слабые (около $\frac{1}{5000}$ норм.) выдѣляютъ $\text{Al}(\text{OH})_3$ въ осадокъ и притомъ въ кристаллахъ ¹⁾.

Отсюда ясно, что для полученія гидрозолей необходимо было бы искусственно въ нѣкоторыхъ точкахъ растворителя сконцентрировать частицы AlCl_3 , тогда полученные кристаллы удовлетворяли бы поставленнымъ условіямъ.

Ясно, что это условіе выполнено природой при діализѣ основныхъ солей Al, Fe и проч.

Существенно не безразлично для кристаллизаціи, будемъ-ли мы осаждать $\text{Al}(\text{OH})_3$ изъ раствора алюмината или изъ раствора сильно основной соли: изъ перваго легко получаютъ хорошо образованные кристаллы (Бонсдорфъ, Беккерель, Диттъ, де-Шультенъ и др.); изъ послѣдняго ихъ а priori ждать нельзя.

Для тѣлъ еще болѣе растворимыхъ, напр. BaSO_4 (систематически изслѣдована реакція $\text{Ba}(\text{CNS})_2 + \text{MnSO}_4$ при концентраціяхъ $\frac{1}{10000}$ норм.— $\frac{7}{1}$ норм.; ясные микроскопическіе кристаллы начиная съ $\frac{1}{10}$ норм.) получить гидрозоль реакціей обмѣна изъ несложныхъ соединеній нельзя; но можно съ увѣренностью предсказать, что онъ будетъ временно полученъ при реакціи съ соединеніями, въ которыхъ содержаніе барія велико.

Прочность гидрозолей обратно пропорціональна растворимости тѣла и концентраціи ²⁾.

¹⁾ При избыткѣ амміака $\text{Al}(\text{OH})_3$ не осаждается, но за то удаляя амміакъ медленнымъ нагрѣваніемъ, легко получаютъ кристаллы и при болѣе высокихъ концентраціяхъ, что можетъ имѣть и аналитическое примѣненіе.

²⁾ При весьма значительныхъ концентраціяхъ образуется для всѣхъ тѣлъ студень, который, какъ я уже указывалъ, принципиально не отличается отъ гидрозоля. (Для BaSO_4 полное застудниваніе наблюдается при содержаніи 25—30 гр. на 100 гр. воды).

13. Обь обратимыхъ коллоидахъ.

П. П. Веймарна.

(Получено 28-го января).

Съ цѣлью установленія связи съ изученными выше коллоидами, мною предпринято изслѣдованіе обратимыхъ органическихъ коллоидовъ—бѣлковъ.

Выбраны: глютинъ и δ -галактанъ, чистые препараты которыхъ любезно предоставлены въ мое распоряженіе С. Я. Левитесомъ.

Изслѣдовано осажденіе спиртомъ изъ растворовъ различныхъ концентрацій.

Законъ измѣненія вида и строенія осадка въ зависимости отъ концентрацій, какъ показываетъ микроскопъ, тотъ же, что и при полученіи BaSO_4 двойнымъ обмѣномъ при различныхъ крѣпостяхъ растворовъ.

Опыты съ чрезвычайно разбавленными водными растворами еще не закончены, ибо осажденіе въ этихъ случаяхъ требуетъ много времени и сопряжено съ большими трудностями; надо ждать полученія кристалловъ при осажденіи очень слабыхъ растворовъ.

Отношенія глютина и δ -галактана къ водѣ показываютъ, что при температурахъ, при которыхъ эти тѣла растворяются, получается настоящій растворъ; при охлажденіи же крѣпкихъ растворовъ образуется студень, который, какъ и студень BaSO_4 , является двухфазной системой.

Изслѣдованіе продолжается.

14. Процессъ окисленія высыхающихъ растительныхъ маселъ.

С. А. Фокина.

(Получено 31 января).

Процессъ окисленія льняного масла въ присутствіи катализаторовъ заканчивается вмѣсто 4—5 дней въ 2—3 часа.

Испытаны пока 15 металловъ, которые, по степени ихъ активности, можно распредѣлить такъ:

1) Co, Mn, Cr, Ni (Fe, Pt, Pd).

2) Pb, Ca, Ba.

3) Bi, Hg, U, Cu, Zn.

Дѣятелемъ является атомный кислородъ высшей, перекисной формы металла, аналогично атомному водороду при восстановительномъ катализѣ. Высшія степени окисленія металла являются и болѣе сильными окислителями.

Одновременно съ атомной аутооксидацией возможна и молекулярная, особенно при слабыхъ катализаторахъ, или маломъ ихъ количествѣ.

Процессъ какъ для маселъ, такъ и для жирныхъ кислотъ изъ нихъ, протекаетъ по логарифмическому уравненію:

$$K = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x},$$

и можетъ быть прослѣженъ по привѣсу тонкаго слоя масла (олифы), нанесеннаго на стеклянную пластинку. Толщина слоя, въ извѣстныхъ предѣлахъ, роли не играетъ, т. е. количество поглощеннаго кислорода пропорціонально этой толщинѣ.

Скорость реакціи возрастаетъ пропорціонально корнямъ кубическимъ изъ концентраціи катализатора.

Поглощеніе кислорода при $1/5-20$ атм. видимо пропорціонально давленію.

Отъ нагрѣванія до высшихъ температуръ скорость реакціи возрастаетъ согласно правилу Спринга (и въ тѣхъ же предѣлахъ).

Явленіе полимеризаціи, сопровождающее процессъ окисленія, рѣзче всего сказывается на древесномъ маслѣ.

Вліяніе вязкости среды опредѣляется уравненіемъ:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x).$$

Какъ матеріаль для приготовленія вареныхъ маселъ, могутъ служить менѣе высыхающія масла: конопляное, подсолнечное, маковое и др.

15. Полимеризація растительныхъ маселъ.

С. А. Фокина.

(Предварительное сообщеніе).

(Получено 31 января).

Льняное масло.

Полимеризацией при нагрѣвѣ въ атмосферѣ недѣтельнаго газа (CO_2 , N, H и т. д.) или въ запаянныхъ трубкахъ до $250^\circ-300^\circ$

можно воспользоваться для выдѣленія изъ льняного масла льняной кислоты, такъ какъ полимеризуется прежде всего линоленовая кислота. Полимеризованный глицеридъ линоленовой кислоты не поддается расщепляющему дѣйствию липазы даже *Chelidonium majus*.

При опредѣленіи молекулярнаго вѣса по методу Рауля (я буду обозначать его черезъ M) по пониженію точки замерзанія бензола нужно имѣть въ виду, что жирныя кислоты образуютъ комплексъ изъ 2-хъ частицъ, глицериды же не полимеризуются.

Наивысшая цифра полимеризаціи при обыкновенномъ давленіи для части, соотвѣтствующей глицериду линоленовой кислоты, найдена $2,5 M$ полимеризованнаго продукта = 2083, а M для самого масла = 832.

Іодное число этого полимера = 141, теоретическое для глицерида линоленовой кислоты можно принять 210.

Въ запаянной трубкѣ при нагрѣвѣ до 240° — 270° въ теченіе 50 часовъ полученъ полимеръ съ $M = 1913$. Но такъ какъ свободныхъ жирныхъ кислотъ найдено $32,6\%$, и для нихъ M , по аналогіи съ тѣмъ, что далъ отдѣльный опытъ нагрѣва свободныхъ жирныхъ кислотъ, можно принять равнымъ 2×473 , то M для нейтральной части будетъ = 2425. Іодное число = 97,5.

При обработкѣ липазой чистотѣла и послѣдующемъ кипяченіи раствора въ нефтяномъ эфирѣ съ прибавкой нѣкотораго количества костяного угля въ теченіе 3—4 часовъ происходитъ деполимеризація. Такъ продуктъ съ $M = 1913$ далъ вещества съ $M = 564$. Паденіе ниже 832 объясняется образованіемъ моно- и диглицеридовъ.

Одинъ изъ опытовъ въ запаянной трубкѣ далъ продуктъ съ $M = 1681$.

Удѣльный вѣсъ его 0,981.

Свободныхъ жирныхъ кислотъ $12,5\%$.

Вязкость при обыкновенной температурѣ въ 300 разъ болѣе, чѣмъ у самого льняного масла.

Деполимеризація отъ обработки липазой и костянымъ углемъ даетъ продуктъ съ $M = 803,5$.

А одно кипяченіе съ костянымъ углемъ $M = 1239$.

Высокое давленіе въ 90—118 атмосферъ и нагрѣвъ до 250° — 270° въ теченіе 30 часовъ не далъ, противно ожиданію, большаго увеличенія молекулярнаго вѣса—скорѣе наоборотъ: M найденъ = 932,1. Значительная вязкость указываетъ на

уплотненіе, но не въ химическомъ, а въ физическомъ смыслѣ.

Жирныя кислоты дали $M = 473$, т. е. усложненіе частицы въ 1,7 раза.

Древесное или тунговое масло.

M масла = 918. Для жирныхъ кислотъ $M = 2 \times 302$.

Полимеръ — твердое вещество, растворитель для котораго не найденъ. Липаза его не разлагаетъ.

Коэффициентъ обмыливанія для него найденъ 190,2, откуда частичный вѣсъ = 294—по Раулю 302.

Иодное число = 101,2. Жирныя кислоты, выдѣленные послѣ очень осторожнаго обмыливанія полимера $1/2$ норм. спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали, дали $M = 966,6$, т. е. болѣе, чѣмъ утроенный. Это густая жидкость, не способная болѣе кристаллизироваться.

Сами жирныя кислоты, подвергнутыя полимеризаціи въ запаянной трубкѣ до 240° — 270° въ теченіе 28 часовъ, даютъ $M = 685,8$, т. е. увеличенный въ $2 1/2$ раза.

Подсолнечное масло.

Главная составная часть его льняная кислота, изомерная той, которая заключается въ древесномъ маслѣ. Она обнаруживаетъ сравнительно слабую склонность къ усложненію частицы. При нагрѣвѣ въ запаянной трубкѣ до 290° — 300° болѣе 50 часовъ получено вещество съ $M = 1291,7$ (увеличеннымъ всего въ $1 1/2$ раза).

Послѣ отдѣленія изъ нейтрализованнаго продукта нефтянымъ эфиромъ нейтральной части замѣчено пониженіе частичнаго вѣса и, что всего страннѣе, обѣихъ частей.

Нейтральная часть дала $M = 569,2$.

Кислая $M = 2 \times 458$.

Что здѣсь обусловливаетъ деполимеризацію, пока еще не выяснено.

16. Синтезъ и свойства α -метил- β -изобутилэтилен-молочной кислоты.

Студ. В. Райхштейна.

(Получено 26 января).

При дѣйствіи смѣси цинка и α -монобромпропіоноваго эфира на изовалеріановый альдегидъ и послѣдующемъ разложеніи цинк-

броморганическаго соединенія водой полученъ этиловый эфиръ α -метил- β -изобутилэтиленмолочной кислоты состава $C_{10}H_{20}O_3$ съ т. к. $120,5^\circ$ — 122° при 25,5 мм. давленія. Обмыливаніе оксиэфира дало самую оксикислоту, эмпирическая формула которой $C_8H_{16}O_3$ доказана анализами солей кальція, барія, натрія и серебра, титрованіемъ и опредѣленіемъ молекулярнаго вѣса по повышенію температуры кипѣнія эфирнаго раствора. Тожественность структурной формулы кислоты съ предполагаемой на основаніи синтеза $\left(\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \right) > CH - CH_2 \cdot CH(OH) - CH(CH_3) - COOH$ доказана изученіемъ продуктовъ распада.

При кипяченіи съ сѣрной кислотой оксикислота дала некристаллическій лактонъ $C_8H_{14}O_2$ съ т. к. 223° — 225° при обыкновенномъ давленіи и непредѣльную α -метил- β -изобутилакриловую кислоту, эмпирическая формула которой $C_8H_{14}O_2$ доказана анализами ея серебряной соли.

При сухой перегонкѣ констатировано распаденіе оксикислоты на воду, угольный ангидридъ, изовалеріановый альдегидъ, непредѣльную кислоту и непредѣльный углеводородъ (въ самомъ незначительномъ количествѣ). Замѣчена была также способность оксикислоты перегоняться безъ разложенія.

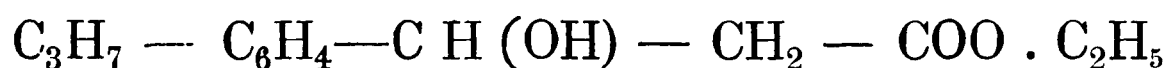
Работа исполнена подъ руководствомъ профессора С. Н. Реформатскаго.

17. Синтезъ β -куменилэтиленмолочной кислоты.

Студ. Г. Бронштейна.

(Получено 26 января).

При дѣйствіи смѣси цинка (или цинко-мѣдной пары) и бромуксуснаго эфира на кумиоль, получено цинкорганическое соединеніе, которое, по разложеніи водой въ присутствіи сѣрной кислоты (1:10), дало продуктъ, состоящій главнымъ образомъ изъ эфира β -куменилэтиленмолочной кислоты:



По обмыливаніи образовавшагося эфира получено 83,5% оксикислоты; температура плавленія ея 95° ; структурная формула оксикислоты $C_3H_7 - C_6H_4 - CH(OH) - CH_2 - COOH$.

Кислота кристаллическая: кристаллы длинные, игольчатые, легко собирающіеся въ ватообразные куски; легче растворима

въ горячей водѣ, чѣмъ въ холодной, легко растворима въ бензолѣ, спиртѣ, эфирѣ и уксусной кислотѣ. Изъ нея приготовлены были слѣд. соли: Ba, Na, Ag, Ca, Zn, Mg, Co, Ni, Hg. Первые семь легче растворимы въ горячей водѣ, чѣмъ въ холодной, а послѣднія двѣ въ водѣ не растворимы. Баріевая соль содержитъ 8,5, H₂O, а натріевая безводна, но гигроскопична.

При дѣйствіи сѣрной кислоты на полученную β-куменилэтиленмолочную кислоту, послѣдняя распадается на воду и непредѣльную паракуменилакриловую кислоту:



Протоколъ 126 засѣданія Отдѣленія Химіи Императорскаго Общества Любителей Естествознанія, Антропологии и Этнографіи.

Предсѣдательствуетъ А. П. Сабанѣевъ, предсѣдатель Отдѣленія. Присутствуютъ 11 членовъ и 10 постороннихъ. Читается и утверждается протоколъ предыдущаго засѣданія. Открывая засѣданіе, А. П. Сабанѣевъ напоминаетъ Отдѣленію о кончинѣ бывшаго товарища предсѣдателя Отдѣленія М. И. Коновалова и предлагаетъ почтить его память вставаніемъ. Предсѣдатель сообщаетъ, что на имя директора Политехническаго Института въ Кіевѣ имъ послана телеграмма слѣдующаго содержанія:

„Отдѣленіе Химіи Общества Любителей Естествознанія выражаетъ глубокое соболѣзнованіе по поводу преждевременной кончины своего бывшаго товарища предсѣдателя, неутомимаго научнаго дѣятеля Михаила Ивановича Коновалова.

Предсѣдатель Сабанѣевъ“.

Постановлено посвятить памяти М. И. Коновалова публичное засѣданіе и устроить его въ началѣ будущаго года. Въ члены Отдѣленія единогласно избираются окончившіе Московскій Университетъ Николай Александровичъ Шлезингеръ, Евгений Ивановичъ Кентманъ и Левъ Соломоновичъ Поллакъ.

Въ этомъ засѣданіи сдѣлали сообщенія:

1) М. А. Ракузинъ. Современное состояніе вопроса объ оптической дѣятельности нефтей.

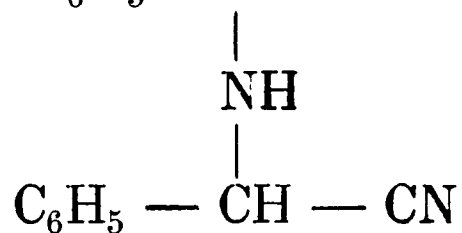
2) Г. Л. Стадниковъ. Взаимодѣйствіе оксинитриловъ съ аминонитрилами и эфирами аминокислотъ.

Эрленмейеръ и его ученики ¹⁾ при синтезахъ α -аминокислотъ по методу Штреккера ²⁾ получали въ качествѣ побочныхъ продуктовъ иминонитрилы, образованіе которыхъ они объясняли уплотненіемъ двухъ частицъ α -аминонитрила съ выдѣленіемъ молекулы амміака. Такое представленіе о механизмѣ реакціи казалось мало вѣроятнымъ, особенно послѣ работъ В. С. Гулевича и его сотрудниковъ ³⁾, показавшихъ, что аминонитрилы не только могутъ быть выдѣлены въ свободномъ состояніи, но и перегоняются подъ уменьшеннымъ давленіемъ, нисколько при этомъ не уплотняясь; скорѣе можно было думать, что иминонитрилы являются продуктомъ реакціи оксинитрила съ аминонитриломъ, причемъ, конечно, должна выдѣляться частица воды. Предпринятые въ этомъ направленіи изслѣдованія подтвердили высказанное предположеніе и дали возможность убѣдиться, что и эфиръ аминокислоты реагируетъ съ оксинитриломъ въ томъ же направленіи и приводитъ къ образованію соотвѣтствующаго иминопроизводнаго. Хлористоводородная соль α -аминопропіонитрила, ціанистый калий и уксусный альдегидъ, взятые въ молекулярныхъ отношеніяхъ, въ водномъ растворѣ давали иминонитрилъ, который при омыленіи соляной кислотой переходилъ въ иминодикарбоновую кислоту; выходъ равнялся 73,5% теоріи.

Кислота разлагалась въ зап. капиллярѣ, при 235°—236°, обладала кислымъ вкусомъ и въ водномъ растворѣ давала кислую реакцію на лакмусъ.

Эта же кислота получена изъ хлористоводороднаго эфира аланина въ тѣхъ же условіяхъ, выходъ 56% теоріи. Для кислоты изслѣдованы соли барія, никкеля и мѣди; характерно, что съ углекислымъ баріемъ (это наблюдалъ и Пассаванъ ⁴⁾) и гидратомъ окиси никкеля кислота образуетъ кислыя соли, а съ углекислой мѣдью среднія.

Въ аналогичныхъ условіяхъ нитрилъ фениламиноуксусной кислоты съ оксинитриломъ привелъ къ образованію иминонитрила: $C_6H_5 - CH - CN$



¹⁾ Lieb. Ann. 177, 111; 200, 120; 205, 1.

²⁾ Lieb. Ann. 75, 29.

³⁾ Ж. Р. Х. О. 35 (2), 120; 36, 27 и 1332.

⁴⁾ Lieb. Ann. 200, 120.

Нитрилъ омыленіемъ превращенъ въ соотвѣтствующую кислоту.

3) Е. С. Суреньянцъ. Комплексныя соединенія оксаминдиамидоксима.

Секретарь Отдѣленія Н. Курсановъ.

Вниманію гг. членовъ Отдѣленія.

На основаніи постановленія Отдѣленія въ засѣданіи 4-го декабря 1903 года, дѣлопроизводитель покорнѣйше проситъ всѣхъ гг. докладчиковъ, какъ городскихъ, такъ и иногороднихъ, присылать подробное заглавіе сообщеній вмѣстѣ съ краткими (не болѣе 300 словъ) рефератами для протоколовъ за четыре дня до засѣданія, т. е. не позже 9 часовъ вечера въ воскресенье, предшествующее засѣданію. Сообщенія, полученныя дѣлопроизводителемъ послѣ этого срока или безъ рефератовъ для протокола, не помѣщаются на повѣстку и откладываются до слѣдующаго засѣданія.

Пакеты просятъ адресовать на имя дѣлопроизводителя Отдѣленія Химіи въ химическую лабораторію университета.

На основаніи постановленія въ засѣданіи Отдѣленія 2-го марта 1906 года, Совѣтъ покорнѣйше проситъ авторовъ писать статьи по возможности четко. Статьи, написанныя не разборчиво, будутъ переписываться на счетъ авторовъ.
