
Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ



D Mendive

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ



СОЧИНЕНИЯ

VIII



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Ленинград—Москва

1948

РЕДКОЛЛЕГИЯ:

Академики: В. Г. Хлопин (ответственный редактор), С. И. Вольфович,
И. В. Гребенщиков, В. С. Немчинов

Члены-корреспонденты АН СССР Т. П. Кравец, А. А. Максимов

Канд. хим. наук Е. Д. Волова (ученый секретарь)

Кураторы тома: Акад. В. Е. ТИЩЕНКО и проф. Д. В. ТИЩЕНКО

**РАБОТЫ В ОБЛАСТИ ОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ**

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
От редакции	7
О сернисто-энантолевой кислоте	11
О сернисто-энантолевой кислоте	19
Опыт теории пределов органических соединений	23
Выдержки из дневника за 1861 г.	28
Органическая химия	37
О пропиловом спирте брожения	603
О нитрилах	605
О новом углеводороде из каменноугольного дегтя	611
Об удельных объемах углеводородных соединений	614
Азотные эфиры и нитросоединения	615
О соединениях, содержащих группу NO_2	617
Заметка о теплоте горения углеводородов	625
О пентане из кавказской нефти	634
О приложимости третьего закона Ньютона к механическому объясне- нию химических замещений и о формуле бензола	635
Попытка приложения к химии одного из начал естественной филосо- фии Ньютона	637
Два письма к проф. А. В. Пелю	662

ОТ РЕДАКЦИИ

Том VIII „Трудов“ Д. И. Менделеева содержит его учебник „Органической химии“, II изд. и ряд статей как полемических, так и излагающих экспериментальные работы в этой области. „Органическая химия“ написана в 1861 г., когда основные начала общепринятой в настоящее время теории строения органических соединений хотя и были сформулированы А. М. Бутлеровым, но не получили еще всеобщего признания. Д. И. Менделеев и в то время и позднее не признавал теории строения и неодобрительно относился к школе „структуристов“. Нет упоминания о теории строения и в его учебнике „Органической химии“.

„Органическая химия“ Д. И. Менделеева изложена символической теории типов; несмотря на это, даже и современный читатель, затративший некоторое время на ознакомление с символикой этой теории, не может не отдать должной дани удивления и восхищения как блестящей систематизации излагаемого материала, так и поразительному для того времени обилию фактических сведений.

„Органическая химия“ перепечатана со второго издания этого учебника, вышедшего в 1863 г. Издание это не свободно от опечаток, иногда искажающих смысл, описок и погрешностей. Мы старались везде восстановить логическое содержание дефектных мест, по возможности избегая изменения стиля автора. Некоторое несоответствие тех или иных терминов, галлицизмы и германизмы химических названий объясняются не окончательно установившейся в то время русской терминологией в области органической химии. Мы не сочли возмож-

ным и нужным проводить в этом направлении какие-либо исправления, как не решились исправлять и многочисленные славянизмы и провинциализмы, присущие слогу Д. И. Менделеева.

Перед рядом работ, о которых Дмитрий Иванович писал в „Списке моих сочинений, помещенных в этом и следующих томах“, даны выписки из этого списка („Литературное наследство“, 1939). „Нумера, подчеркнутые и стоящие слева,¹ относятся к тем статьям, которые я считаю настолько самостоятельными, что могу признать их своими. Два и три раза подчеркнуто то, что я считаю более важным“.

16 I 1948.

Февр.[аль] 1899 г. Д. Менделеев

¹ На правой странице.

Смисъл

своето време, по-късно
до това и след това.

Няма надежда и своето
своето надежда и своето
когато и своето надежда своето
своето надежда и своето
надежда и своето надежда
своето и своето надежда.

своето. 1844. Д. Менделеев.

Мой, мой [7] — ну же. Выбор. Тот
мне бы не забавился, а вот и урда колу
сказано, что многого перебралось, а
и в кавыч, а также и в кавыч, но в кавыч
но и урда и урда и урда и урда и урда
а потом оба бросили.

II О сернисто-энантолевой кислоте.
Из химического журнала Соколова
и Энгельгардта. 1859. том, № 19
1002/9

То же что [7] на русс[ком] языке. Отно-
сительно замечания Энгельгардта могу
сказать, что го, что он говорит, было
мне не ново, а хорошо известно, но я, как
и он, лживо держались тогда типов Жерара,
а потом оба бросили.

17 O сернисто-энантолевой кислоте. Из
Химического журнала Соколова
и Энгельгардта. 1859. То же, что № 16

1002/9

О СЕРНИСТО-ЭНАНТОЛЕВОЙ КИСЛОТЕ

Чтобы дополнить сведения о тех соединениях, которые происходят при действии кислых сернисто-кислых щелочей на алдегиды,¹ я старался получить кислоты, соответствующие этим щелочным соединениям. Для первого исследования был взят энантоль² или алдегид энантовой кислоты $C^7H^{14}O$.

При смешении растворов хлористого бария и сернисто-энантолевокислого натра $C^7H^{13}NaSO^3 + 2H^2O$ получается белый осадок, как показал уже Бертаньини. Осадок этот имеет вид кристаллических, блестящих чешуек, когда образуется при смешении слабых растворов, но при выделении из крепких

¹ Bertagnini, Annalen der Chemie und Pharmacie, 1853, T. LXXXV, S. 179 и 268. Бертаньини в 1852 г. показал, что все алдегиды $(C^n H^{2m} O^r)$ одноосновных кислот $(C^n H^{2m} O^{r+1})$ легко образуют, при смешении с растворами кислых сернисто-кислых щелочей $RHSO^3$, соединения большей частью кристаллические, состава $C^n H^{2m+1} RSO^{r+2}$. Последующие исследования подтвердили эту общую реакцию для всех почти известных алдегидов. Так, например, Дебус (Annal[en] d. Chemie u. Pharm. CII—20) показал, что и глиоксаль $C^2H^2O^2$ — алдегид двуосновной щавелевой кислоты — образует подобные же соединения.

² Энантоль составляет большую часть летучего продукта сухой перегонки клещевинного (касторового) масла. Для получения чистого энантоля этот продукт сухой перегонки нагревают с раствором углекислого кали, собирают маслянистую жидкость, не растворяющуюся в реактиве, смешивают ее с раствором кислого сернисто-кислого натра, слабо нагревают и потом охлаждают. Образуются кристаллы $C^7H^{13}NaSO^3 + 2H^2O$. Их прожимают в бумаге и растворяют в возможно малом количестве кипящей воды. К горячему раствору должно прибавить немного крепкого раствора хлористого бария (для осаждения серно- и энантовокислых солей) и горячий же раствор процедить на плантамуровской воронке. При охлаждении полученного раствора получаются кристаллы более чистой соли. Повторивши это очищение еще раз, получим соль весьма чистую, дающую не мутный раствор и не изменяющуюся на воздухе. Нагретый раствор этой соли разлагают кипящею соляной кислотой или нагревают с содою. Тогда всплывает энантоль. Его для очищения перегоняют в струе углекислоты с хлористым кальцием.

растворов он представляет аморфную массу. Он весьма мало растворим в воде и спирте, при нагревании выше 100° легко разлагается, как и все соли сернисто-энантолевой кислоты. При нагревании с щелочами осадок выделяет энантоль, а при кипячении с кислотами образуются сернистая кислота и энантоль. Эти данные показывают, что осадок этот есть баритовое соединение, соответствующее щелочным солям, полученным Бертаньини. Анализ подтверждает это:

0.7795 г кристаллической соли дали, после нагревания с несколькими каплями серной кислоты и после прокаливания с углекислым аммиаком, 0.3705 г сернокислого барита.

1.925 г аморфной соли тем же путем дали 0.943 г сернокислого барита.

0.8959 г кристаллической соли вторичного приготовления дали тем же путем 0.4204 г сернокислого барита.

2.4555 г кристаллической соли дали 2.3240 г сернокислого барита, после кипячения с крепким раствором едкого кали и с азотной кислотой и после прибавления хлористого бария, промывания и прокаливания осадка.

0.5943 кристаллической соли дали, при сожигании с хромовокислым свинцом, 0.7423 г углекислоты и 0.2819 г воды.

0.3001 г аморфной соли (сушение производилось каждый раз над серною кислотой) тем же путем дали 0.3763 г углекислоты.

Эти числа приводят к формуле $C^7H^{13}BaSO^3$:

	По формуле	По анализу
углерода	34.219%	34.1 и 34.2
водорода	5.296	5.3
бария	27.896	27.9, 28.5 и 27.6
серы	13.035	13.0
кислорода	19.554	—

Итак, полученный осадок есть баритовая соль, отличающаяся от натровой $C^7H^{13}NaSO^3 + 2H^2O$ только двумя паями воды, которую на основании этого и можно считать кристаллизационною, а не конституционною, как предполагал Бертаньини в одном из своих способов объяснения состава полученных им солей.

Если эту баритовую соль облить слабым раствором серной кислоты (я брал кислоту, имеющую удельный вес около 1.3) и оставить эту смесь, при обыкновенной температуре, по крайней мере на сутки, то замечается изменение в осадке. Осадок содержит тогда смесь сернокислого барита и взятой барито-

вой соли, а в растворе получается смесь серной и сернисто-энантолевой кислоты. Последняя произошла очевидно через двойное разложение:



Присутствие сернисто-энантолевой кислоты в растворе можно узнать следующим образом: если к процеженной кислой жидкости прибавить крепкого раствора хлористого натрия, то образуется осадок сернисто-энантолевокислого натра, потому что эта соль мало растворима в холодной воде, а особенно в соляной воде, и не разлагается слабою серною и соляною кислотами при обыкновенной температуре.

При этом



Такой же точно осадок происходит при прибавлении названной смеси кислот к сернокислому и углекислому натру и крепкому раствору солей кали. Что происходящий осадок есть сернисто-энантолевокислый натр, доказательством служат свойства его и следующие анализы:

1.6418 г соли, очищенной кристаллизациею, после прокаливания с серною кислотою и потом с углекислым аммиаком, дали 0.4823 г сернокислого натра.

0.9920 г соли вторичного приготовления, тем же путем, дали 0.2943 г сернокислого натра.

0.9425 г той же соли, после слабого нагревания и прокаливания с азотною кислотою и потом с углекислым аммиаком, по анализу Г. Скиндера, дали 0.2866 г сернокислого натра.

0.4002 г той же соли, при сожигании с хромокислым свинцом, дали 0.5150 г углекислоты.

Эти числа соответствуют формуле, данной Бертаньини для натровой соли.

	По формуле	По анализу
углерода	35.593	35.5
натрия	9.746	9.5 9.6 9.86

Более чистый раствор сернисто-энантолевой кислоты получается, пропуская сернистую кислоту чрез сосуд, наполненный смесью воды и энантоля. При этом сернистая кислота