

Т Р У Д Ы

ЧЕТВЕРТАГО СЪѢЗДА

РУССКИХЪ ЕСТЕСТВОИСПЫТАТЕЛЕЙ

ВЪ КАЗАНИ,

ПРОИСХОДИВШІАГО

съ 20-го по 30-е августа 1873 года.

❧ ВЫПУСКЪ 4-Й. ❧

ОТДѢЛЕНІЯ ХИМІИ, МИНЕРАЛОГІИ, ГЕОЛОГІИ И ПАЛЕОБТОЛОГІИ.



КАЗАНЬ.

Типо- и литографія К. А. Тилли, на Грузинской улицѣ, въ собственномъ домѣ.

1875.

ТРУДЫ

ЧЕТВЕРТАГО СЪѢЗДА

РУССКИХЪ ЕСТЕСТВОИСПЫТАТЕЛЕЙ

ПО ОТДѢЛЕНІЯМЪ

ХИМІИ, МИНЕРАЛОГІИ, ГЕОЛОГІИ И ПАЛЕОНТОЛОГІИ.



ПОДЪ РЕДАКЦІЕЮ

А. М. Зайцева и Барона Ф. Ф. Розенъ.

Печатано по опредѣленію Предсѣдателя IV Сѣзда Русскихъ Естествоиспытателей.

Типо- и литографія К. А. Телли, на Грузинской улицѣ, въ собственномъ домѣ, въ Казани.

СОДЕРЖАНІЕ.



	Стр.
Протоколъ перваго засѣданія 22 августа	1
Протоколъ втораго засѣданія 23 августа	4
Протоколъ третьяго засѣданія 24 августа	11
Протоколъ четвертаго засѣданія 27 августа	14
Протоколъ пятаго засѣданія 28 августа	16
Протоколъ шестаго засѣданія 29 августа	20
Изомеръ пировиннокаменной кислоты: „Эфило — малоновая кислота“. А. Туполева	23
Монобромобутириновый эфиръ. А. Туполева	27
О нѣкоторыхъ сѣрнистыхъ производныхъ первичныхъ бутильныхъ алкоголей. А. Зайцева и Н. Грабовскаго	29
О возстановленіи хлористаго сукцинила. А. Зайцева	35
Опытъ изученія характера амміачныхъ остатковъ группъ амидо и имидо. Н. Тавилдарова	59
Объ оптическихъ свойствахъ нѣкоторыхъ пентановыхъ соединеній. Н. Лея.	72
О первобытномъ мѣстонахожденіи янтара около Кіева (съ тремя таблицами рисунковъ). А. Роговича.	81
О послѣдствіи образованийъ по Волгѣ и Камѣ, въ Казанской губерніи. Барона Ф. Розентъ	87



ОПЕЧАТКИ

въ статьѣ „О послѣтретичныхъ образованіяхъ по Волгѣ и Камѣ, въ Казанской губерніи“ Барона Ф. Розенъ.

СТРАН.	СТРОКА.	НАПЕЧАТАНО:	СЛѢДУЕТЪ ЧИТАТЬ:
88	10 сверху	Кандурчей	Кондурчей
90	14 „	имѣеть	имѣль
90	10 снизу	верхностною	поверхностною
93	12 сверху	и болѣе 2	не болѣе 2
94	14 „		Изъ приведеннаго и проч. съ новой строки.
96	9 снизу	съ	въ
96	5 и 4 „	при-инамъ	причинамъ
98	13 „		Если г. Вагнеръ и проч. съ новой строки.
99	17 „	восточную	западную
99	16 „	восточное	западное
100	15 „	древними и послѣтретичными	древними послѣтретичными
101	12 „	склоны	склона
101	3 „	пакрасная	прекрасная
103	3 сверху	протоки	притоки
105	20 снизу	формацію	фацію.

ПРОТОКОЛЫ ЗАСѢДАНІЙ

Соединенныхъ Секцій: Химіи, Минералогіи, Геологіи и Палеонтологіи.

ПЕРВОЕ ЗАСѢДАНІЕ

22 АВГУСТА 1873 ГОДА.

Засѣданіе было открыто въ 12 часовъ дня привѣтствіемъ пріѣзжихъ членовъ профессоромъ химіи казанскаго университета А. М. Зайцевымъ и указаніемъ значенія казанской химической лабораторіи въ исторіи развитія научной химіи въ предѣлахъ Россіи; въ заключеніе онъ предложилъ избрать въ предсѣдатели настоящаго засѣданія одного изъ виновниковъ процвѣтанія химіи въ казанскомъ университетѣ, нынѣ проф. петербургскаго университета, А. М. Бутлерова. Проф. Бутлеровъ, заявивъ свое согласіе предсѣдательствовать на слѣдующемъ засѣданіи, предложилъ для настоящаго—мѣстнаго представителя химіи, проф. А. М. Зайцева.

А. М. Зайцевъ поблагодаривъ членовъ секціи за оказанную ему честь, предложилъ секретаремъ засѣданія кандидата с.-петерб. университета М. Д. Львова. Послѣ этого, предсѣдатель обратился къ присутствующимъ съ просьбою заявить свои работы, которыя имѣютъ быть ими сообщены въ засѣданіяхъ секціи. Были заявлены слѣдующія сообщенія:

1) Проф. А. П. Бородинъ: а) отъ имени студ. медіц. академіи Лобанова: О іодопроизводныхъ фенола; б) ст. медіц. академіи Діанина: О продуктахъ окисленія нафтоловъ; в) врача Шалфеева: Объ амидѣ целаргоновой кислоты; г) Г. Голубева: О возстановленіи нитробензола; е) отъ своего имени: 1) Объ амміачныхъ производныхъ куминоваго альдегида; 2) О новомъ продуктѣ уплотнѣнія валерала; 3) Замѣтки о сукцинил-дибензонинѣ.

2) Проф. А. Н. Поповъ: 1) Объ окисленіи кетоновъ со вторичными радикалами; 2) отъ имени Фукса: Объ окисленіи дигпаратилильнаго кетона; 3) отъ имени Лея: Объ оптическихъ свойствахъ нѣкоторыхъ пентановыхъ соединений.

3) Проф. В. Ю. Рихтеръ—отъ имени Орловскаго: О теребенѣ и цимолѣ.

4) Проф. А. М. Бутлеровъ: О пинаколинѣ.

5) Ф. М. Флавицкій: О производныхъ амилена, полученнаго изъ іодюра изоамильнаго спирта, посредствомъ спиртоваго раствора ѣдкаго кали.

6) Г. Г. Густавсонъ: Изслѣдованіе реакціи взаимнаго обмѣна въ отсутствіи воды: 1) о предѣлѣ реакцій и 2) о скорости реакціи.

7) Доцентъ Г. Н. Глинскій: 1) О продуктѣ дѣйствія ціанистаго кали на уксусный хлоральдегидъ; 2) О іодомолочной кислотѣ; 3) О продуктахъ охлоренія хлористаго эфира.

8) Проф. А. М. Зайцевъ: 1) О возстановленіи хлористаго сукцинила; 2) отъ имени своего и студ. Н. И. Грабовскаго: О нѣкоторыхъ сѣрнистыхъ производныхъ изомерныхъ бутильныхъ алкоголей.

9) А. А. Крыловъ: О новомъ нахожденіи фосфорита (саморода).

10) А. Н. Гончаровъ: О пермской и юрской формаціяхъ въ Самарской губерніи и о мѣстонахожденіи костей въ Самарской губерніи.

11) Проф. Баронъ Ф. Ф. Розень: О послѣтретичной формаціи въ Казанской губерніи.

Въ этомъ засѣданіи были сдѣланы слѣдующія сообщенія:

Проф. А. П. Бородинъ сообщилъ: 1) отъ имени студента Имп. Мед. Хир. Акад. Лобанова результаты работы его, касающейся іодопроизводныхъ фенола.

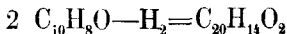
Приготовляя эти тѣла по способу Кернера, Лобановъ получалъ сырой продуктъ, который, вопреки показаніямъ Кернера, не могъ быть очищенъ повторенными осажденіями кислотою изъ щелочнаго раствора, не застывалъ при охлажденіи иногда даже до—23° или давалъ при этомъ самую ничтожную кристаллизацию. Для раздѣленія іодопроизводныхъ фенола и полученія ихъ въ чистомъ видѣ, оказывалось выгоднѣе подвергать сырой продуктъ дробной перегонкѣ съ водою или при помощи водянаго пара. При этомъ сначала переходитъ съ водою жидкій моноіодфенолъ (метаіодфенолъ Кернера), потомъ твердый (ортоіодфенолъ Кернера) и подъ конецъ триіодфенолъ; значительное количество послѣдняго находится въ остаткѣ послѣ перегонки, и можетъ быть извлечено оттуда слабымъ спиртомъ. Кромѣ двухъ моноіодфеноловъ, указанныхъ Кернеромъ, здѣсь получается еще третій изомеръ моноіодфенола. Онъ содержится частью въ маточныхъ спиртовыхъ растворахъ, послѣ извлеченія триіодфенола, частью въ водныхъ жидкостяхъ послѣ осажденія сыраго продукта кислотою и послѣ перегонокъ съ водянымъ паромъ. Для полученія его, къ воднымъ жидкостямъ прибавляютъ избытокъ щелочи, стущаютъ выпариваніемъ и осаждаютъ продуктъ соляною кислотою. Въ чистомъ видѣ тѣло кристаллизуется изъ эфира — иглками, изъ спирта — большими шестисторонними таблицами, изъ сѣроуглерода — довольно массивными короткими призмами. Плавится при 89°.

Хорошо растворяется въ водѣ и эфирѣ; очень сильно растворимо въ сѣроуглеродѣ и крѣпкомъ спиртѣ. Ни хлоръ, ни азотная кислота изъ воднаго раствора тѣла не выдѣляютъ іода. Анализъ отвѣчаетъ формулѣ C_6H_5JO (найдено: 57,39% J; требуется по теоріи: 57,72% J). По всей вѣроятности продуктъ этотъ тождественъ съ параіодфеноломъ. Другой твердый моноіодфенолъ (ортоіодфенолъ), полученный Лобановымъ, плавится при $64^{\circ}—66^{\circ}$; трудно растворимъ въ водѣ; легко—въ спиртѣ, эфирѣ и сѣроуглеродѣ; кристаллизуется блестящими плоскими иглками. Изъ воднаго раствора его хлоръ не выдѣляетъ іода, но азотная кислота выдѣляетъ. Анализъ далъ близкія цифры къ вычисленнымъ по теоріи. Метаіодфенолъ полученъ въ видѣ жидкости, не замерзавшей еще при -23° . Іодъ вытѣсняется здѣсь легко и хлоромъ, и азотною кислотою.

Дальнѣйшее изученіе этихъ тѣлъ продолжается.

2) Отъ имени М. И. Шалфеева нѣкоторые результаты изслѣдованій его, касающихся рутоваго масла. Изслѣдованія Ш. подтверждаютъ, что продажное рутовое масло б. ч. содержитъ крайне мало чистаго рутоваго масла; что тѣло это есть кетонъ и при окисленіи, согласно съ общими положеніями Попова объ окисленіи кетонѣвъ, даетъ кислоты—пеларгоновую и уксусную. Кромѣ извѣстныхъ уже производныхъ пеларгоновой кислоты, Ш. получилъ амидъ ея (еще нигдѣ не описанный)—дѣйствуя на этиловый эфиръ кислоты, воднымъ амміакомъ при $120^{\circ}—130^{\circ}$ (въ запаянныхъ трубкахъ) въ теченіи 5—6 сутокъ. Амидъ кристаллизуется очень тонкими безцвѣтными прямоугольными пластинками; растворяется въ 6 ч. холоднаго спирта; оч. растворимъ въ эфирѣ и горячемъ спиртѣ; довольно легко въ кипящей водѣ; трудно—въ холодной. Плавится при $92^{\circ}—93^{\circ}$ и отчасти возгоняется. Анализъ далъ: 69,30% C; 12,45% H; 8,07% N; формула $(C_9H_{17}O)NH_2$ требуетъ: 68,79% C; 12,10% H; 8,91% N.

3) Отъ имени студента Имп. Мед. Хир. Акад. Діанина, что при осторожномъ дѣйствіи солей окиси желѣза въ водномъ растворѣ на α и β нафтолы, послѣдніе окисляются согласно уравненію:



Реакція идетъ очень чисто, что доказано помимо анализа, выходомъ продукта, количествомъ соли закиси желѣза образующейся во время реакціи, количественнымъ опредѣленіемъ желѣзной соли потребной для полнаго превращенія взятаго количества нафтола и пр.—Продукты, полученные изъ обоихъ нафтоловъ, изомерны между собою. Полученный изъ α -нафтола представляетъ мелкія, бѣзцвѣтныя, ромбическія пластинки съ серебристымъ блескомъ, плавающіяся при 300° ; съ хлорнымъ желѣзомъ даетъ розово-фіолетовое окрашиваніе; съ азотною кислотою — фіолетовый осадокъ. Изомерный съ нимъ продуктъ изъ β нафтола кристаллизуется изъ спирта безцвѣтными плоскими иглками или (при медленной кристаллизаціи) широкими, четырех-

сторонними не симметрически-заостренными призмами; изъ смѣси эфира съ сѣроуглеродомъ его можно получить въ видѣ красивыхъ большихъ, косыхъ призмъ; онъ плавится при 218° ; съ хлорнымъ желѣзомъ даетъ слабое зеленоватое окрашиваніе, переходящее при нагрѣваніи сначала въ ярко-красное и наконецъ въ бурое; отъ азотной кислоты окрашивается темнозеленымъ цвѣтомъ. Оба изомера нерастворимы въ водѣ, трудно растворимы въ хлороформѣ и бензолѣ, довольно легко—въ спиртѣ и еще легче въ эфирѣ; оба растворяются въ щелочахъ и даютъ съ ними непрочныя соединенія; при нагрѣваніи выше точки плавленія — оба бурѣютъ, кипятъ и разлагаются, причемъ возгоняются соотвѣтствующіе нафтолы α и β ; подѣ влияніемъ восстанавливающихъ веществъ (олова или цинка въ соляной кислотѣ) не измѣняются. Продуктъ полученный изъ β нафтола, при пропускании паровъ его вмѣстѣ съ воздухомъ черезъ сильно нагрѣтую трубку, даетъ желтый возгонъ очень похожій по свойствамъ на нафтохинонъ Hermann'a; продуктъ изъ α нафтола не даетъ его. Анализы обоихъ изомеровъ хорошо согласуются съ формулою $C_{20}H_{14}O_2$ (для α —соединенія получено: 83,72% и 83,94% C; 4,86% и 5,03% H; для β — 83,53% и 83,56% C; 5,07% и 5,10% H; по теоріи требуется: 83,91% углерода и 4,89 водорода).

Исслѣдованіе продолжается.

4) Г. Г. Густавсонъ сообщилъ о реакціяхъ взаимнаго обмѣна въ отсутствіи воды. Работа не допускаетъ краткаго извлеченія, но въ скоромъ времени появится въполнѣ.

5) Проф. А. М. Бутлеровъ сообщилъ, что онъ не раздѣляетъ взгляда Friedel'я на строеніе пинаколина и панаколиновой кислоты. Происхожденіе послѣдней кислоты на цѣло изъ пиниколлина не измѣняетъ дѣла, такъ какъ окисленіе кетоновъ съ третичными радикалами [пинаколинъ, по воззрѣнію Бутлерова, есть метил-бутильный (третичный) кетонъ] вѣроятно совершается аналогично кетонамъ съ жирно-ароматическими радикалами.

Предсѣдатель объявилъ засѣданіе закрытымъ и возобновилъ свое предложеніе о выборѣ проф. А. М. Бутлерова предсѣдателемъ на слѣдующее засѣданіе.

ВТОРОЕ ЗАСѢДАНІЕ

23 АВГУСТА 1873 ГОДА

подъ предсѣдательствомъ проф. с.-петербургскаго университета, академика А. М. Бутлерова.

Предсѣдатель секціи открылъ засѣданіе предложеніемъ избрать въ секретари доктора лейпцигскаго университета Мих. Мих. Зайцева.

Предсѣдатель, прочитавъ отношеніе, поступившее отъ комитета IV сѣзда, въ которомъ предлагаются на обсужденіе соединенныхъ секцій предложенія профессоръ: Ковалевскаго—объ открытіи отъ имени сѣзда періодическаго изданія рефератовъ объ успѣхахъ всѣхъ отраслей естественныхъ наукъ, и Фаминцина—объ измѣненіи способа изданія протоколовъ и трудовъ обществъ естествоиспытателей, обратилъ вниманіе членовъ секціи на многочисленность научныхъ сообщений, заявленныхъ въ предшествовавшее засѣданіе, и предложилъ приступить сначала къ выслушанію помянутыхъ сообщений, что и было принято членами секціи.

1) Проф. А. П. Бородинъ сообщилъ отъ имени П. Г. Голубева (ассистента при кафедрѣ химіи на женскомъ курсѣ Имп. Мед. Хир. Ак.) о восстановленіи нитробензила оловомъ или цинкомъ въ уксусной кислотѣ и оловомъ же въ соляной кислотѣ. Во всѣхъ трехъ случаяхъ нитробензилъ превращается въ органическую щелочь состава $C_{11}H_{13}NO$ (анализъ далъ: 78,28% и 78,96% C; 6,33% и 6,07% H; 7,39% и 6,64% N; по теоріи требуется: 79,62% C; 6,16% H; 6,68% N). Тѣло это кристаллизуется иглками; плавится при 94°; растворяется приблизительно въ 300 ч. кипячей воды и оч. трудно въ холодной водѣ; легко растворимо въ спиртѣ; въ сыромъ состояніи бурѣть, въ сухомъ видѣ не измѣняется; не имѣть щелочной реакціи. Съ кислотами легко даетъ кристаллическія соли. Сѣрноокислая соль $(C_{11}H_{13}NO)_2H_2SO_4$ —иглки, очень трудно растворимыя въ водѣ и спиртѣ; (опредѣленіе H_2SO_4 дало 19,02% сѣрной кислоты; теорія требуетъ 18,84%); Солекислая соль $C_{11}H_{13}NO, HCl$,—ромбическія пластинки съ серебристымъ блескомъ; легче другихъ растворима въ водѣ; трудно въ спиртѣ; нерастворима въ эфирѣ; (анализъ далъ: 67,88% C; 5,83% H; 14,46% и 15,42% Cl; требуется по формулѣ: 67,87% C; 5,70% H; 14,34 Cl). Щавелевокислая соль—похожа на сѣрноокислую. Хлороплатиновая соль—легко разлагается.

Есть основаніе предполагать, что щелочь $C_{11}H_{13}NO$ представляетъ амидъ дезоксибензоина: $C_{11}H_{11}(NH_2)O$. Исслѣдованіе продолжается.

2) А. П. Бородинъ отъ своего имени сообщилъ, что найденный имъ полимеръ валеральдегида $C_{10}H_{20}O_2$ (о которомъ Б. сообщилъ еще въ прошломъ году), при долгомъ стояніи съ очень разведеннымъ растворомъ соды, мало по малу измѣняется. Изъ вязкаго и мутнаго онъ становится болѣе жидкимъ и прозрачнымъ и выдѣляетъ мелкіе игольчатые кристаллы. Перекристаллизованные изъ спирта кристаллы представляютъ безцвѣтныя четырехстороннія призмы, хрупкія, въ высшей степени электрическія, почти нерастворимыя въ водѣ, легко растворимыя въ спиртѣ и еще легче въ эфирѣ. При 65° они начинаютъ спекаться; при 70° плавятся; при долгомъ нагрѣваніи въ запаянной трубкѣ на водяной банѣ превращаются по видимому въ первоначальный полимеръ, изъ котораго образовались. При нагрѣваніи въ открытомъ сосудѣ тѣло начинаетъ кипѣть и перегоняется, разлагаясь отчасти на

валеральдегитъ, воду, альдегидъ $C_{10}H_{18}O$ и продуктъ уплотнѣнія $C_{20}H_{38}O_2$. Въ такомъ же смыслѣ тѣло разлагается при кипяченіи съ водою или очень разведенною сѣрною кислотою; при этомъ однако часть продукта всегда перегоняется безъ разложенія. При высушиваніи подъ колоколомъ надъ сѣрною кислотою, оно теряетъ воду и также разлагается. Сохраняемые въ стеклянкѣ—кристаллы издаютъ слабый запахъ валеральдегида. Анализъ кристалловъ приводитъ къ формулѣ $C_{20}H_{42}O_2$ (найдено: 66,53%—66,44%—66,33%С; 11,71%—11,65%—11,67%Н; формула требуетъ: 66,30%С и 11,60%Н).

Тѣло это можно разсматривать слѣдовательно какъ гидратъ полимера= $(C_{10}H_{20}O_2)_2H_2O$.

3) На основаніи своихъ прежнихъ изслѣдованій, показавшихъ, что въ гидробензамидѣ весь водородъ принадлежитъ углеводороднымъ радикаламъ, а въ амаринѣ часть водорода принадлежитъ амміачному остатку (Bull. de l'Ac. des Sc. d. St. Petersb. 1858) — Бородинъ высказалъ теоретическія соображенія относительно превращенія гидрамидовъ въ изомерныя съ ними щелочи. Въ этомъ процессѣ онъ видитъ полнѣйшую аналогію съ процессомъ превращенія третичныхъ аминовъ во вторичные и первичные — указанномъ въ прошломъ году Гофманомъ (Berichte der Deutsch. Ch. Ges. 1872, стр. 704). Какъ здѣсь такъ и тамъ водородные паи, связанные первоначально съ углеродомъ, отходятъ къ азоту, а единицы углероднаго сродства, освободившіяся при этомъ, связываются единицами углероднаго сродства другихъ радикаловъ, находившихся первоначально въ связи съ азотомъ. Такимъ образомъ появляются съ одной стороны амміачные остатки, содержащіе водородъ, съ другой стороны—новые, болѣе сложные, углеводородные радикалы высшаго порядка. И здѣсь и тамъ перемѣщеніе паевъ и обмѣнъ сродства совершается единственно подъ вліяніемъ тепла. Разница въ томъ только, что у амміачныхъ производныхъ ароматическихъ альдегидовъ процессъ этотъ совершается легче, а у амміачныхъ производныхъ ароматическихъ углеводородовъ—труднѣе.

Занимаясь изученіемъ гидрамидовъ и изомерныхъ съ ними щелочей, Б. получилъ, между прочимъ, гидрамидъ и изомерную съ нимъ щелочь куминоваго ряда, о которыхъ въ литературѣ до сихъ поръ были только отрицательныя данныя. Гидрамидъ получается дѣйствіемъ воднаго или спиртоваго амміака на куминолъ при обыкновенной температурѣ или при 100°. Онъ представляетъ вязкую, клейкую массу, подобно терпентину. Изомерная съ нимъ щелочь получается при нагрѣваніи гидрамиды, или прямо куминола, съ воднымъ амміакомъ, въ запаянныхъ трубкахъ, въ теченіе нѣсколькихъ сутокъ, при 120°—200°. Застывшую массу, проросшую кристаллами, промываютъ водою и обрабатываютъ эфиромъ. Щелочь остается въ видѣ бѣлаго порошка, который перекристаллизовываютъ изъ спирта или продажнаго бензола.

Можно также обратить сырой продуктъ въ сѣрно-кислую соль и, очистивъ

последнюю кристаллизацией, выделить щелочь аммиакомъ. Щелочь кристаллизуется изъ спирта волюминозными хлопьями, изъ бензола нѣжными бородавчатыми сростками. И въ томъ и въ другомъ случаѣ, подъ микроскопомъ она представляется въ видѣ шаровъ, состоящихъ изъ мельчайшихъ иголочекъ. Плавится около 205° (безъ поправокъ). Одна часть щелочи требуетъ для своего растворенія 25679 ч. кипячей воды, 38 ч. кипящаго абсолютнаго спирта, 328 ч. того же спирта при 22° , 287 ч. эфира при 22° ; всего лучше она растворяется въ бензолѣ и другихъ жидкихъ углеводородахъ; растворы, насыщенные при кипѣніи, иногда долго не выделяютъ кристалловъ по охлажденіи. Соли ея, за исключеніемъ уксуснокислой, оч. трудно растворимы. Сѣрно-кислая соль требуетъ для своего растворенія 6277 ч. кипячей воды, 889 ч. кипячаго спирта и 2497 ч. спирта при 22° ; зато она отлично растворяется въ спиртѣ, подкисленномъ сѣрною кислотою, и кристаллизуется изъ такого раствора длинными, красивыми иголками; плавится около 192° . Соле-кислая соль растворяется въ 385 ч. кипячаго спирта и почти въ такомъ же количествѣ холоднаго; съ виду похожа на самую щелочь, но отличается нерастворимостью въ бензолѣ и болѣе высокою точкою плавленія (около 232° , безъ поправокъ). Азотно-кислая соль съ виду также похожа на нее, но легче растворима въ спиртѣ. Щавелево-кислая соль кристаллизуется бородавочками. Составъ щелочи $C_{30}H_{36}N_2$ подтверждается анализомъ сѣрнокислой соли ($C_{30}H_{36}N_2)_2H_2SO_4$; (найдено: 75,39% C; 7,99% H; 5,57% N; 3,50% S: требуется по теоріи: 76,11% C; 7,82% H; 5,92% N; 3,38% S).

Кромѣ того Б. заявилъ о неоконченныхъ еще изслѣдованіяхъ аммиачныхъ производныхъ салициловаго альдегида и о попыткахъ выдѣленія углеводородныхъ радикаловъ изъ амарина и его аналоговъ, съ цѣлью уяснить строеніе щелочей изомерныхъ съ гидрамидами.

4) Последнее сообщеніе А. П. Бородина касается сукцинильдибензоина ($(C_{14}H_{11}O_2)_2C_4H_4O_2$, который—вопреки показанію Лимприхта и Іены—образуется, при дѣйствіи хлористаго сукцинила на бензоинъ и былъ полученъ А. Н. Луканиной еще въ прошломъ году. Какъ новое доказательство чистоты реакціи въ этомъ случаѣ, Б. приводитъ фактъ, что и то незначительное количество вязкой смолы, которое осталось въ лабораторіи послѣ очищенія сукцинильдибензоина и было принято тогда за побочный продуктъ, — чрезъ нѣсколько мѣсяцевъ затвердѣло и превратилось въ бѣлую кристаллическую массу со всѣми свойствами сукцинильдибензоина.

5) Проф. А. Н. Поповъ сообщилъ отъ имени г. Лей: объ оптическихъ свойствахъ нѣкоторыхъ пентановыхъ соединений. (Работа не допускаетъ извлеченія, а явится въ полномъ видѣ въ Трудахъ Съѣзда).

Предсѣдатель предложилъ присутствующимъ высказаться — находятъ-ли

они возможнымъ, основываясь на существующихъ фактахъ, принимать зависимую связь между оптическими свойствами тѣлъ и ихъ химическимъ строеніемъ.—Говорили профессора: А. П. Бородинъ, В. Ю. Рихтеръ и А. М. Зайцевъ.—Конечнымъ выводомъ было принято, что оптическія свойства тѣлъ не находятся въ связи съ строеніемъ химической частицы, а есть—такъ сказать—функция частицы физической.—А. М. Бутлеровъ полагалъ, что для содѣйствія рѣшенію вышеупомянутаго было бы очень интересно изслѣдовать оптическія свойства газовъ и паровъ, по отношенію къ круговой поляризаціи.

6) А. Н. Поповъ отъ своего имени сообщилъ объ окисленіи нѣкоторыхъ кетоновъ, содержащихъ вторичные радикалы.

А. Н. Поповъ въ прежнихъ своихъ статьяхъ объ окисленіи кетоновъ, между прочимъ, высказалъ предположеніе о расщепленіи тѣхъ изъ нихъ, которые содержатъ въ своемъ составѣ вторичные радикалы. Отсутствіе фактическихъ данныхъ въ пользу этого предположенія заставило его произвести опыты окисленія съ кетонами дипсевдо-пропильнымъ и фенило-псевдопропильнымъ. Эти-то опыты и составляютъ предметъ сообщенія.

Для полученія дипсевдопропильнаго кетона онъ исходилъ отъ изомасляной кислоты, предварительно очищенной фракціонированной перегонкой съ дифлегматоромъ Линемана. Известковая соль этой кислоты подвергалась небольшими порціями сухой перегонкѣ въ стеклянныхъ ретортахъ. Сырой продуктъ, полученный при этомъ, содержалъ по преимуществу искомый кетонъ и изомасляный альдегидъ. Послѣдній легко былъ отдѣленъ отъ кетона при помощи двусѣрнистокислаго натрія, который съ кетономъ не соединялся, но давалъ съ альдегидомъ кристаллическое соединеніе. Подвергнувъ нѣсколько разъ фракціонировкѣ, онъ получилъ его въ чистомъ состояніи, что было подтверждено анализомъ. Свойства этого кетона весьма близки къ продукту, полученному Марковниковымъ при окисленіи дипсевдопропилоксальной кислоты, за исключеніемъ точки кипѣнія, которая для его кетона найдена 120—130°, между тѣмъ какъ Морковниковъ даетъ 135—137°. Окисленіе полученнаго имъ кетона было произведено 5% растворомъ двуххромокислаго калия. Попытки найти въ продуктахъ окисленія, ожидаемый съ теоретической точки зрѣнія, диметильный кетонъ пока не увѣнчались успѣхомъ; онъ нашелъ угольную, уксусную и изомасляную кислоты, слѣдовательно, только окончательные продукты распада кетона; что однако же не противорѣчитъ высказанному имъ прежде предположенію относительно распада кетоновъ со вторичными радикалами.

Точно такое же заключеніе онъ долженъ сдѣлать и по отношенію распада фенило-псевдопропильнаго кетона. Этотъ послѣдній былъ полученъ сухой перегонкой смѣси известковыхъ солей бензойной и изомасляной кислотъ. Сырой продуктъ былъ нѣсколько разъ фракціонированъ, причемъ большая часть жидкости кипѣла

между 209 — 217°. Анализ этой фракции указал на состав фенило-псевдопропильного кетона. Окисление его привело к получению угольной, уксусной и бензойной кислот, но не найдено промежуточного продукта распада — диметильного кетона.

7) А. Н. Попов сообщил от имени Фукса об окислении дипаратолильного кетона.

Автор имел в виду проверить путем опыта предположение об устойчивости одного ряда ароматических кетонов, высказанное Поповым в статье «о законности окисления кетонов». Для этого Фукс избрал дипаратолильный кетон, приготовленный сухой перегонкой известковой соли паратолиловой кислоты, полученной в свою очередь окислением цимола из камфоры. Опыты Фукса над окислением полученного им кетона, действительно подтвердили предположение Попова.

Кетон этот не изменяется при действии 10% раствора хромовой кислоты, не смотря на весьма продолжительное нагревание (в открытых сосудах); азотная кислота, разбавленная тремя объемами воды, переводит его в соответствующую монокарбоновую кетонокислоту, причем карбоновая группа образуется на счет одного из метилов; второй метил не удалось окислить; следовательно, кетон этот не распадается.

8) Проф. В. Ю. Рихтер сообщил от имени А. Орловского (лаборанта института сельского хозяйства и лесоводства в Новой-Александрии) некоторые наблюдения над теребенем и цимолом. Действуя серной кислотой на терпентинное масло для получения теребена и отделяя порцию перегнанной жидкости, кипящую от 160 — 210° Ц., многократным фракционированием удалось выделить из нея две жидкости с определенными точками кипения: первая порция, кипящая от 155 — 157° Ц., представляет теребен, другая же порция, кипящая от 174 — 176° Ц., оказалась состоящею из цимола.

Полученный теребен имел приятный фиалинный запах и не отклонял плоскости поляризации; удельный вес его при 15° Ц. 0,8624. Действием серной кислоты изменяется подобно терпентинному маслу. При окислении его хромовой смесью, получается незначительное количество (до 0,5 процентов) терефталевой кислоты, вероятно, от примеси в нем цимола.

Жидкость, кипящая при 174 — 177°, по всем свойствам оказалась цимолом. Количество ее превышает количество получаемого теребена и увеличивается по мере более энергичного действия серной кислоты. Она имела приятный лимонный запах, не отклоняла плоскости поляризации; уд. вес ее при 16° Ц. найден 0,858. Серная кислота только слегка окрашивала ее в желтый цвет. Выделен-

ная снова жидкость, по перегонѣ надъ металлическимъ натріемъ, кипѣла при 166—167° Ц. Полученный такимъ образомъ цимоль, при окисленіи хромовой смѣсью, далъ отъ 35 — 40% терефталевой кислоты. При окисленіи разведенной азотной кислотой получалась паратолуиловая кислота съ точкою плавленія 176 — 177° Ц. Дѣйствіемъ смѣси сѣрной и азотной кислотъ получались нитропродукты. Баріевая соль сульфокислоты, полученной дѣйствіемъ дымящейся сѣрной кислоты, представляла всѣ свойства соли, получаемой изъ обыкновеннаго цимола.

Образованіе цимола при добываніи теребена объясняется, вѣроятно, окисляющимъ дѣйствіемъ сѣрной кислоты, которая при этомъ переходитъ отчасти въ сѣрнистую кислоту. Поэтому можно было ожидать присутствія цимола въ обыкновенномъ, отчасти окислившемся на воздухѣ, терпентинномъ маслѣ. Дѣйствительно, многократной дробной перегонкою (до 30 разъ) удалось выдѣлить изъ одного образца пожелтѣвшаго терпентиннаго масла, очищеннаго предварительно промываніемъ известковою водою и двукратной перегонкою водянымъ паромъ, нѣкоторое количество (около 1 процента) цимола.

Далѣе В. Ю. Рихтеръ сообщалъ, что превращеніе теребена, какъ болѣе прочнаго тѣла, въ цимоль происходитъ гораздо легче, чѣмъ превращеніе терпентиннаго масла. Для этого дибромидъ теребена нагревается со спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали и перегоняется затѣмъ надъ металлическимъ натріемъ.

По окончаніи чтенія сообщеній засѣданіе было прервано на 10 минутъ. Затѣмъ А. М. Бутлеровъ предложилъ приступить къ обсужденію вышепомянутаго предложенія проф. Ковалевскаго. Послѣ довольно продолжительныхъ и оживленныхъ дебатовъ, предложеніе проф. Ковалевскаго было отвергнуто большинствомъ голосовъ, и Предсѣдателемъ А. М. Бутлеровымъ редактированъ слѣдующій отвѣтъ въ Комитетъ IV Съѣзда:

«Обсудивъ предложеніе проф. Ковалевскаго, химическая секція, въ засѣданіи которой не участвовали при этомъ обсужденіи члены минералого-геологической секціи, пришла къ заключенію, что въ виду существованія Журнала Русскаго Химическаго Общества, въ которомъ помѣщаются нынѣ рефераты о всѣхъ новыхъ работахъ,—осуществленіе предложенія проф. Ковалевскаго, по отношенію собственно къ химіи, въ настоящее время не представляетъ необходимости и едва-ли возможно. Осуществленіе это, по мнѣнію секціи, должно быть предоставлено частной инициативѣ.»

Обсужденіе предложенія проф. Фаминцина отложено до слѣдующаго засѣданія.

ТРЕТЬЕ ЗАСѢДАНІЕ

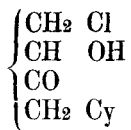
24-го АВГУСТА 1873 ГОДА.

Засѣданіе было открыто профессоромъ А. П. Бородинымъ. Предсѣдатель предложилъ въ секретари Г. Г. Густавсона.

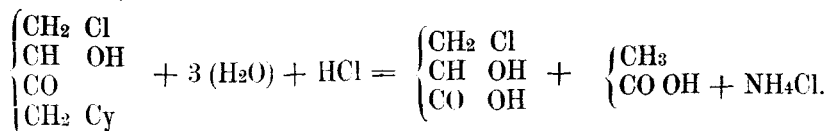
Предсѣдатель заявилъ, что изъ секціи математики и физики представленъ въ секцію химіи кусокъ олова, обладающій свойствомъ разсыпаться отъ легкихъ ударовъ. Это олово было доставлено въ секцію математики и физики почетнымъ членомъ казанскаго университета А. Θ. Поповымъ, гдѣ, послѣ разсмотрѣнія, было рѣшено передать этотъ интересный кусокъ олова въ секцію химіи, членами которой онъ и былъ разсмотрѣнъ въ настоящемъ засѣданіи.

Затѣмъ были сдѣланы слѣдующія сообщенія:

1) Доцентомъ Г. Н. Глинскимъ: а) О продуктѣ дѣйствія ціанистаго калия на хлор-уксусный альдегидъ. Г. Н. Глинскій заявилъ, что то маслообразное вещество, которое получается дѣйствіемъ ціанистаго калия на хлор-уксусный альдегидъ и которому дано было раньше названіе «ціан-хлор-гидрина эфил-глицерина,» распадается подъ вліяніемъ водныхъ галоидныхъ кислотъ на хлоромолочную и уксусную кислоты и нашатырь. Кромѣ того привелъ результаты новыхъ анализовъ, изслѣдуемаго имъ вещества, которые довольно хорошо согласуются съ составомъ тѣла (C_2H_3ClO , C_2H_3CuO). Далѣе, принявъ во вниманіе съ одной стороны происхожденіе этого тѣла изъ хлор-уксуснаго альдегида и съ другой — его распаденіе на хлоромолочную и уксусную кислоты, высказалъ свое предположеніе объ его строеніи. По этому предположенію оно представляется соединеніемъ ціан-альдегида съ хлор-альдегидомъ и, вѣроятно, имѣетъ строеніе, выражаемое формулою:



Что касается распаденія этого тѣла подъ вліяніемъ галоидоводородныхъ кислотъ, то оно, вѣроятно, происходитъ не въ томъ мѣстѣ, гдѣ произошло спайваніе ціан-альдегида съ хлор-альдегидомъ, а въ другомъ, т. е. CO остается въ этой реакціи соединеннымъ съ болѣе сложной группой, содержащей въ своемъ составѣ хлоръ и водяной остатокъ, какъ показываетъ слѣдующее уравненіе:



На заявленіе Г. тотчасъ послѣдовали замѣчанія членовъ секціи; между про-

чимъ А. М. Бутлеровъ высказалъ, что, на основаніи тѣхъ данныхъ, которыя были приведены Глинскимъ въ пользу строенія, которое должно имѣть изслѣдуемое имъ тѣло, скорѣе нужно заключить, что это тѣло представляетъ сложное эфирное вещество и что,

если формулу $\begin{cases} \text{CH}_2 \text{ Cl} \\ \text{CH OH} \\ \text{CO} \\ \text{CH}_2 \text{ Cy} \end{cases}$ измѣнить въ $\begin{cases} \text{CH}_2 \text{ Cl} \\ \text{CH Cy} \\ \text{O} \\ \text{CO} \\ \text{CH}_3 \end{cases}$, то, по его мнѣнію, совершенно

естественно объясняется его распаденіе на хлоромолочную и уксусную кислоты. На замѣчаніе А. М. Бутлерова Г. объяснилъ, что въ своемъ заявленіи онъ не предлагаетъ положительныхъ заключеній.

б) О іодомолочной кислотѣ. Іодомолочная кислота довольно легко получается изъ хлоромолочной реакціей двойнаго обмѣна съ іодистымъ калиемъ, при 50° нагрѣванія. Іодомолочная кислота плавится отъ $84 - 85^\circ$ (безъ поправки). Цинковая соль получается насыщеніемъ кислоты углекислымъ цинкомъ, при обыкновенной температурѣ. Она кристаллизуется въ неправильныхъ, одна на другую нагроможденныхъ табличкахъ.

с) О продуктахъ охлоренія хлористаго этила.

2) Проф. А. М. Зайцевъ сообщилъ: а) о возстановленіи хлористаго сукцинила. Дѣйствуя на это тѣло смѣсью уксусной кислоты съ амальгамой натрія, въ эфирномъ растворѣ, получается янтарный альдегидъ, который кипитъ при $201^\circ - 203^\circ$, растворяется въ водѣ и даетъ съ двусѣрнистою щелочью кристаллическое соединеніе. Янтарный альдегидъ претерпѣваетъ слѣдующія превращенія: при дѣйствіи двухромовислаго калия съ сѣрной кислотой или азотной кислоты даетъ янтарную кислоту: съ окисью серебра, рядомъ съ янтарнокислымъ серебромъ, даетъ серебрянную соль альдегидокислоты $\begin{matrix} \text{CH}_2 \text{ CON} \\ \text{CH}_2 \text{ CO.ON} \end{matrix}$ пятихлористый фосфоръ, какъ кажется, превращаетъ его въ двуххлоренный бутильный альдегидъ; ѣдкій баритъ и ѣдкая известь даютъ соли оксибутириновой кислоты. Свободная оксибутириновая кислота кристаллизуется, даетъ трудно кристаллизующіяся и расплывающіяся на воздухѣ баритовую и известковую соли; при окисленіи превращается въ янтарную кислоту и при дѣйствіи іодистаго водорода при 200° не даетъ бутириновой кислоты. Эту новую оксибутириновую кислоту предлагаетъ А. М. Зайцевъ назвать нормальной.—Изслѣдованіе продолжается.

б) Отъ имени своего и Н. И. Грабовскаго: о нѣкоторыхъ сѣрнистыхъ производныхъ изомерныхъ бутильныхъ алкоголей. Нормальные бутильный меркаптанъ и

сѣрнистый бутиль были приготовлены общимъ способомъ. Оба представляютъ жидкости, съ характернымъ чесночнымъ запахомъ. Первый кипитъ при 97° — 98° , второй — при 182° и имѣетъ уд. вѣсъ = 0,8523 при 0° . При дѣйствіи азотной кислоты, меркаптанъ превращается въ сульфобутиловую кислоту, баритовая соль которой кристаллизуется въ прозрачныхъ таблицеобразныхъ кристаллахъ съ одной частицей воды. Кристаллы вывѣтриваются даже подъ эксикаторомъ. Продуктъ дѣйствія азотной кислоты на сѣрнистый бутиль остался еще не изслѣдованъ. Такъ какъ точка кипѣнія нормальнаго сѣрнистаго бутила была довольно близка къ точкѣ кипѣнія сѣрнистаго бутила изъ алкоголя броженія, то и явилась необходимость, съ цѣлью болѣе точнаго опредѣленія точки кипѣнія, приготовить этотъ послѣдній изъ совершенно чистаго іодюра алкоголя броженія. Анализируя различныя фракціи сѣрнистаго бутила изъ алкоголя броженія, было найдено, что онъ кипитъ при 172° — 173° . Приготовленная изъ чистаго сѣрнистаго бутила окись кристаллизовалась въ иглахъ, плавящихся при 41° .

3) Г. Г. Густавсонъ заявилъ отъ имени студента спб. университета В. И. Селезнева, что при дѣйствіи хлористаго титана на сѣрный ангидридъ образуется хлористый сульфуриль.

4) Проф. А. Н. Поповъ сообщилъ замѣтку объ общности закона окисленія третичныхъ алкоголей; по его мнѣнію олефины, происходящія изъ третичныхъ алкоголей, будутъ, по всей вѣроятности, окисляться точно также какъ ихъ производители.

5) Ф. М. Флавицкій сообщилъ о полученіи и физическихъ свойствахъ іодюра, уксуснаго эфира и алкоголя изъ амилева, кипящаго при 25° и полученнаго дѣйствіемъ спиртоваго раствора фдеаго кали на іодюръ изоамильнаго алкоголя. Сходство температуръ кипѣнія этихъ соединений съ температурами кипѣнія такихъ же соединений изъ обыкновеннаго амилена, въ связи съ одинаковостію этихъ же свойствъ хлористоводородныхъ соединений, даетъ возможность производныя обоихъ амиленовъ разсматривать за тождественныя.

Въ заключеніе проф. А. П. Бородинъ предложилъ въ предсѣдатели на слѣдующее засѣданіе проф. А. Н. Попова. На это проф. А. Н. Поповъ заявилъ, что такъ какъ на слѣдующемъ засѣданіи предвидятся почти исключительно геологическія и минералогическія сообщенія, то онъ отказывается отъ предложенной ему чести и предлагаетъ въ предсѣдатели проф. минералогіи барона Ф. Ф. Розена.



ЧЕТВЕРТОЕ ЗАСѢДАНІЕ

27-го АВГУСТА 1873 ГОДА.

За отсутствіемъ избраннаго для настоящаго засѣданія предсѣдателемъ Ф. Ф. барона Розена, предсѣдательствовалъ проф. А. Н. Поповъ. По предложенію предсѣдателя избранъ былъ секретаремъ Ф. М. Флавицкій.

Заслушано было предложеніе комитета IV съѣзда русскихъ естествоиспытателей отъ 25 августа за № 1038 о доставленіи соображеній по устройству будущаго съѣзда въ избранную для этой цѣли комиссію. Вслѣдствіе чего предсѣдатель предложилъ приступить къ избранію мѣста будущаго съѣзда; по баллотировкѣ оказалось въ пользу города Варшавы 12, а въ пользу Харькова 5 голосовъ. Результаты этой баллотировки постановлено сообщить комиссіи.

По прочтеніи предсѣдателемъ предложенія проф. А. С. Фаминцина объ изданіи трудовъ обществъ естествоиспытателей при русскихъ университетахъ, собраніе, признавая справедливость доводовъ проф. А. С. Фаминцина, единодушно одобрило его предложеніе.

Затѣмъ приступлено было къ выбору члена въ особую комиссію для обсужденія предложенія проф. Н. О. Ковалевскаго объ открытіи отъ имени съѣзда періодическаго изданія рефератовъ объ успѣхахъ всѣхъ отраслей естественныхъ наукъ. Въ члены этой комиссіи былъ избранъ единогласно Ф. Ф. баронъ Розень.

Въ этомъ засѣданіи были сдѣланы слѣдующія сообщенія:

1) Проф. В. Ю. Рихтеръ: а) отъ имени А. Орловскаго «о способѣ приготовленія чистой соляной кислоты изъ сырой продажной, помощію новаго прибора.» Способъ основывается на выдѣленіи хлористо-водороднаго газа изъ раствора его, дѣйствіемъ сѣрной кислоты на холоду. Для переливанія сѣрной кислоты А. Орловскій употребляетъ сложный сифонъ, регулирующий притокъ сѣрной кислоты соразмѣрно съ выдѣленіемъ хлористо-водороднаго газа. Сѣрная кислота по сгущеніи снова можетъ быть употреблена для той же операціи. При сообщеніи показанъ былъ рисунокъ прибора, который будетъ приложенъ къ статьѣ въ трудахъ съѣзда. б) Отъ своего имени «о нѣкоторыхъ попыткахъ полученія третьяго изомернаго нитрофенола.» Изъ нитробромбензола, плавящагося при 125°, при нагрѣваніи съ растворомъ ѣдкаго кали, Рихтеръ получилъ ортонитрофенолъ. Подобнымъ образомъ Цинке изъ бромнитробензола, плавящагося при 38°, получилъ летучій нитрофенолъ. Третій же бромнитробензолъ съ т. пл. 56° не даетъ соотвѣтствующаго нитрофенола. При нагрѣваніи его въ запаянныхъ трубкахъ съ растворами ѣдкаго кали или натра до 150°, реакція не происходитъ; при болѣе же высокихъ температурахъ всѣ трубки постоянно взрывало. Подобнымъ-же образомъ идетъ реакція и со

спиртовымъ амміакомъ. Между тѣмъ какъ первые два бромнитробензола уже при 100° даютъ соотвѣтствующіе нитранилины, третій не реагируетъ при температурѣ до 240° . Сравнивая эти реакціи изомерныхъ бензоловыхъ производныхъ, принадлежащихъ къ тремъ изомернымъ рядамъ, съ содержаніемъ ихъ при другихъ реакціяхъ, какъ напр. при дѣйствіи синеродистаго калия, мы приходимъ къ заключенію, что способность къ реагированію замѣщенныхъ элементовъ или группъ зависитъ не только отъ относительнаго взаимнаго ихъ положенія (отъ принадлежности ихъ къ изомернымъ рядамъ), но и отъ условій реакціи и природы дѣйствующихъ реагентовъ.

2) Проф. А. М. Зайцевъ сообщилъ отъ имени студента каз. университета Туполева: а) «объ изомерѣ пировиннокислотной кислоты — эфилло-малоновой кислотѣ.» Какъ извѣстно, по предварительному сообщенію Туполева и Марковникова, изъ бромобутиринового эфира, вопреки указанію Вислиценуса, образуется одна только эфилломалоновая кислота. Тупольевъ, въ продолженіи послѣдняго года, занимался болѣе обстоятельнымъ обслѣдованіемъ кислоты, полученной имъ вмѣстѣ съ Марковниковымъ. Когда уже было окончено изслѣдованіе, въ печати появилась работа Вислиценуса и Уреха, въ которой находятся большая часть наблюденій подмѣченныхъ также и Тупольевымъ; поэтому А. М. Зайцевъ сообщилъ только о тѣхъ изслѣдованіяхъ Туполева, на которыя не указано въ работѣ Вислиценуса и Уреха. Тупольевъ нашелъ, что эфилломалоновая кислота, очищенная по способу Вислиценуса, всегда содержитъ незначительную примѣсь какого-то бром-продукта, отъ котораго удалось ее очистить продолжительнымъ нагрѣваніемъ на водяной банѣ. Баритовая соль эфилломалоновой кислоты кристаллизуется въ мелкихъ игольчатыхъ кристаллахъ безъ кристаллизаціонной воды. Известковая соль кристаллизуется въ призматическихъ кристаллахъ съ одной частицей воды и представляетъ то замѣчательное свойство, что труднѣе растворима въ горячей водѣ, чѣмъ въ холодной. Натронная соль представляетъ сиропообразную, не кристаллическую массу.

б) «О точкѣ кипѣнія бромобутиринового эфира.» Такъ какъ въ литературѣ существуетъ очень различныя указанія относительно точки кипѣнія этого вещества, то Тупольевъ занялся болѣе точнымъ опредѣленіемъ его точки кипѣнія. Сдѣлавъ анализъ нѣсколькихъ порцій, собранныхъ при перегонкѣ, между 183° и 176° , Тупольевъ былъ склоненъ принять, что точка кипѣнія бромобутиринового эфира лежитъ при 174° (съ поправкой 178°); однако опубликованная К. Гелль работа заставила его произвести еще нѣсколько анализовъ съ порціями, которыя перегоняются ниже указанныхъ градусовъ. Вотъ всѣ произведенные имъ анализы:

171⁰—172⁰ (съ погр. 175)

172⁰—173⁰ (съ погр. 176⁰)

1) 40, 87% Br.

1) 41, 8%

2) 41, 27% „

2) 41, 5%

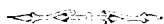
173°—174° (съ попр. 177°)	174°—175° (съ попр. 178°)
41, 49 Br.	1) 41, 35% Br.
	2) 41, 43% Br.
	3) 40, 95% Br.
	4) 5, 64 H
	5) 37, 17 C
	175°—176° (съ попр. 179°)
	41,56%

По теоріи въ бромобутириновомъ эфирѣ должно содержаться:

C=5,63%; H=36,91%; Br=41,02%.

Изъ приведенныхъ данныхъ ясно, что въ бромобутириновомъ эфирѣ, съ различными точками кипѣнія, разница между найденными и вычисленными цифрами очень незначительна, такъ что на основаніи представленныхъ данныхъ трудно опредѣлить его точку кипѣнія. Эта трудность еще болѣе увеличивается свойствомъ эфира нѣсколько разлагаться при перегонкѣ, такъ что порція эфира, собранная при извѣстныхъ градусахъ, при слѣдующей перегонкѣ переходитъ при болѣе низкой температурѣ. Перегоняя значительныя количества эфира, Туполевъ замѣтилъ, что большая часть эфира перегоняется при 174° (съ поправкой 178); потому онъ думаетъ, что эту температуру и можно считать точкою кипѣнія бромобутиринового эфира.

3) Лаборантъ харьк. унив. А. П. Эльтековъ сообщилъ: а) что разложение этилщавелеваго калия, при нагрѣваніи отъ 210° до 215°, сопровождается выдѣленіемъ окиси углерода и образованіемъ карбэтилата калия и б) что бромистый изобутиль нагрѣваніемъ въ запаянной трубкѣ до 230 — 240° превращается въ бромюръ триметилкарбинола; бромистый изоамилъ при тѣхъ же условіяхъ переходитъ въ бромисто-водородный амиленъ.



ПЯТОЕ ЗАСѢДАНІЕ

28-го АВГУСТА 1873 ГОДА.

Избранный въ предыдущемъ засѣданіи въ предсѣдатели проф. Ф. Ф. баронъ Розенъ, благодаривъ собраніе за оказанную ему честь, предложилъ избрать въ предсѣдатели настоящаго засѣданія проф. В. Ю. Рихтера. Секретаремъ приглашенъ А. А. Крыловъ.

1) А. Н. Гончаровъ сообщилъ о нѣкоторыхъ результатахъ своихъ геологи-

ческих изслѣдованій, касающихся состава каменно-угольной, пермской и юрской формаций въ Самарской губерніи.

Въ дебатахъ по этому сообщенію принимали участіе гг. Вѣнецкій, баронъ Розень, Крыловъ и Богословскій.

2) Далѣе г. Гончаровъ обратилъ вниманіе собранія на ископаемыя кости млекопитающихъ (лошади, быка, верблюда, *Elasmotherium* и проч.), найденныя имъ на берегу Волги въ Самарской губерніи, близъ деревни Хрящевки.

3) Г. Богословскій сообщилъ слѣдующее: а) Въ прошломъ 1872 г., въ весеннихъ №№ Самарскихъ губернскихъ вѣдомостей, было опубликовано, что въ участкѣ г. П. А. Рихтера открыты залежи горючихъ сланцевъ. Сланцы, о которыхъ шла рѣчь въ тѣхъ публикаціяхъ, были тогда же переданы мнѣ г. Рихтеромъ для опредѣленія ихъ достоинства, какъ горючаго матеріала и какъ матеріала для добыванія дегтя, при предложеніи отправиться на его участокъ для осмотра залежей этихъ сланцевъ.

Участокъ г. Рихтера лежитъ въ юго-восточной части Николаевского уѣзда, Самарской губерніи, около истоковъ р. Большаго Иргиза, при р. Крутой Солянки (одномъ изъ притоковъ р. Солянки, впадающей въ р. Камеликъ, притокъ р. Большаго Иргиза), на одномъ изъ отроговъ общаго Сырта, проходящаго по границамъ Николаевского и Бузулукскаго уѣздовъ съ землею Уральскаго Войска.

Геологамъ давно извѣстно, что юрскія образованія, залегая на осадкахъ пермской системы, идутъ въ юго-восточной Россіи въ Ю. В. направленіи отъ верховьевъ р. Большаго Иргиза по острогамъ Общаго Сырта, и что въ этомъ Сыртѣ они содержатъ въ своихъ пластахъ весьма смолистый горючій сланецъ.

На участкѣ г. Рихтера, въ обнаженіяхъ по правому берегу р. Крутой Солянки, я встрѣтилъ непосредственно подъ тонкимъ слоемъ чернозема довольно толстый слой желто-красной глины съ известковыми желваками незначительной ~~толщины~~. Подъ этой глиной лежатъ синевато-сѣрые глинистые сланцы, скоро переходящіе въ бурые смолистые сланцы. Толщина слоя послѣднихъ сланцевъ не превышаетъ 6 вершковъ на всемъ протяженіи участка г. Рихтера по берегу р. Крутой Солянки. Эти сланцы помѣщаются на довольно толстомъ слой синевато-сѣрой глины, подъ которой находится незначительной толщины слой, разбитый на отдѣльныя куски и переполненный белемнитами, аммонитами и друг. раковинами, пропитанными сѣрнымъ колчеданомъ. Слой этотъ поκειται на желтоватомъ пескѣ, въ которомъ встрѣчаются прослойки бурога цвѣта. Цвѣтъ этихъ прослоекъ, какъ мнѣ ~~показалось~~ при разсматриваніи ихъ содержимаго чрезъ лупу, зависитъ отъ примѣси къ песку мелко-раздробленнаго бурога угля.

Образки вышеупомянутыхъ пластовъ и найденныхъ въ нихъ окаменѣлостей

я передамъ въ свое время для дальнѣйшаго опредѣленія, въ геологическій кабинетъ казанскаго университета.

б) При помощи весьма неудовлетворительныхъ наскоро добытыхъ мною въ г. Самарѣ аптекарскихъ склянокъ и весьма неточныхъ маленькихъ аптекарскихъ вѣсовъ мнѣ удалось послѣ многократныхъ опытовъ надъ достоинствомъ горючихъ сланцевъ съ участка г. Рихтера получить слѣдующіе результаты.

При сжиганіи на воздухѣ 100 частей ихъ, распространяя сильный запахъ сѣрнистой кислоты и сильную копоть, оставляютъ 44 части золы, имѣющей видъ сѣровато-бѣлаго порошка.

При сухой перегонкѣ—100 частей оставляютъ въ ретортѣ 75—80 частей чернаго порошка, а въ приѣмникѣ, который охлаждался льдомъ съ солью, получалось 20—25 частей жидкости, запахъ которой напоминалъ запахъ дегтя каменнаго угля. Эта жидкость являлась обыкновенно раздѣленною на два слоя: верхній, незначительный по высотѣ, маслянистый съ зеленовато-бурымъ цвѣтомъ и нижній—болѣе высокій—водянистый съ стеклянно-бѣлымъ цвѣтомъ.

Жители той мѣстности, по которой течетъ р. Крутая Солянка, употребляютъ залегающіе тамъ сланцы, какъ горючій матеріалъ, только въ тѣхъ случаяхъ, когда находятся въ полѣ и не имѣютъ съ собою кизяка, который горитъ лучше тамошнихъ сланцевъ.

Источникъ, который даетъ начало р. Крутой Солянкѣ въ участкѣ г. Рихтера, вытекаетъ изъ обрыва праваго берега р. Крутой Солянки. Падая со слоя бурыхъ смолистыхъ сланцевъ, онъ оставляетъ на нихъ при выходѣ на воздухъ не большой почти оранжевый слой охры и распространяетъ запахъ сѣроводорода. Грязи, лежація у подножія этого обрыва, также издаютъ этотъ запахъ.

Какъ только явится у меня въ будущемъ 1874 г. болѣе свободнаго времени, чѣмъ теперь, такъ я сдѣлаю подробный анализъ вышепоименованныхъ сланцевъ, охры, грязи и воды.

4) Проф. Ф. Ф. баронъ Розенъ представилъ статью д-ра Роговича «О первобытномъ мѣстонахожденіи янтаря около Кіева,» присланную имъ для напечатанія въ трудахъ IV сѣзда.

5) Затѣмъ баронъ Розенъ прочелъ сообщеніе, присланное проф. Г. Е. Щуровскимъ, о нахожденіи въ пермской формациі Нижегородской губерніи (въ Княгининскомъ уѣздѣ, въ имѣніи Барона Жомини, Мелкофѣдѣ) минерала, въ которомъ проф. Щуровскій призналъ горную кожу.

6) А. А. Крыловъ сдѣлалъ слѣдующее сообщеніе. Въ прошломъ (1872) году я осматривалъ нижнее теченіе р. Меры, притока Волги (въ Кинешемскомъ уѣздѣ Костром. губ.); на берегахъ ея я нашелъ очень развитые юрскіе осадки, которые и описаны мною въ Bull. des Nat. de Mos. 1872. № 4. — Въ этихъ осадкахъ, глав-

ная масса которыхъ состоитъ изъ темносѣрыхъ сланцеватыхъ рухляковъ, заключается большое количество неправильныхъ кусковъ, часто значительныхъ размѣровъ, снабженныхъ обыкновенно отпечатками аммонитовъ (вѣроятно *Am. virgatus*) и состоящихъ изъ чернаго известковистаго вещества очень плотной консистенціи. Между этими кусками встрѣчается много конкрецій болѣе или менѣе правильной формы съ блестящими поверхностями, навидь одинаковаго съ упомянутыми кусками состава, — и образующихъ надъ рухляками цѣлый слой незначительной толщины (до 14 д.). Конкреціонныя образованія вообще представляютъ, по моему мнѣнію, большой интересъ, являясь результатомъ метаморфизма заключающей ихъ породы; эти же конкреціи привлекли мое вниманіе еще болѣе нѣкоторымъ сходствомъ съ фосфоритами. Поэтому я подвергъ ихъ химическому анализу и получилъ очень большое содержаніе фосфорнокислой извести. Но не имѣя возможности произвести детальнаго анализа и желая провѣрить результаты своего испытанія на фосфорную кислоту и известь, я обратился съ просьбою къ проф. П. А. Ильенкову, который, по свойственной ему внимательности, исполнилъ мою просьбу и сообщилъ мнѣ нынѣшнюю зимою (3 Октября) результаты анализа, произведеннаго подъ его личнымъ надзоромъ. Приводя здѣсь эти результаты, я пользуюсь случаемъ выразить мою признательность проф. П. А. Ильенкову.

Въ конкреціяхъ этихъ заключается:

Веществъ нераствор. въ соляной кислотѣ.	7, 26 ⁰ / ₁₀₀
Органическихъ веществъ	1, 26 »
Растворимой кремневой кислоты.	3, 07 »
Сѣрной кислоты	1, 37 »
Углекислоты	5, 28 :
Фосфорной кислоты	30, 56 ,
Окиси желѣза	слѣды
» алюминія.	3, 29 .
Извести	42, 26 »
Магnezіи.	1, 48 »
Марганца	слѣды
Неопредѣленныхъ щелочныхъ окисловъ	4, 17 »
	100, 00

При этомъ А. А. Крыловъ указалъ на промышленное значеніе этихъ фосфоритовъ и изложилъ свои соображенія о ихъ происхожденіи.

По поводу предложенія проф. Н. О. Ковалевскаго, секція минералогіи, геологіи и палеонтологіи постановила: имѣя въ виду, что въ «*Neues Jahrbuch*» и отчасти въ «Горномъ журналѣ» печатаются рефераты о вновь появляющихся

трудахъ, преимущественно заграничныхъ ученыхъ, секція находитъ желательнымъ имѣть ежегодные отчеты о появляющихся работахъ исключительно русскихъ изслѣдователей. При этомъ она полагаетъ цѣлесообразнымъ обратиться въ с.-петербургское минералогическое общество съ просьбою принять на себя редакцію и изданіе этихъ отчетовъ при «Запискахъ» общества, въ видѣ приложений съ отдѣльной нумераціей; а русскимъ изслѣдователямъ предлагаетъ высылать въ минералогическое общество краткіе отчеты о своихъ работахъ.

По окончаніи засѣданія въ предсѣдатели на слѣдующее засѣданіе былъ избранъ проф. Ф. Ф. баронъ Розенъ.

ШЕСТОЕ ЗАСѢДАНІЕ

29-го АВГУСТА 1873 ГОДА.

Въ засѣданіи предсѣдательствовалъ профессоръ Ф. Ф. баронъ Розенъ. Секретаремъ приглашенъ доцентъ Г. Н. Глинскій.

Согласно постановленію общаго собранія членовъ IV съѣзда отъ 27 августа, обсуждалась цѣль, на которую можетъ быть употреблена сумма, составившаяся изъ членскихъ взносовъ, именно 792 руб. Единогласно рѣшено предоставить ее обществу естествоиспытателей при казанскомъ университетѣ съ употребленіемъ для научныхъ цѣлей по усмотрѣнію общества.

Замѣмъ сдѣланы слѣдующія сообщенія:

1) Проф. баронъ Розенъ представилъ и пояснилъ собранію составленную имъ геологическую карту послѣтретичной и смежныхъ съ нею частей пермской формаціи въ Казанской губерніи. Цѣль, которую онъ имѣлъ въ виду при своихъ изслѣдованіяхъ, главнымъ образомъ состояла въ опредѣленіи границы и взаимныхъ отношеній между названными формаціями.

2) Кандидатъ матем. наукъ В. В. Преображенскій сдѣлалъ заявленіе «О значеніи скрытой теплоты кипѣнія и плавленія для химическихъ вопросовъ».

Для скрытой теплоты кипѣнія извѣстенъ такой законъ: отношеніе между скрытою частичной теплотою и абсолютной температурой кипѣнія постоянно для всѣхъ тѣлъ; на основаніи чего скрытою теплотою кипѣнія можно точно также пользоваться для опредѣленія числа атомовъ въ частицѣ пара, какъ и плотностію пара.

Можно поставить вопросъ: не существуетъ-ли подобный законъ для скрытой теплоты плавленія? Въ настоящее время отвѣтъ на этотъ вопросъ невозможенъ, такъ какъ мы не знаемъ числа атомовъ въ частицѣ твердаго или жидкаго тѣла; но для тѣхъ тѣлъ, частицы которыхъ состоятъ изъ одного и того же числа атомовъ, про-

вѣрка является возможною, такъ какъ вышеупомянутый законъ для этого случая измѣняется такъ: для всѣхъ тѣлъ, частицы которыхъ состоятъ изъ одного и того же числа атомовъ, отношеніе между атомною скрытою теплотою плавленія и температурою плавленія одинаково. Если допустимъ, что столь аналогичныя тѣла, какъ Zn, Cd и Hg, или Br и I, или KNO_3 и NaNO_3 , состоятъ изъ одинаковаго числа частицъ, то существованіе вышеупомянутаго закона дѣлается весьма вѣроятнымъ, какъ это видно изъ слѣдующей таблицы, гдѣ M есть атомный вѣсъ, (для сложныхъ—средній атомный вѣсъ), L скрытая теплота, T абсолютная температура плавленія и R—отношеніе $\frac{ML}{T}$

	M.	L.	T.	R.
Zn.	65.	28,1.	688.	2,6.
Cd.	112.	13,6.	593.	2,5.
Hg.	200.	2,8.	234.	2,4.
I.	128.	11,7.	383.	3,9.
Br.	80.	16.	253.	5,0.
KNO_3 .	20.	47,8.	612.	1,5.
NaNO_3 .	17.	63	583.	1,3.

3) Проф. А. М. Зайцевъ представилъ, присланную на его имя, работу г. Тавилдарова, подъ заглавіемъ: «Опыты изученія характера амміачныхъ остатковъ», послѣ чего онъ познакомилъ членовъ секціи съ фактической частью этой работы. Г. Тавилдаровъ предполагалъ изучить превращенія ацедиамина, какъ простѣйшаго вещества, заключающаго въ своемъ составѣ амидный и имидный остатки. Желая, прежде всего, разъяснить ходъ образованія ацедиамина при условіяхъ, данныхъ Штрекеромъ, Т. реагировалъ іодистымъ аммоніемъ на ацетонитрилъ, хлористымъ водородомъ на смѣсь солянокислаго ацетамида съ ацетонитриломъ, пашатыремъ на ацетамидъ и трех-хлористымъ фосфоромъ на смѣсь уксусной кислоты съ аммоніакомъ. Однако всѣ эти опыты не привели его къ рѣшенію поставленнаго вопроса, такъ какъ ни при одной изъ указанныхъ реакцій ацедиамина не образовалось; впрочемъ послѣдняго вещества онъ не получилъ и при условіяхъ данныхъ Штрекеромъ.

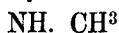
Затѣмъ въ работѣ излагаются результаты изслѣдованія относительно дѣйствія хлороформа на ацетамидъ, причемъ Т. расчитывалъ получить или метенил-триацетамидъ: $\text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CH}_3 \text{ CO})^3$, или тѣло съ формулой $\begin{cases} \text{NH}(\text{CH}_3 \text{ CO}) \\ \text{CH}=\text{N}(\text{CH}_3 \text{ CO}), \end{cases}$ или наконецъ вещество съ формулой $\text{CH}_3 \text{ CO N} \equiv \text{C}$. При опытахъ оказалось, что ацетамидъ и хлороформъ безъ присутствія йодка кали, не дѣйствовали другъ на дру-

га; въ присутствіи-же послѣдняго — давали уксусную, муравейную и хлороводородную соли калия, аммоніакъ и воду.

Въ заключеніе Т. описываетъ изслѣдованія относительно дѣйствія уксуснаго альдегида на ацетамидъ и дѣйствія хлористаго аммонія на мѣфил-ціанамидъ. При



первой реакціи получился этилиден-діацетимидъ $\text{CH}(\text{NH} \text{CH}_3 \text{CO})^2$ и при второй —



мѣфил-гуанидинъ: $\text{C} = \text{NH}_2$



4) Е. П. Зеленковъ сообщилъ о своемъ путешествіи, вмѣстѣ съ гг. горными инженерами Іорданомъ и Карпинскимъ, по каменно-угольной почвѣ западнаго отклоня южной половины Уральскаго хребта, и затѣмъ перешелъ къ описанію одной изъ замѣчательныхъ по своимъ особенностямъ пещеръ, посѣщенной имъ въ Илецкой Защитѣ.

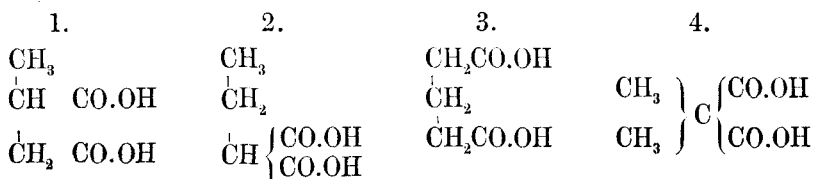
Въ заключеніе г. Зеленковъ представилъ на разсмотрѣніе секціи кусокъ обугленнаго дерева, покрытаго кристаллами поваренной соли и найденнаго имъ среди каменной соли, на глубинѣ 9-ти сажень отъ поверхности.



ИЗОМЕРЪ ПИРОВИННОКАМЕННОЙ КИСЛОТЫ: „ЭФИЛО - МАЛОНОВАЯ КИСЛОТА.“

А. Туполева.

По теоріи химическаго строенія, для кислотъ съ эмпирической формулой $C_3H_4O_4$, возможны 4 слѣдующихъ изомерныхъ водонзмѣненій:



Первый изомеръ полученъ давно и многими способами; второй-же изомеръ, по изслѣдованіямъ Вислиценуса,¹⁾ получается вмѣстѣ съ первымъ,—при дѣйствіи ѣдкаго кали на ціано-бутириновый эфиръ.

Исходя изъ нѣкоторыхъ теоретическихъ соображеній, я ожидалъ, что, при дѣйствіи брома на бутириновую кислоту, будетъ замѣщаться бромомъ только тотъ водородъ въ бутириновой кислотѣ, который принадлежитъ углеродному атому, связанному съ карбоксильной группой; и слѣдовательно изъ ціанобутириновой кислоты, приготовленной изъ этой бромобутириновой кислоты, долженъ получиться только второй изомеръ кислоты съ формулой $C_3H_4O_4$. По изслѣдованіямъ-же Вислиценуса, какъ указано выше, получаются изъ ціанобутириновой кислоты двѣ изомерныя кислоты; откуда можно, мнѣ кажется, заключить, что при прямомъ дѣйствіи брома на бутириновую кислоту образуются двѣ изомерныя бромобутириновыя кислоты.

¹⁾ J. pr. Chem. CIX, 19.

Принимая во вниманіе вышесказанное, я, вмѣстѣ съ проф. Марковниковымъ, предпринялъ изслѣдованіе, съ цѣлью провѣрить работу Вислиценуса, а также болѣе подробно изслѣдовать сиропообразную кислоту, полученную и принимаемую имъ за эфиломалоновую.

Приготовленіе кислоты $C_3H_8O_4$ велось такимъ-же способомъ, какой употреблялъ Heimgich Вук,¹⁾ для полученія изо-янтарной кислоты. — Бромобутириновый эфиръ, въ количествѣ одной частицы, нагрѣвался съ воднымъ растворомъ 4 частицъ ціанистаго калия. Нагрѣваніе производилось въ колбѣ съ обратно-поставленнымъ холодильникомъ до тѣхъ поръ, пока не исчезалъ запахъ бромобутиринового эфира. Полученная бурая жидкость нейтрализовалась сѣрной кислотой и выпаривалась почти до суха, затѣмъ сильно подкислялась сѣрной кислотой и извлекалась эфиромъ. По отгонкѣ эфира, въ колбѣ оставалась краснобурая жидкость, которая подъ эксикаторомъ превращалась въ сиропъ. Этотъ сиропъ растворялся въ водѣ и нагрѣвался съ ѣдкимъ кали въ колбѣ съ обратно-поставленнымъ холодильникомъ до тѣхъ поръ, когда переставалъ выдѣляться аммоніакъ. Жидкость, содержащая калийную соль кислоты $C_3H_8O_4$, обрабатывалась сѣрной кислотой и извлекалась эфиромъ. Кислота, перешедшая въ растворъ этого послѣдняго, по удаленіи эфира, оставалась въ видѣ жидкости, которая подъ эксикаторомъ превращалась въ кристаллическую массу, содержащую только очень незначительное количество жидкости. Кристаллы прожимались въ бумагѣ и обезцвѣчивались животнымъ углемъ.

Точка плавленія, полученныхъ такимъ образомъ кристалловъ, лежала при 105° . Кислота при быстромъ нагрѣваніи разлагалась на угольный ангидридъ и бутириновую кислоту. Известковая соль полученной кислоты представляла то замѣчательное свойство, что труднѣе растворялась въ горячей водѣ чѣмъ въ холодной; при нагрѣваніи она выдѣлялась изъ раствора въ видѣ толстыхъ призматическихъ кристалловъ. При нагрѣваніи кристалловъ до 120° вѣсъ ихъ почти не измѣнялся. При анализѣ получились слѣдующіе результаты: 0,5005 гр. соли дали 0,2675 гр. CaO , что отвѣчаетъ 21,37% Ca; по теоріи, если соль была безъ кристаллизаціонной воды, должно было бы получиться 23,53%. Поэтому можно было вывести, что известковая соль содержитъ одну частицу кристаллизаціонной воды, которую она, подобно ея аналогу — изо-янтарнокислой извести, трудно теряетъ при нагрѣваніи. По теоріи, въ соли съ формулой $\{C_3H_6CaO_4 + H_2O\}$, содержится 21,27% Ca.

Натронная соль кислоты, приготовленная дѣйствіемъ углекислаго натра, представляла сиропообразную, некристаллическую массу.

Разлагаемость полученной кислоты при нагрѣваніи на бутириновую кислоту и угольный ангидридъ, точка плавленія кислоты, а также свойства ея солей дава-

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 20.

ли право заключить, что полученная нами кристаллическая кислота представляет изомеръ пировиннокаменной кислоты, а не тождественна съ нею, какъ предполагалъ Вислиценусъ.¹⁾ О полученныхъ нами результатахъ было сообщено въ журналѣ русскаго химическаго общества, въ видѣ предварительнаго сообщенія.

Незначительное количество полученной тогда кристаллической кислоты не дало намъ возможности продолжать работу; поэтому я долженъ былъ заняться приготовленіемъ новой порціи кислоты.

Когда эфилло-малоновая кислота была получена во второй разъ, тогда появилась въ печати работа Вислиценуса и Уреха²⁾ «Ueber die Aethylmalonsäure», изъ которой видно, что кристаллическая кислота, принимаемая прежде В. за пировиннокаменную, считается теперь В. и У. изомеромъ послѣдней—эфилло-малоновой кислотой; жидкая-же кислота, признаваемая В. за эфилло-малоновую, принимается теперь указанными изслѣдователями,—оксибутириновой кислотой.

Принимая во вниманіе тотчасъ указанную работу В. и У., я долженъ былъ ограничить свое изслѣдованіе—изученіемъ только такихъ солей, которыя не были ими приготовлены. Мои изслѣдованія въ этомъ направленіи, какъ будетъ видно далѣе, вслѣдствіе нечистоты имѣвшихся у меня подъ руками солей, хотя не дали окончательныхъ результатовъ, тѣмъ не менѣе мнѣ удалось сдѣлать такіа наблюденія, изъ которыхъ нѣкоторые находятся въ противорѣчій съ показаніями В. и У., а на нѣкоторые не указано въ работѣ этихъ изслѣдователей.

Кристаллическая кислота, употребляемая мною для приготовленія солей, очищалась обезцвѣчиваніемъ, переводеніемъ въ свинцовую и мѣдную соли, разложеніемъ этихъ послѣднихъ сѣро-водородомъ и перекристаллизацией.

Баритовая соль получалась нагреваніемъ эфилло-малоновой кислоты съ углекислымъ баріемъ. Она легко растворялась въ водѣ и кристаллизовалась въ формѣ мелкихъ призматическихъ кристалловъ, которые не содержатъ кристаллизационной воды.

Для анализовъ соль сушилась при 100°, при анализѣ получились слѣдующіе результаты:

- 1) 0,6615 гр. вещества дали 0,554 гр. SO_4Ba .
- 2) 0,3745 гр. соли, очищенной промывкой альбеголемъ, дали 0,317 гр. SO_4Ba .
- 3) 0,337 гр. соли, очищенной перекристаллизацией изъ воды, первое осажденіе, дали 0,285 гр. SO_4Ba .
- 4) 0,2 гр. соли, очищенной перекристаллизацией изъ воды, второе осажденіе, дали 0,169 гр. SO_4Ba .

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 721.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 165, 93.

Въ процентахъ:

Найдено.				Вычислено для формулы:
1.	2.	3.	4.	$C_5H_6BaO_4$
Ва. 49,24	49,77	49,72	49,68	51, 31.

Серебрянная соль пригото́влялась осаждёнiемъ аммиачной соли кислоты азотнокислымъ серебромъ, при чемъ она являлась въ видѣ бѣлаго очень трудно растворимаго осадка.

При анализѣ этой соли получились слѣдующіе результаты:

- 1) 0,2925 гр. соли дали 0,1985 гр. серебра, что отвѣчаетъ 67,86% Ag.
- 2) 0,1435 гр. соли дали 0,0975 гр. серебра, что отвѣчаетъ 67,95% Ag.

По теоріи, въ соединеніи съ формулой $C_5H_6Ag^2O_4$, содержится 62,42%.

Такимъ образомъ изъ приведенныхъ анализовъ баритовой и серебряной соли, видно, что они были нечисты. Нечистота эта зависитъ отъ какихъ то бромпродуктовъ, въ чемъ я убѣдился тѣмъ, что растворилъ въ азотной кислотѣ тотъ остатокъ, который былъ полученъ при прокаливаніи серебряной соли, — при этомъ часть осталась нерастворившейся. — При изслѣдованіи оказалось, что этотъ нерастворившійся остатокъ представляетъ бромистое серебро.

Итакъ, на основаніи тотчасъ указаннаго изслѣдованія, дѣлается очевиднымъ, что кристаллическая кислота, очищенная по способу В. и У., не представляетъ еще совершенно чистаго вещества.

Отъ бромпродукта мнѣ удалось освободить кислоту только слѣдующимъ образомъ: безцвѣтная кристаллическая кислота (полученная разложеніемъ SH^2 мѣдной соли) была растворена въ водѣ, растворъ выпаринъ на водяной банѣ, и сухой, нѣсколько окрасившійся въ красноватый цвѣтъ, остатокъ нагрѣвался на водяной банѣ до совершеннаго его обезцвѣчиванія. Нужно замѣтить, что при такомъ нагрѣваніи часть кислоты возгоняется безъ разложенія.

Изъ кислоты очищенной такимъ образомъ была пригото́влена серебряная соль, при анализѣ которой получились слѣдующіе результаты: 0,15 гр. соли дали 0,0935 гр. серебра, что отвѣчаетъ 62,33% Ag; по теоріи должно было бы получиться 62,42% Ag.

Упомяну еще о мѣдной соли, которая отличалась отъ соли полученной В. и У. тѣмъ, что труднѣе растворялась въ водѣ, кристаллизовалась въ кристаллахъ моно или триклинноэдрической системы, и имѣла нѣсколько отличный цвѣтъ. Я получалъ эту соль въ видѣ осадка при кипяченіи раствора мѣдной соли, пригото́вленной дѣйстви́емъ углекислой мѣди на растворъ эфилло-маленовой кислоты. Къ сожалѣнію я не могъ сдѣлать анализа этой соли, такъ какъ она по несчастному случаю была потеряна и для пригото́вленія новой порціи не имѣлось готоваго матеріала.

МОНОБРОМОБУТИРИНОВЫЙ ЭФИРЪ.

А. Туполева.

Имѣя подъ руками довольно значительное количество монобромобутиринового эфира, я занялся опредѣленіемъ его точки кипѣнія. Такое изслѣдованіе было тѣмъ болѣе желательнымъ, что въ литературѣ существовали въ этомъ отношеніи разнорѣчивыя показанія.

Монобромобутириновый эфиръ приготовлялся обыкновеннымъ способомъ изъ бромобутириновой кислоты, которая въ свою очередь получалась изъ нормальной бутириновой кислоты. На одну частицу бутириновой кислоты бралось $1\frac{1}{4}$ частицы брома; избытокъ брома необходимъ для того, что часть его тратится на двубромобутириновую кислоту, которая всегда образуется вмѣстѣ съ монобромобутириновой кислотой. Нужно замѣтить, что количество дву-бромобутириновой кислоты зависитъ, при одномъ и томъ-же количествѣ брома, не только отъ температуры, какъ говоритъ Schneider,¹⁾ но и отъ продолжительности нагреванія. Если вести реакцію до тѣхъ поръ, пока содержимое трубокъ получитъ вино-красное окрашиваніе, то дву-бромобутириновой кислоты получается очень немного; если-же нагреваніе вести далѣе, пока содержимое приметъ желтоватый цвѣтъ, то тогда получается довольно много двубромобутириновой кислоты. — Поэтому реакцію нужно останавливать когда содержимое трубокъ приметъ вино-красный цвѣтъ. Нагреваніе производилось при температурѣ отъ 140° до 150° .

Приготовивъ монобромобутириновый эфиръ, онъ подвергался фракціонировкѣ; послѣ чего былъ сдѣланъ цѣлый рядъ анализовъ порцій, собранныхъ при различныхъ градусахъ въ предѣлахъ отъ 173° до 176° . — На основаніи анализовъ я думалъ принять точкою кипѣнія эфира 174° (съ поправкой 178°). Однако опублико-

¹⁾ J. B. 1861, 456.

ванная Carl Hell'емъ работа,¹⁾ (въ которой указывается, что, при атмосферномъ давлении въ 748 mm., монобромобутириновый эфиръ кипитъ при 171°—172°), заставила меня сдѣлать еще нѣсколько анализовъ эфира съ низшей точкой кипѣнія.

Приведу процентныя количества, которыя были найдены мною при анализѣ порцій эфира, собранныхъ при различныхъ температурахъ:

171° 173° (съ поправкой 175°)		173° 174° (съ поправкой 177°)		
1	2			
Br. 40,87	41,27	41,49		
172° 173° (съ поправкой 176°)		174° 175° (съ поправкой 178°)		
1.	2.	1.	2.	3.
Br 41,8	41,55	41,35	41,43	40,95
C "	"	37,17	"	"
H "	"	5,64	"	"
175° 176° (съ поправкой 179°)				
Br. 41,56.—				

По теоріи, въ бромобутириновомъ эфирѣ, содержится C = 36,92%, H = 5,64%. Br = 41,02%.

Изъ всѣхъ приведенныхъ данныхъ видно, что въ монобромобутириновомъ эфирѣ съ различными точками кипѣнія разница между найденными и теоритическими цифрами очень незначительна,—такъ что на основаніи представленныхъ анализовъ трудно опредѣлить точно его точку кипѣнія. Трудность эта еще болѣе увеличивается свойствомъ эфира нѣсколько разлагаться при перегонкѣ,—такъ что порція эфира, собранная при извѣстныхъ градусахъ, при слѣдующей перегонкѣ кипитъ уже при болѣе низкой температурѣ.

Перегоняя значительныя количества эфира, я замѣтилъ что большая часть его перегоняется при 174—175° (съ поправкой при 178°); поэтому думаю, что эту температуру можно считать точкой кипѣнія монобромобутиринового эфира.



¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 29.

О НѢКОТОРЫХЪ СЪРНИСТЫХЪ ПРОИЗВОДНЫХЪ ПЕРВИЧНЫХЪ БУ- ТИЛЬНЫХЪ АЛКОГОЛЕЙ.

Алексан. Зайцева и Никол. Грабовскаго.

Всестороннее изученіе изомерныхъ веществъ представляетъ, безспорно, единственно-вѣрный путь для вывода законностей, относительно вліянія различнаго строенія тѣлъ на ходъ ихъ превращеній и на измѣненія въ ихъ физическихъ свойствахъ. Сознавая важность этого положенія для развитія теоретической химіи, мы поставили себѣ задачею подвергнуть сравнительному изученію возможно большее число сѣрнистыхъ производныхъ изомерныхъ бутильныхъ алкоголей. Добытые по настоящее время нами факты, хотя еще далеко не отвѣчаютъ выполненію поставленной задачи, тѣмъ не менѣе мы рѣшаемся сообщить объ нихъ теперь-же съ тою цѣлью, чтобы удержать за нами право продолжать работу въ указанномъ направленіи. Такимъ образомъ мы рассматриваемъ настоящую работу, какъ первую часть принятыхъ нами изслѣдованій.

А. Сѣрнистыя производныя нормальнаго бутильнаго алкоголя.

Нормальный бутильный меркаптанъ приготовлялся нами дѣйствіемъ алкогольнаго раствора сульфъ-гидрата калия на іодюръ нормальнаго бутильнаго алкоголя, перегонявшійся между 127° и 132°. Послѣ четырехъ-часоваго нагрѣванія этой смѣси, въ колбѣ съ обратно-поставленнымъ холодильникомъ, содержимое колбы разбавлялось водою и отгонялось до тѣхъ поръ, пока переходящія въ пріемникъ капли, по прибавленіи воды, болѣе не мутились. Дистиллятъ разбавлялся большимъ количествомъ воды, всплывшее при этомъ масло отдѣлялось отъ остальной жидкости, промывалось водою, сушилось хлористымъ кальціемъ и подвергалось фракціонированной перегонкѣ. При фракціонировкѣ собиралась часть переходящая, при атмос-

ферномъ давленіи въ 756 mm при 17°, между 97° и 98° (термометръ погружался въ парахъ до +5°, температура около перегоннаго аппарата было 25°).

При анализѣ этой порціи получились результаты достаточно хорошо согласующіеся съ формулой бутильнаго меркаптана, а именно: 0,1545 гр. вещества дали 0,2995 гр. CO₂ и 0,1555 гр. H₂O.

Въ процентахъ:

	Найдено:	Вычислено для формулы	$\left. \begin{array}{l} \text{C}_4 \text{ H}_9 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{S}$
C	52,87	53,33	
H	11,18	11,11	

Нормальный бутильный меркаптанъ представляетъ легко-подвижную жидкость, которая обладаетъ довольно сильнымъ чесночнымъ запахомъ. Кипитъ онъ (безъ поправки) при 97°-98° (данныя для поправки см. выше). Онъ легче воды и въ ней почти не растворяется; съ алкоголемъ и эфиромъ смѣшивается во всѣхъ отношеніяхъ. Натрій легко растворяется въ немъ съ выдѣленіемъ водорода и образованіемъ кристаллическаго меркаптида. Азотная кислота дѣйствуетъ на него довольно энергично.

Для изученія продукта этой послѣдней реакціи, бралось около 3-хъ гр. вещества, которыя и обрабатывались крѣпкой азотной кислотой. Азотнокислый растворъ меркаптана, по окончаніи реакціи, разбавлялся нѣсколько разъ водой и выпаривался на водяной банѣ до улетучиванія всей азотной кислоты. Полученный остатокъ разбавлялся водой, нейтрализовался углекислымъ баріемъ и растворъ баритовой соли сначала сконцентрировывался на водяной банѣ, а затѣмъ подъ эксикаторомъ. Баритовая соль кристаллизовалась въ довольно большихъ, прозрачныхъ, таблицеобразныхъ кристаллахъ которые даже подъ эксикаторомъ, вслѣдствіе потери кристаллизаціонной воды, дѣлались скоро матовыми.

Для опредѣленія кристаллизаціонной воды, отбирались прозрачные кристаллы. Получились слѣдующіе результаты: 1,9861 гр. вещества, при нагрѣваніи до 120°, потеряли въ вѣсъ 0,0739 гр., что отвѣчаетъ 3,72% H₂O.

По теоріи, если баритовая соль имѣетъ формулу $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_4 \text{ H}_9 \text{ SO}^2 \text{ O} \\ \text{C}_4 \text{ H}_9 \text{ SO}^2 \text{ O} \end{array} \right\} > \text{Ba} + \text{H}^2 \text{ O}$ должно было-бы получиться 4,19%.

Эти данныя показываютъ, что хотя взятые кристаллы казались совершенно прозрачными, тѣмъ не менѣе они уже успѣли потерять нѣсколько воды.

При анализѣ сухой баритовой соли получились слѣдующіе результаты:

1. 0,3947 гр. вещества дали 0,2258 гр. SO₄ Ba
2. 0,3115 " " " 0,176 " "

Въ процентахъ:

Найдено:		Вычислено для формулы
1.	2.	$\begin{matrix} \text{C}_4 \text{ H}_9 \text{ SO}_2 \text{ O} \\ \text{C}_4 \text{ H}_9 \text{ SO}_2 \text{ O} \end{matrix} > \text{Ba}$
33,63	33,22	33,33

Подробнѣмъ изученіемъ свойствъ нормальной сульфo-бутиловой кислоты, а также свойствъ ея солей, занимается въ настоящее время одинъ изъ насъ (Гравовскій).

Нормальный стрнистый бутиль приготовлялся кипяченіемъ алкогольнаго раствора односѣрнистаго калия съ іодюромъ нормальнаго бутильнаго алкоголя. При приготовленіи этого сѣрнистаго соединенія, а также при его выдѣленіи поступалось совершенно также, какъ и при меркаптанѣ. Сырой продуктъ, высушенный хлористымъ кальціемъ, при первой перегонкѣ переходилъ большею частью между 170° и 185°. При фракціонировкѣ этой порціи, собирались часть переходящая, при атмосферномъ давленіи въ 754,4 мм при 13,3°, при 180° (температура около перегоннаго аппарата была 36°, термометръ погружался въ паряхъ до 0°), и часть кипящая, при атмосферномъ давленіи въ 750 мм при 13,3°, при 182° (температура около перегоннаго аппарата была 46°, термометръ погружался въ паряхъ до 0°).

При анализѣ, двухъ послѣднихъ порцій, получились слѣдующіе результаты:

1) 0,146 гр. вещества, перегоняющагося при 180°, дали 0,3495 гр. CO₂ и 0,1655 гр. H₂O.

2) 0,1655 гр. вещества, перегоняющагося при 182°, дали 0,3975 гр. CO₂ и 0,185 гр. H₂O.

Въ процентахъ:

Найдено:		Вычислено для формулы:
1.	2.	$\begin{matrix} \text{C}_4 \text{ H}_9 \{ \\ \text{C}_4 \text{ H}_9 \} \text{ S :} \end{matrix}$
C 65,29	65,50	65,75
H 12,59	12,42	12,32

Приведенныя аналитическія данныя показываютъ, что часть кипящая при 182° представляетъ чистый сѣрнистый бутиль.

Нормальный сѣрнистый бутиль обладаетъ характернымъ для сѣрнистыхъ соединений запахомъ. Кипитъ онъ (безъ поправки) при 182° (данныя для поправки см. выше). Въ водѣ онъ не растворяется и легче ея, уд. вѣсъ при 0° = 0,8523; съ алкоголемъ и эфиромъ смѣшивается во всѣхъ отношеніяхъ. Азотная кислота дѣйствуетъ на него довольно сильно. Исслѣдованіе продукта этой послѣдней реакціи еще не закончено.

В. Спирнистыя производныя бутильнаго броженія.

Меркантизъ, отвѣчающій этому бутильному алкоголю, какъ извѣстно, былъ уже довольно давно приготовленъ Нитман'омъ¹⁾; продуктъ же его окисленія азотной кислотой былъ изслѣдованъ Е. Mylius'омъ²⁾.

Что касается до сѣрнистаго бутила, соотвѣтствующаго алкоголю броженія, то онъ былъ полученъ однимъ изъ насъ въ то время, когда производилось изслѣдованіе—дѣйствія азотной кислоты на односѣрнистыя соединенія алкогольныхъ радикаловъ. Въ то время было найдено, что точка кипѣнія этого сѣрнистаго бутила лежитъ между 176° и 185°, а слѣдовательно — довольно близко подходящая къ точкѣ кипѣнія нормальнаго сѣрнистаго бутила. Но такъ какъ извѣстно, что, сравнительно съ нормальными веществами, ихъ изомеры должны обладать низшей температурой кипѣнія, то это обстоятельство заставило насъ заключить, что, бывшее въ рукахъ одного изъ насъ, вещество не представляло чистаго сѣрнистаго бутила. Чтобы убѣдиться въ справедливости сдѣланнаго заключенія, мы занялись приготовленіемъ этого сѣрнистаго бутила, съ цѣлью болѣе точнаго опредѣленія его точки кипѣнія.

Для приготовленія былъ взятъ нами совершенно чистый іодюръ бутильнаго алкоголя броженія. Приготовленіе сѣрнистаго бутила, а также и его выдѣленіе, производилось нами совершенно такъ же, какъ поступалось при нормальномъ сѣрнистомъ бутилѣ. Сырой продуктъ, высушенный хлористымъ кальціемъ, при первой перегонкѣ, перегонялся большею частью между 160°—175°. При перегонкѣ этой порціи были отдѣльно собраны часть кипящая между 165°—170° и часть перегоняющаяся между 170° и 175°. Каждая изъ этихъ порцій фракціонировалась отдѣльно, при чемъ изъ первой выдѣлялась часть кипящая, при атмосферномъ давленіи въ 743,3 mm при 13,3°, между 167° и 168° (термометръ находился въ парахъ до 0° и температура около перегоннаго аппарата была 30°); а изъ второй перціи часть переходящая, при атмосферномъ давленіи въ 747 mm при 13,3°, между 172° и 173° (термометръ погружался въ парахъ до 0°, температура около перегоннаго сосуда была 38°).

При анализахъ обѣихъ порцій получились слѣдующіе результаты:

1) 0,15 гр. вещества, перегоняющагося при 167°—168°, дали 0,3575 гр. CO₂ и 0,1685 гр. H₂O.

2) 0,149 гр. вещества, перегоняющагося при 172° 173°, дали 0,3595 гр. CO₂ и 0,1685 гр. H₂O.

¹⁾ Ann. Ch. Pharm. 95, 256.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1871, 978.

Въ процентахъ:

Найдено:		Вычислено для формулы:
1.	2.	$\left. \begin{matrix} C_4 H_9 \\ C_4 H_9 \end{matrix} \right\} S$
C 65,00	65,80	65,75
H 12,48	12,56	12,32

Изъ этихъ анализовъ видно, что сѣрнистый бутиль изъ алкоголя броженія кипитъ при 172° — 173° .

Этотъ сѣрнистый бутиль, по наружному виду, нисколько не отличается отъ нормальнаго. Съ азотной кислотой реагируетъ очень энергично.

Обработавъ около 5 гр. сѣрнистаго бутила крѣпкой азотной кислотой, смѣсь сначала нѣсколько нагрѣвалась на водяной банѣ, затѣмъ разбавлялась водою и извлекалась эфиромъ. Эфирный растворъ, для окончательнаго удаленія изъ него азотной кислоты, взбалтывался съ слабымъ растворомъ углекислаго натрія, затѣмъ эфиръ изъ него удалялся выпариваніемъ. Остатокъ, при охлажденіи, застывалъ въ кристаллическую массу, которая при комнатной температурѣ снова сплавлялась, но только не сполна. Это обстоятельство заставило насъ заключить, что полученный продуктъ не представляетъ еще совершенно чистаго вещества.

Для очистки его поступалось слѣдующимъ образомъ: Продуктъ тщательно сушился подъ эксикаторомъ, затѣмъ сплавлялся, и переливался въ тонкую пробирку, въ которой онъ снова охлаждался до застыванія. Послѣ этого, пробирка съ веществомъ опрокидывалась надъ стаканчикомъ и въ такомъ положеніи оставлялась спокойно стоять подъ эксикаторомъ до тѣхъ поръ, пока при обыкновенной комнатной температурѣ не стекла вся сплавившаяся часть.

Оставшіеся въ пробиркѣ кристаллы плавилась при 35° и при анализѣ дали слѣдующіе результаты:

- 1) 0,1593 гр. вещества дали 0,335 гр. CO_2 и 0,16 гр. H_2O .
- 2) 0,2967 " " " 0,621 " " " 0,288 " "

Въ процентахъ:

Найдено:		Вычислено для формулы:
1.	2.	$\left. \begin{matrix} C_4 H_9 \\ C_4 H_9 \end{matrix} \right\} SO$
C 57,35	57,08	59,25
H 11,16	10,80	11,11

Эти цифры показали, что полученный продуктъ не былъ еще совершенно чистъ. Для дальнѣйшей очистки его, кристаллы взбалтывались съ водою, при чемъ

они сплавлялись и всплывали въ видѣ масла. Это масло отдѣлялось отъ воды, тщательно сушилось подѣ эксикаторомъ, затѣмъ переносилось въ пробирку и охлаждалось до застыванія. Пробирка съ веществомъ опрокидывалась и ставилась въ такомъ положеніи въ стаканчикъ, который помѣщался подѣ колоколомъ надѣ сѣрной кислотой, изъ котораго выкачивался воздухъ. Выдѣляющіеся изъ кристалловъ, при выкачиваніи, пузырьки воздуха благопріятствовали болѣе совершенному стеканію жидкой части съ кристалловъ. Очищенный такимъ образомъ продуктъ плавился при 41° , и при его анализѣ получились слѣдующіе результаты:

0,1835 гр. вещества дали 0,396 гр. CO_2 и 0,185 гр. H_2O .

Въ процентахъ.

	Найдено:	Вычислено для формулы $\left. \begin{matrix} \text{C}_4 \text{H}_9 \\ \text{C}_4 \text{H}_9 \end{matrix} \right\} \text{SO}$.
C	58,85	59,25
H	11,20	11,11

Эти аналитическія данныя показываютъ, что полученный продуктъ, послѣ второй очистки, представляетъ чистую окись сѣрнистаго бутіла.

Окись сѣрнистаго бутіла изъ алкоголя броженія кристаллизуется послѣ сплавленія въ иглчатыхъ кристаллахъ, которые плавятся при 41° и застываютъ при 30° . Въ водѣ она почти не растворяется; въ алкоголь и эфиръ —напротивъ очень легко.

Итакъ настоящіе результаты изслѣдованій показали намъ, что сѣрнистый бутіль изъ алкоголя броженія, бывшій прежде въ рукахъ одного изъ насъ, не представлялъ совершенно чистаго вещества, вслѣдствіе чего и свойства полученнаго тогда продукта окисленія не вполне согласуются со свойствами такого-же продукта, полученнаго въ настоящее время.

Прибавленіе. Студентъ Ивановъ предпринималъ опыты для приготовленія третичнаго сѣрнистаго бутіла; однако это изслѣдованіе, по настоящее время, не привело къ желаемымъ результатамъ. При дѣйствіи односѣрнистаго калия, въ алкогольномъ растворѣ, на іодюръ третичнаго бутіла, получались только слѣды жидкости съ чесночнымъ запахомъ; большая же часть іодюра разлагалась на іодистый водородъ и бутіленъ. Быть можетъ получаться лучшіе результаты, когда вмѣсто односѣрнистаго калия будутъ взяты въ реакціи односѣрнистыя соединенія какихъ либо другихъ металловъ, подобно тому какъ это дѣлалъ Бутлеровъ при приготовленіи ціанистаго третичнаго бутіла. Опыты въ этомъ направленіи производятся.

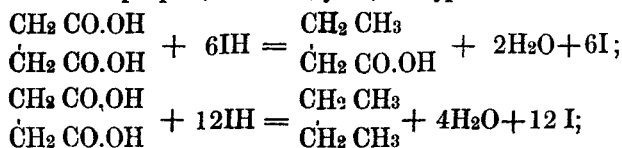


О ВОЗСТАНОВЛЕНІИ ХЛОРИСТАГО СУКЦИНИЛА.

Александра Зайцева.

Предѣльныя двуатомныя двуосновныя кислоты жирнаго ряда, заключающія въ своемъ составѣ углеводородные радикалы, хотя съ давнихъ поръ были предметомъ обширныхъ и вмѣстѣ съ тѣмъ многостороннихъ изслѣдованій, — тѣмъ не менѣе, какъ названныя кислоты, такъ и ихъ ближайшія производныя, остались по настоящее время мало изслѣдованы, относительно реакціи возстановленія.

Послѣ того, какъ Клаусъ¹⁾ показалъ, что изъ янтарной кислоты, вопреки указаніямъ Чорча,²⁾ не образуется оксибутириновой кислоты, — въ химической литературѣ, на сколько мнѣ извѣстно, осталось только два факта, касающіеся возстановленія вышеуказанныхъ кислотъ. Я говорю объ открытыхъ Бертело,³⁾ при дѣйствіи ІН, превращеніяхъ янтарной кислоты въ бутириновую кислоту и въ діэфилъ. Если мы выразимъ эти превращенія слѣдующими уравненіями:



то дѣлается очевиднымъ, что здѣсь возстановленіе въ янтарной кислотѣ распространяется или на одну или на обѣ карбоксильныя группы, при чемъ возстановленіе этихъ послѣднихъ, въ обоихъ случаяхъ, доходить до конца. Однако, эти, реализированныя Бертело, превращенія янтарной кислоты представляютъ собою только два случая возстановленія двуосновныхъ двуатомныхъ кислотъ, — тогда какъ по теоріи такихъ случаевъ мыслимо еще нѣсколько. Всѣ теоретически-возможные случаи можно раздѣлить на двѣ категоріи: а) на превращенія, при кото-

¹⁾ Ann. Ch. Pharm. 146, 49. J. B. 1867, 345.

²⁾ Ann. Ch. Pharm. 130, 53.

³⁾ Ann. Ch. Pharm. 147, 376.

рыхъ претерпѣваетъ большее или меньшее возстановленіе одна карбоксильная группа, и б) превращенія при которыхъ возстановленіе распространяется, въ большей или меньшей степени, на обѣ карбоксильныя группы. Если взять напримѣръ янтарную кислоту, то при превращеніяхъ первой категоріи должны образоваться слѣдующія тѣла:

1.	2.	3.
CH_2CONH $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CO.OH,}$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CO.OH,}$	CH_2CH_3 $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CO.OH;}$
Альдегидокислота.	Нормальная оксибутириновая кислота.	Нормальная бутириновая кислота.

при превращеніяхъ-же второй категоріи должны получиться слѣдующія вещества:

1.	2.	3.	4.
CH_2CONH $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CONH,}$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CONH,}$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{OH}$	CH_2CH_3 $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3.$
Янтарный альдегидъ.	Альдегидо-алкоголь.	Нормальный бутил-гликоль.	Діэфиръ.

Послѣ того, какъ мнѣ удалось найти довольно практическій способъ возстановленія одноосновныхъ кислотъ, я предпринялъ изслѣдованія, съ цѣлью примѣнить этотъ способъ и къ возстановленію вышеуказанныхъ двуосновныхъ кислотъ. Руководясь ходомъ возстановленія одноосновныхъ кислотъ, я рассчитывалъ получить, при своихъ опытахъ, результаты отличные отъ полученныхъ Бертело.

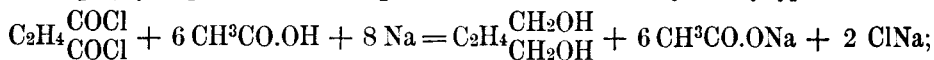
Мнѣ казалось, — если-бы мнѣ удалось получить изъ янтарной кислоты которое-либо изъ вышеуказанныхъ соединений, за исключеніемъ бутириновой кислоты и діэфила, — что такіе результаты были-бы интересны не только потому, что они познакомили насъ съ новыми метаморфозами янтарной кислоты, но еще и потому, что они дали-бы возможность изучить тѣла съ такимъ строеніемъ, знакомство съ которыми крайне желательно съ теоретической точки зрѣнія. Въ самомъ дѣлѣ, если-бы возстановленіе ограничилось одной карбоксильной группой въ янтарной кислотѣ, то мы получили-бы возможность изучить настоящіе гомологи гліоксильной и глицероловой кислотъ; если-же оно распространилось-бы на обѣ карбоксильныя группы, то намъ представилась-бы возможность познакомиться или съ настоящими гомологами гліоксала и эфирнаго глицола, или наконецъ — съ тѣломъ аналогичнымъ по строенію алдолу Вюрца, низшаго представителя которыхъ по настоящее время еще неизвѣстно.

Не смотря на довольно значительный промежутокъ времени, протекшій съ тѣхъ поръ какъ была начата моя работа, — вслѣдствіе незначительнаго выхода получаемого при реакціи продукта и тѣхъ затрудненій, которыя встрѣтились при опредѣленіи его натуры, — я еще не успѣлъ довести свои изслѣдованія до желаемого конца; тѣмъ не менѣе, побуждаемый казавшимся мнѣ интересомъ уже добытыхъ

мною результатовъ, я рѣшаюсь сообщить объ нихъ теперь-же, удерживая за собою право продолжать работать съ полученными мною тѣлами.

Матеріаломъ для моихъ изслѣдованій, какъ уже было указано, послужила янтарная кислота, которая для реакціи превращалась въ хлористый сукцинилъ. Этотъ послѣдній, употребляемый мною для реакціи, кипѣлъ между 180° и 195°. Возстановляющими веществами служили тщательно обезвоженная уксусная кислота (Eisessig) и трехъ-процентная амальгама-натрія.

При возстановленіи хлористаго сукцинила, мнѣ не удалось вести реакцію такъ, какъ это дѣлалось при хлороангидридахъ одноосновныхъ кислотъ, — такъ какъ при смѣшеніи хлористаго сукцинила съ уксусной кислотой, даже на холоду, почти тотчасъ начиналась реакція, сопровождаемая выдѣленіемъ хлористаго водорода и какого-то кристаллическаго вещества, — вѣроятно янтарнаго ангидрида. Поэтому мнѣ предстояло еще найти такое растворяющее вещество, которое препятствовало-бы входить уксусной кислотѣ въ реакцію съ хлористымъ сукциниломъ. Такое вещество было скоро мною найдено, — это былъ обезвоженный и свободный отъ алкоголя обыкновенный эфиръ. Количества хлористаго сукцинила уксусной кислоты и амальгамы-натрія, употребляемыхъ въ реакцію, отвѣчали слѣдующему уравненію:



причемъ въ каждую отдѣльную операцію бралось обыкновенно отъ 100 гр. до 150 гр. хлористаго сукцинила. Уксусная кислота предварительно разбавлялась двойнымъ объемомъ эфира и въ эту смѣсь, при охлажденіи и предъ самымъ началомъ веденія реакціи, вливался хлористый сукцинилъ. Сухая амальгама-натрія всыпалась въ большой стеклянный баллонъ, который былъ снабженъ каучуковой пробкой съ тремя отверстіями: чрезъ одно отверстіе пробки проходила воронка съ краномъ, посредствомъ которой вливалась вышеуказанная смѣсь, чрезъ другое отверстіе пропусклась толстая мѣдная проволока, предназначавшаяся для перемѣшиванія амальгамы-натрія, и наконецъ — чрезъ третье отверстіе пропусклась согнутая стеклянная трубка, которая соединяла баллонъ съ колбой, въ которой собирался эфиръ перегоняющійся отъ теплоты развивающейся при реакціи. Предъ началомъ реакціи амальгама-натрія покрывалась слоемъ эфира, баллонъ хорошо охлаждался водой со льдомъ и смѣсь приливалась на амальгаму сначала каплями и затѣмъ, когда замѣчалось что реакція идетъ уже не очень бурно, приливаніе было увеличено до тонкой струи. Во все время приливанія, содержимое баллона тщательно перемѣшивалось мѣдной проволокой; впрочемъ это перемѣшиваніе, чрезъ нѣкоторые промежутки времени, производилось и тогда, когда уже была влита вся взятая для реакціи смѣсь. Баллонъ съ содержимымъ оставлялся спокойно стоять

до слѣдующаго дня; въ этотъ день перемѣшиваніе производилось до тѣхъ поръ, пока уже не замѣчалось болѣе выдѣленія пузырьковъ газа.

По окончаніи реакціи, содержимое баллона состояло изъ металлической ртути и твердаго вещества, пропитаннаго жидкостью, — состоящей главнымъ образомъ изъ эфира. Твердое вещество отдѣлялось отъ ртути и, вмѣстѣ съ пропитывающей жидкостью, складывалось на фильтръ, на которомъ оно промывалось эфиромъ. Чтобы достигнуть однако болѣе совершеннаго извлеченія, необходимо было сухой остатокъ растирать въ ступѣ и затѣмъ обрабатывать еще два или три раза эфиромъ.

Изъ соединенныхъ эфирныхъ вытяжекъ, эфиръ отгонялся; полученный жидкій остатокъ переливался въ небольшую колбочку и подвергался перегонкѣ съ термометромъ. Порція, переходящая между 180° и 220° , собиралась отдѣльно. При фракціонированной перегонкѣ этого дистиллята была получена жидкость, кипящая при атмосферномъ давленіи въ 761mm при 16° , между 196° и 200° (температура около перегоннаго сосуда была 58° , термометръ погружался въ паракъ до -5°).

При анализѣ этой порціи получились слѣдующіе результаты:

- 1) 0,1285 гр. вещества дали 0,264 гр. CO_2 и 0,096 гр. H_2O .
- 2) 0,2 " " " 0,4045 " " " 0,1475 " "
- 3) 0,141 " " " 0,285 " " " 0,102 " "

Въ процентахъ:

	1.	2.	3.
C	56,03	55,15	55,12
H	8,3	8,19	8,03

Полученныя аналитическія данныя всего лучше согласовались съ эмпирической формулой $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$; по теоріи, въ веществѣ съ такимъ составомъ должно заключаться въ процентахъ:

C	55,17
H	8,04

При предварительномъ теоритическомъ разборѣ раціональныхъ формулъ, возможныхъ для полученнаго мною продукта, мнѣ казались болѣе вѣроятными два предположенія: или что я имѣю подъ руками эфирный эфиръ янтарной кислоты, или же-укусный эфиръ бутилен-гликола, такъ какъ оба эти вещества имѣютъ формулу $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$.

Однако, обративъ вниманіе на точку кипѣнія и на нѣкоторыя другія физическія и химическія свойства полученнаго мною продукта, я вскорѣ склонился въ пользу втораго предположенія, т. е. что я имѣю укусный эфиръ бутилен-гликола. Въ пользу такого заключенія было еще и то, что я ожидалъ получить тотчасъ указанный продуктъ, такъ какъ я предполагалъ, что, при восстановленіи хлорис-

таго сукцинила, реакція пойдеть совершенно аналогічно, — проходящей при возстановленіи хлор-ангидридовъ одноосновныхъ кислотъ.

Не имѣя тогда подъ руками необходимаго матеріала для того, чтобы по возможности въ скоромъ времени продолжать свое изслѣдованіе, а также опасаясь того, чтобы не столкнуться въ изслѣдованіяхъ съ другими химиками (какъ это случилось при моей работѣ относительно возстановленія одноосновныхъ кислотъ), я и рѣшился, въ тотчасъ указанномъ видѣ, опубликовать свое изслѣдованіе, въ формѣ предварительнаго сообщенія. Однако, какъ будетъ видно далѣе, мои дальнѣйшія изслѣдованія не подтвердили тотчасъ указанного заключенія.

Какъ скоро былъ полученъ мною новый запасъ янтарной кислоты, я снова приступилъ къ приготовленію продукта возстановленія хлористаго сукцинила. При этихъ вторичныхъ опытахъ, нѣкоторые сдѣланные мною наблюденія заставили меня нѣсколько измѣнить, употребляемый мною прежде, способъ выдѣленія продукта реакціи. Когда небольшое количество вещества, оставшееся у меня отъ перваго приготовленія, было обработано водой, то оказалось, что оно, хотя большею частью, однако не вполне, въ ней растворялось. Это обстоятельство указало мнѣ на неоднородность анализируемаго мною прежде продукта, а также привело меня къ слѣдующему измѣненію въ способѣ его очистки. Продуктъ, собранный между 180° и 220° , не подвергался, какъ при первомъ приготовленіи, фракціонированной перегонкѣ, а предварительно обрабатывался водой; при чемъ, не растворившаяся въ водѣ, маслянистая жидкость отфильтровывалась отъ воднаго раствора, чрезъ мокрый фильтр. Собравъ въ достаточномъ количествѣ маслянистаго продукта, отъ нѣсколькихъ приготовленій, я изслѣдовалъ его. Это масло промывалось водой, сушилось хлористымъ кальціемъ и подвергалось фракціонированію. Большая часть жидкости перегонялась между 207° и 208° , при атмосферномъ давленіи въ 764,7 мм, при $21,2^{\circ}$ (Температура около перегоннаго сосуда была 36° , термометръ погружался въ паряхъ до $+73^{\circ}$). При анализѣ этой порціи получились слѣдующіе результаты:

1) 0,2188 гр. вещества дали 0,4473 гр. CO_2 и 0,1675 гр. H_2O , что отвѣчаетъ 55,75%С и 8,5%Н.

2) 0,2202 гр. вещества дали 0,4520 гр. CO_2 и 0,1617 гр. H_2O , что отвѣчаетъ 55,98%С и 8,16%Н.

Эти данныя отвѣчали составу вещества съ формулой $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$, въ которомъ, по теоріи, заключается 55,17%С и 8,04%Н.

При дѣйствіи ѣдкаго барита на этотъ продуктъ получились эфирный алкоголь и янтарная кислота.

Всѣ эти результаты несомнѣнно доказываютъ, что анализируемое, нерастворимое въ водѣ, масло представляетъ собою нечистый янтарный эфирный эфиръ.

Водный растворъ, полученный послѣ обработки водою порціи переходящей между 180° и 220° , выпаривался сначала на водяной банѣ, затѣмъ жидкій остатокъ переливался въ колбочку и подвергался перегонкѣ съ термометромъ. Большая часть продукта перегонялась между 190° и 210° . При фракціонированіи этой порціи получалась жидкость кипящая, при атмосферномъ давленіи въ 755 mm при 0° , между 201° и 203° (температура около перегоннаго аппарата была 47° , термометръ погружался въ парахъ до $+40^{\circ}$).

При анализѣ¹⁾ этой порціи получились слѣдующіе результаты:

1)	0,32	-гр. вещества дали	0,652	гр. CO_2 и	0,211	гр. H_2O .
2)	0,2202	»	»	0,4527	»	» 0,141
3)	0,23	»	»	0,4743	»	» 0,15
4)	0,3034	»	»	0,624	»	» 0,1925
5)	0,1468	»	»	0,303	»	» 0,098
6)	0,2726	»	»	0,5525	»	» 0,1777

Въ процентахъ:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
С	55,56	56,06	56,24	56,09	56,29	55,27.
Н	7,32	7,11	7,24	7,04	7,41	7,24.

Средняя цифра.

С	55,92
Н	7,22

Эти цифры лучше всего согласуются съ простѣйшей формулой $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, которая отличается отъ формулы, выведенной мною прежде, меньшимъ содержаніемъ водорода. Такимъ образомъ полученные результаты показали мнѣ, что продуктъ возстановленія, который я имѣлъ въ первый разъ, былъ нечистъ. Меньшее содержаніе углерода и большее — водорода, полученное тогда при анализахъ, зависело отъ примѣси янтарнаго эфирнаго эфира, а также вѣроятно отъ примѣси, въ незначительныхъ количествахъ, воды и уксусной кислоты. Въ пользу послѣдняго предположенія говорить нѣсколько низшая точка кипѣнія продукта, найденная мною въ первый разъ.

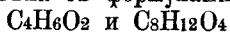
Полученный продуктъ обладаетъ слѣдующими свойствами: онъ представляетъ жидкость, которая не затвердѣваетъ даже при охлажденіи въ холодильной смѣси. Точка кипѣнія, при атмосферномъ давленіи въ 755 mm при 0° , лежитъ при 202°

¹⁾ Анализы были произведены съ веществомъ отъ 4-хъ приготовленій. Для сжиганія вещества употреблялся хромоокислый свинецъ.

(Термометръ погружался въ парахъ до $+ 40^{\circ}$, температура около перегоннаго аппарата была 47°). Въ водѣ, алкогольъ и эфиръ легко растворяется. При первыхъ моихъ опытахъ, относительно содержанія продукта къ дву-сѣрнисто-кислomu натрію, я замѣтилъ, что первый не соединяется съ послѣднимъ и не растворяется въ растворѣ послѣдняго; но, послѣ взбалтыванія, всплываетъ надъ растворомъ дву-сѣрнисто-кислаго натрія, въ видѣ масла. Такое содержаніе продукта и повело меня, въ виду опредѣленія его строенія, къ нижеизложеннымъ довольно обширнымъ изслѣдованіямъ его превращеній. Однако, когда всѣ эти изслѣдованія были окончены, то я снова обратился къ изученію содержанія моего продукта къ дву-сѣрнисто-кислomu натрію. При этихъ вторичныхъ опытахъ я нашолъ, что продуктъ, послѣ перваго взбалтыванія, дѣйствительно не соединяется съ дву-сѣрнисто-кислымъ натріемъ и всплываетъ, надъ его растворомъ, въ видѣ масла; однако послѣ стоянія этой смѣси въ закубинной пробиркѣ въ продолженіи нѣсколькихъ сутокъ, при частыхъ взбалтываніяхъ, маслянистый слой начинаетъ мало-по-малу убывать и въ пробиркѣ начинаютъ появляться кристаллики двойнаго соединенія.

Такъ какъ вначалѣ, какъ я указалъ, мнѣ не было извѣстно дѣйствительное содержаніе продукта къ дву-сѣрнисто-кислomu натрію, то, пользуясь только аналитическими данными, я пришелъ къ заключенію, что полученный мною продуктъ имѣетъ или простѣйшую формулу $C_4H_6O_2$, или удвоенную формулу $C_8H_{12}O_4$.— Впрочемъ, если допустить, что полученное вещество не было еще совершенно чисто, то можно было предполагать, что оно имѣетъ формулу $C_6H_{10}O_3$. Въ самомъ дѣлѣ при анализахъ было найдено мною $C=55,92\%$ и $H=7,22\%$ (средняя цифра); между тѣмъ какъ вещества съ вышеуказанными формулами, по теоріи, содержатъ въ процентахъ слѣдующія количества углерода и водорода:

Тѣла съ формулами:



$$C=55,81$$

$$H=6,97$$

Тѣло съ формулой:



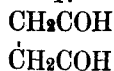
$$C=55,38$$

$$H=7,69$$

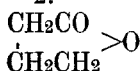
Разбирая теоретически возможные случаи для строенія веществъ, съ указаннымъ эмпирическимъ составомъ, образованіе которыхъ мыслимо при данныхъ условіяхъ реакціи, я нашолъ, что такихъ случаевъ допустимо нѣсколько, а именно:

Съ формулой $C_4H_6O_2$:

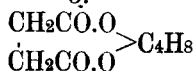
1.



2.

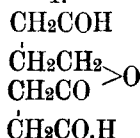


3.

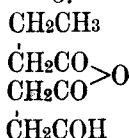


Съ формулой $C_8H_{12}O_4$:

4.



5.



Янтарный альдегидъ.

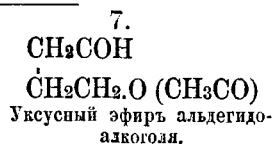
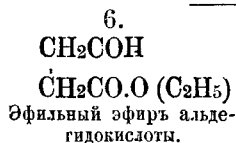
Ангидридъ оксипропионовой кислоты.

Янтарный эфиръ бутillen-гликоля.

Эфиръ, образованный изъ альдегидокислоты и альдегидо-алкоголя.

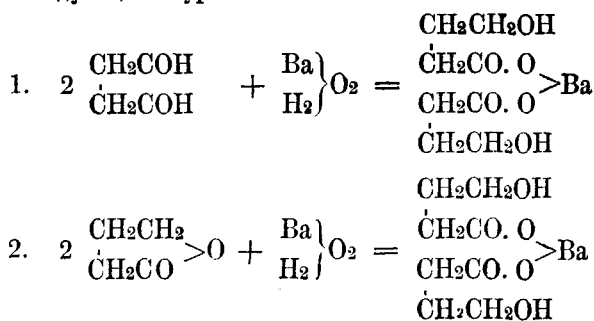
Ангидридъ, образованный изъ бутариновой кислоты и альдегидокислоты.

Съ формулой $C_6H_{10}O_3$:

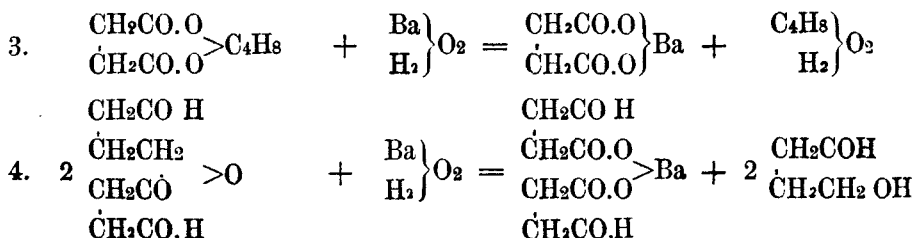


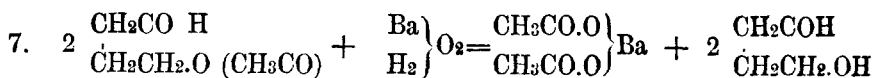
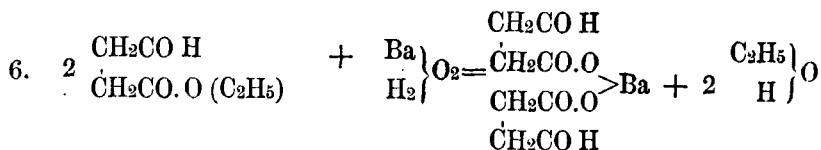
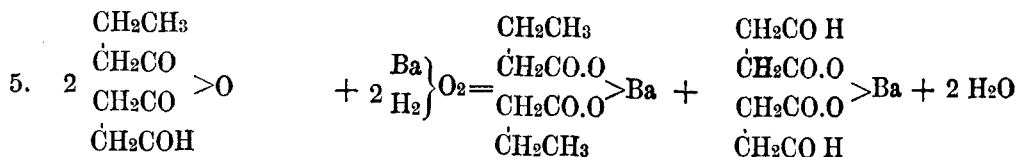
Принимая во вниманіе физическія свойства полученнаго мною продукта, а также лучшее согласованіе цифръ, найденныхъ при анализѣ, съ теоретическими цифрами, я былъ болѣе склоненъ къ принятію первой и второй формулы, т. е. что полученный продуктъ представляетъ или янтарный альдегидъ или оксибутириновый ангидридъ. Однако, чтобы рѣшить вопросъ болѣе обстоятельно, я долженъ былъ направить свои изслѣдованія на изученіе превращеній полученнаго продукта. Свои изслѣдованія въ этомъ направленіи я началъ съ изученія его содержанія къ ѣдкому бариту и къ ѣдкой извести. Мнѣ казалось, что эти реагенты, до извѣстной степени, могли-бы рѣшить вопросъ; такъ какъ вещества съ вышеуказанными формулами строенія, за исключеніемъ первыхъ двухъ тѣлъ, должны дать различные продукты разложенія.

Вещество съ первой формулой строенія (если принять во вниманіе содержаніе къ основаніямъ его аналога глюксала), а также и вещество со 2-ой формулой, должно дать одинъ продуктъ, а именно оксибутириновую кислоту. Эти разложенія можно выразить слѣдующими уравненіями:



Что-же касается до веществъ съ строеніемъ, выраженнымъ въ формулахъ подъ №№ 3, 4, 5, 6, и 7, то нужно было ожидать, что они будутъ разлагаться (напр. отъ дѣйствія $Ba \left. \begin{array}{c} \\ H_2 \end{array} \right\} O_2$) по слѣдующимъ уравненіямъ:





Переходя къ подробному описанію моихъ изслѣдованій, относительно содержанія полученнаго продукта къ ѣдкому бариту и ѣдкой извести, нужно замѣтить, что, для болѣе обстоятельнаго рѣшенія вопроса, я обращалъ вниманіе на количества образующихся при реакціи продуктовъ.

Содержаніе продукта къ ѣдкому бариту.

1-й опытъ. 1,024 гр. вещества растворялись въ водѣ и обрабатывались при нагреваніи 3-мя граммами ѣдкаго барита. Колба, въ которой производилась эта операція, была соединена съ обратно-поставленнымъ холодильникомъ. Послѣ четырехъ-часоваго нагреванія, холодильникъ ставился прямо и содержимое колбы отгонялось до тѣхъ поръ, пока не перешло въ пріемникъ около половины всей жидкости. По прибавленіи къ перегону поташа не было замѣчено выдѣленія даже и слѣдовъ алкогольной жидкости; въ отсутствіи этой послѣдней, я убѣждался еще вторичной перегонкой дистиллата и прибавленіемъ къ полученному перегону поташа. Оставшаяся отъ перегонки жидкость отфильтровывалась отъ осадка, этотъ послѣдній тщательно промывался водой и полученный фильтратъ осаждался, при нагреваніи, угольнымъ ангидридомъ. Выдѣлившійся углекислый барій отфильтровывался, промывался водой и фильтратъ, собранный въ тарированной чашечкѣ, выпаривался сначала на водяной банѣ, а затѣмъ — подъ колоколомъ надъ сѣрной кислотой.

По сконцентрированіи раствора, содержимое чашки превращалось въ сиропъ, который, при дальнѣйшемъ стояніи подъ эксикаторомъ, застывалъ въ кристаллическую массу образованную изъ звѣздообразныхъ лучистыхъ агрегатовъ. Полученные такимъ образомъ кристаллы не были еще совершенно сухими; а потому, для окончательной ихъ сушки, они осторожно отскобливались отъ чашки и затѣмъ, въ той-же самой чашкѣ, нагревались, между 100° и 110°, до постояннаго вѣса. Такимъ образомъ получилось 1,8585 гр. баритовой соли.

2-й опытъ. 2,6430 гр. вещества, обработанныя 4-мя граммами ѣдкаго барита совершенно такъ же какъ и при первомъ опытѣ, дали 4,9945 гр. баритовой соли.

3-й опытъ. 1,2670 гр. вещества, обработанныя 3-мя гр. ѣдкаго барита, дали 2,466 гр. баритовой соли.

4-й опытъ. 0,4636 гр. вещества, обработанныя 2-мя гр. ѣдкаго барита, дали 0,9150 гр. баритовой соли.

При всѣхъ тотчасъ указанныхъ опытахъ не было получено алкоголя.

Содержаніе продукта къ ѣдкой извести.

1-й опытъ. 0,6060 гр. вещества были обработаны ѣдкой известью совершенно такъ-же, какъ поступалось при обработкѣ продукта ѣдкимъ баритомъ. Послѣ сушки при 100° до 110 было получено 0,8125 гр. известковой соли.

2-й опытъ. 0,6550 гр. вещества, послѣ обработки ѣдкой известью, дали 0,8930 гр. известковой соли.

При этихъ опытахъ, между продуктами разложенія, алкоголя не было найдено.

Если мы сопоставимъ теперь полученные результаты съ тѣми теоретически-возможными разложеніями, которыя мыслимы (при дѣйствіи ѣдкаго барита и ѣдкой извести) для веществъ, раціональный составъ которыхъ выраженъ въ вышеуказанныхъ 7-ми формулахъ, то мы невольно должны будемъ заключить, что происходящій при возстановленіи продуктъ имѣетъ строеніе выраженное въ 1-й или во 2-й формулѣ. Вотъ тѣ основанія, которыя приводятъ насъ къ тотчасъ указанному заключенію и которыя исключаютъ допустимость, для полученнаго продукта, строеніе выраженное въ формулахъ подъ №№ 3, 4, 5, 6 и 7.

Противъ принятія формулъ подъ №№ 3, 4, 6 и 7 говоритъ тотъ фактъ, что, при дѣйствіи $\text{Ba} \left. \begin{array}{l} \text{O}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\}$ и $\text{Ca} \left. \begin{array}{l} \text{O}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\}$, рядомъ съ баритовой и известковой солью, органической кислоты, не получается ни гликола, ни альдегидоалкоголя, ни эфирнаго алкоголя; противъ-же формулы подъ № 5 говоритъ то обстоятельство, что-нарочно предпринятые мною опыты доказали отсутствіе, въ продуктахъ разложенія, бутириновой кислоты.

Въ пользу сдѣланнаго мною заключенія, относительно формулъ строенія полученнаго продукта, довольно краснорѣчиво говорятъ тѣ цифры, которыя были получены при опытахъ. Для лучшаго обзора я сопоставлю полученные и теоретическія цифры въ одну таблицу.

Реагенты.		При дѣйствиі ѣдкаго барита.				При дѣйствиі ѣдкой извести.	
Нумерація опытовъ.		1.	2.	3.	4.	1.	2.
Найдено.		1,8585	4,9945	2,466	0,9150	0,8126	0,8930
Т е о р і я при формулахъ подъ №№	1 и 2	2,042	5,2706	2,5256	0,9245	0,8667	0,9251
	3	1,5062	3,8876	1,8636	0,6819	0,5496	0,5940
	4	1,0091	2,6045	1,2427	0,4568	0,4263	0,4607
	5	1,9349	4,9940	2,3940	0,876	0,8033	0,8682
	6	1,3351	3,4460	1,6519	0,6044	0,5640	0,6096
	7	1,0043	2,5921	1,2426	0,4546	0,3682	0,3980

Изъ приведенной таблицы видно, что найденныя цифры всего ближе подходят къ теоретическимъ цифрамъ, если мы примемъ для полученнаго продукта формулы подъ №№ 1, 2 и 5. — Но какъ недопустимость формулы подъ № 5 доказана, (отсутствіемъ въ продуктахъ разложенія бутириновой кислоты), то отсюда и вытекаетъ, что полученный продуктъ долженъ имѣть строеніе выраженное въ 1-ой или во 2-ой формулѣ.

На основаніи всего вышеизложеннаго дѣлалось очень вѣроятнымъ, что полученныя мною баритовая и известковая соли представляютъ собой соли оксибутириновой кислоты. Чтобы получить въ пользу такого заключенія болѣе положительныхъ данныя, а также чтобы опредѣлить натуру оксибутириновой кислоты, я занялся изслѣдованіемъ вышеуказанныхъ солей.

Баритовая соль. Способъ приготовленія этой соли былъ уже описанъ, а также было указано, что, по удаленіи, изъ воднаго раствора этой соли, воды, она превращалась въ сиропъ, который, при дальнѣйшемъ обезвоживаніи, застывалъ въ кристаллическую массу, образованную изъ звѣздообразныхъ лучистыхъ агрегатовъ. Такъ какъ не представлялось возможности отдѣлить кристаллы отъ маточнаго раствора, (которые и сушились вмѣстѣ съ послѣднимъ при температурѣ отъ 100° до 110°,) то и нельзя было рѣшить вопроса: содержали-ли кристаллы кристаллизационную воду или нѣтъ.

Сухая соль довольно легко превращалась въ порошокъ, легко растворялась въ водѣ и оставленная на воздухѣ расплывалась. При анализахъ ее получились слѣдующіе результаты:¹⁾

- 1) 0,3375 гр. вещества дали 0,2315 гр. SO_4Ba .
- 2) 0,3680 " " " 0,253 " "
- 3) 0,2580 " " " 0,2690 " CO_2 и 0,1075 гр. H_2O .
- 4) 0,4980 " " " 0,5230 " " " 0,2055 " "

Въ процентахъ:

	Найдено:		Вычислено для формулы:	
	1	2	3	4
	$(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3)_2\text{Ba}$.			
С	"	"	28,43	28,64
Н	"	"	4,62	4,58
Ва	40,33	40,42	"	"
				39,94

Известковая соль. Эта соль получалась мною, какъ выше указано, совершенно подобно баритовой соли. Водный растворъ известковой соли выпаривался сначала на водяной банѣ, а потомъ подъ колоколомъ надъ сѣрной кислотой.—По удаленіи воды, соль оставалась въ видѣ сиропа, который, при сушкѣ между 100° и 120° , застывалъ въ камедообразную массу. Соль эта очень легко растворялась въ водѣ и довольно легко расплывалась на воздухѣ. Для анализа она быстро растиралась въ порошокъ и этотъ послѣдній сушился, въ продолженіе нѣсколькихъ сутокъ, подъ колоколомъ надъ сѣрной кислотой, въ разряженномъ пространствѣ.

При анализахъ получились слѣдующіе результаты:

- 1) 0,5930 гр. вещества дали 0,323 гр. SO_4Ca , что отвѣчаетъ 16,02% Ca .
- 2) 0,2945 гр. вещества дали 0,1670 гр. SO_4Ca , что отвѣчаетъ 16,67% Ca .
- 3) 0,156 гр. вещества дали 0,0885 гр. SO_4Ca , что отвѣчаетъ 16,68% Ca .

Въ оксибутириновой соли кальція заключается 16,26% Ca .

Свободная кислота была получена мною изъ баритовой соли. Водный растворъ послѣдней разлагался хлористоводородной кислотой, выпаривался почти до суха и извлекался смѣсью эфира съ алкоголемъ. По удаленіи послѣднихъ, свободная кислота оставалась въ видѣ кристаллической массы. За неимѣніемъ достаточнаго количества матеріала мнѣ не удалось опредѣлить кристаллической формы кислоты, а также болѣе обстоятельно изслѣдовать ее.

Для опредѣленія натуры полученной оксибутириновой кислоты было особенно интересно изучить ея содержаніе къ окисляющимъ веществамъ и къ іодистому водороду.—Для этихъ опытовъ бралась мною баритовая соль, и изслѣдованіе производилось количественно.

¹⁾ Анализы были произведены съ солью отъ 2-хъ приготовленій.

Окисленіе баритовой соли. 0,964 гр. баритовой соли обрабатывались въ колбѣ, съ обратно-поставленнымъ холодильникомъ, смѣсью изъ 2 гр. двухромово-кислаго калия и 4 гр. сѣрной кислоты, разведенныхъ 35 гр. воды. Послѣ двухчасоваго нагрѣванія, окрашенная въ фіолетовый цвѣтъ, жидкость охлаждалась и извлекалась около 10 разъ, втрое большею по объему, количествомъ эфира. Всѣ эфирныя вытяжки соединялись вмѣстѣ и эфиръ изъ нихъ отгонялся. Такъ какъ полученная въ остаткѣ кристаллическая кислота была нѣсколько окрашена въ зеленоватый цвѣтъ, то, для очистки ея, она еще одинъ разъ перекристаллизовывалась изъ эфира. Послѣ сушки подъ эксикаторомъ получалось 0,5010 гр. кристаллической кислоты.

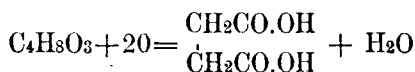
Кристаллическая форма и точка плавленія (лежавшая при 180°) показали мнѣ, что полученная кислота представляетъ обыкновенную янтарную кислоту. Анализъ серебряной соли подтвердилъ такое заключеніе.

1) 0,4255 гр. сереб. соли дали 0,2755 гр. серебра, что отвѣчаетъ 64,74% Ag.

2) 0,4445 гр. сереб. соли дали 0,2880 гр. серебра, что отвѣчаетъ 64,79% Ag.

Въ янтарнокисломъ серебрѣ, по теоріи, заключается 65,05% Ag.

Такимъ образомъ при окисленіи оксibuтириновой кислоты происходитъ реакція по слѣдующему уравненію:



Такое разложеніе подтверждается количествомъ образовавшейся янтарной кислоты: изъ взятаго количества баритовой соли, по теоріи, должно было-бы получиться 0,6632 гр. янтарной кислоты, — получилось-же ея 0,5010 гр. т. е. 75,54% теоретическаго количества. Недостающее количество янтарной кислоты, сравнительно съ теоріей, можно, мнѣ кажется, приписать неминуемой потерѣ при опытѣ.

Дѣйствіе іодистаго водорода на баритовую соль 1,1565 гр. баритовой соли запаивались въ трубку съ довольно большимъ избыткомъ дымящейся іодистоводородной кислоты и трубка нагрѣвалась при 134°, впродолженіе 4 часовъ. Такъ какъ послѣ этого нагрѣванія замѣчалось только незначительное выдѣленіе іода, то нагрѣваніе трубки продолжалось. Сначала трубка нагрѣвалась, около 5½ часовъ, при 157°, затѣмъ, въ продолженіе 4½ часовъ, около 170°, и наконецъ, около 4½ часовъ, при 200°. Послѣ послѣдняго нагрѣванія содержимое трубки хотя и было довольно окрашено въ бурый цвѣтъ, тѣмъ не менѣе это окрашиваніе можно было скорѣе приписать разложенію іодистаго водорода отъ той высокой температуры, которой онъ подвергался, но — не реакціи между взятыми веществами. Трубка вскрывалась и содержимое ее переливалось въ колбу,

разбавлялось водой и подвергалось перегонкѣ. Отогнано было около половины всей жидкости и какъ перегонъ, такъ и остатокъ нейтрализовались окисью серебра.

Іодистое серебро, выдѣлившееся изъ перегона, отфильтровывалось и фильтратъ выпаривался подъ эксикаторомъ. При анализѣ, приготовленной такимъ образомъ серебряной соли, получились слѣдующіе результаты:

0,0665 гр. вещества дали 0,0370 гр. серебра, что отвѣчаетъ 57,14% Ag.

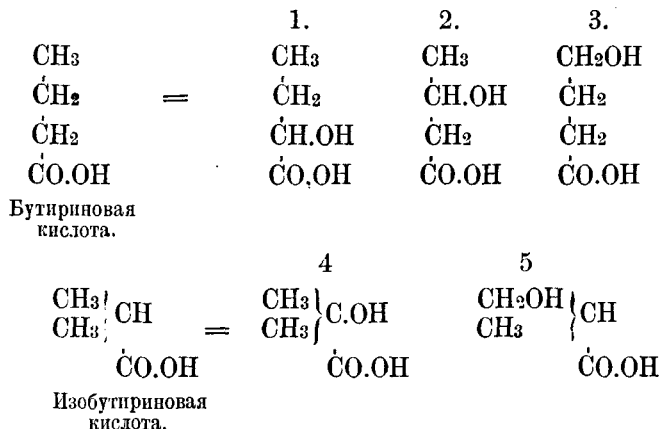
Полученный процентный составъ хотя и былъ близокъ къ процентному содержанія серебра въ бутириновомъ кислотѣ, (въ этой соли заключается 55,38% Ag), однако какъ кристаллическая форма серебряной соли, а также запахъ выдѣленной изъ нея свободной кислоты, не говорили въ пользу такого заключенія. Поэтому, мнѣ казалось, болѣе вѣроятнымъ предположить, что полученная соль представляетъ серебряную соль оксибутириновой кислоты, къ которой не много примѣшано серебрянной соли янтарной кислоты,—образовавшейся изъ оксибутириновой кислоты подъ окисляющимъ дѣйствіемъ окиси серебра.

Остатокъ отъ перегонки, какъ уже указано, обрабатывался окисью серебра. Жидкость, по отфильтровкѣ іодистаго серебра, для удаленія ѣдкаго барита, обрабатывалась угольнымъ ангидридомъ. Выдѣлившійся углекислый барій отфильтровывался и полученная жидкость выпаривалась сначала на водяной бани, а затѣмъ—подъ эксикаторомъ. Полученная баритовая соль, по наружному виду, нисколько не отличалась отъ баритовой соли оксибутириновой кислоты. Получилось ея обратно 0,3205 гр.

Итакъ, на основаніи тотчасъ изложеннаго, можно, мнѣ кажется, заключить, что іодистоводородная кислота, при вышеуказанныхъ условіяхъ, осталась безъ дѣйствія на оксибутириновую кислоту. Если такое заключеніе оправдывается дальнѣйшими изслѣдованіями, то этотъ фактъ былъ-бы интереснымъ въ томъ отношеніи, что онъ показаль-бы намъ на полную аналогію моей оксибутириновой кислоты съ кислотой эфилено-молочной. Въ самомъ дѣлѣ, по изслѣдованіямъ Вислиценуса, извѣстно, что эфилено-молочная кислота, отъ іодистаго водорода, не превращается въ іодопріоновую кислоту; точно также дѣлается вѣроятнымъ, что и моя оксибутириновая кислота не способна превращаться въ іодобутириновую кислоту, вслѣдствіе чего и неполучается изъ нея бутириновой кислоты,—такъ какъ образованію послѣдней, по моему мнѣнію, должно предшествовать образованіе іодобутириновой кислоты.

Конституція оксибутириновой кислоты. Исходя изъ атомности элементовъ, а также изъ различнаго способа ихъ связи, по теоріи какъ извѣстно, мыслимо существованіе пяти изомерныхъ видоизмѣненій оксибутириновой кислоты. Всѣ эти изомеры можно вывести изъ формулъ двухъ изомерныхъ бутириновыхъ кислотъ, производя въ нихъ, различнымъ образомъ, замѣщеніе одного атома водорода группою (НО).

Строение этихъ кислотъ выражается въ слѣдующихъ формулахъ:



По настоящее время болѣе изучены три изомерныхъ оксибутириновыхъ кислотъ, а именно: α -и β -оксибутириновыхъ и α -оксизобутириновая. Принимая во вниманіе ихъ происхожденіе, а также нѣкоторыя химическія свойства, дѣлается почти несомнѣннымъ, что первыя двѣ кислоты представляютъ собой производныя бутириновой кислоты и имѣютъ строеніе выраженное въ 1 и 2 формулахъ; — третья-же кислота — производное изобутириновой кислоты — и имѣетъ строеніе выраженное въ формулѣ подѣ № 4.

Если сравнить свойства полученной мною кислоты со свойствами извѣстныхъ оксибутириновыхъ кислотъ, то, даже при поверхностномъ взглядѣ на дѣло, дѣлается очевиднымъ, что первая кислота изомерна съ послѣдними, а слѣдовательно она должна имѣть которую нибудь изъ формулъ строенія выраженныхъ подѣ №№ 3 и 5. Въ пользу такого принятія говоритъ ея характерное содержаніе при окисленіи: образованіе при этомъ янтарной кислоты; кислоты, съ строеніемъ выраженнымъ подѣ №№ 3 и 5, и по теоріи, должны превращаться при окисленіи въ двусловныя кислоты съ формулой янтарной кислоты. Но, какъ по теоріи, кислота съ формулой подѣ № 3, должна дать обыкновенную янтарную кислоту, а кислота съ формулой подѣ № 5 — изоянтарную; полученная-же кислота даетъ обыкновенную янтарную; то отсюда и слѣдуетъ, что она имѣетъ строеніе выражен-

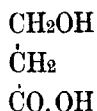
ное въ формулѣ подѣ № 3, т. е.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CO.OH} \end{array}$$

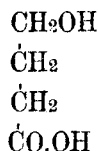
Сравнивъ формулу строенія, полученной оксибутириновой кислоты, съ формулами строенія ея низшихъ гомологовъ, дѣлается очевиднымъ, что эта кислота представляетъ собой настоящій гомологъ кислотъ гликолевой и эфилено-молочной; что ясно изъ слѣдующаго сопоставленія формулъ всѣхъ этихъ кислотъ:



Гликолевая
кислота.



Эфилено-молочная
кислота.



Новая оксибутирино-
вая кислота.

Эта полная гомологія названныхъ кислотъ выражается не только въ ихъ формулахъ, но также и въ ихъ превращеніяхъ. Такъ напр. она особенно рѣзко выступаетъ при реакціи окисленія, при чемъ получаютъ двусосновныя кислоты, представляющія между собою дѣйствительную гомологію.

На основаніи всего сказаннаго, я предлагаю назвать новую оксибутириновую кислоту—*нормальной*.

Я перейду теперь къ описанію моихъ дальнѣйшихъ опытовъ, направленныхъ къ опредѣленію натуры продукта, происходящаго при возстановленіи хлористаго сукцинила.

Окисленіе продукта смѣсью двуххромокислаго калия съ сѣрной кислотой.
Чтобы предварительно убѣдиться въ томъ: будетъ-ли реагировать тотчасъ указанная смѣсь на полученный продуктъ, бралось мною около 1 гр. двуххромокислаго калия и 2 гр. сѣрной кислоты, разбавленныхъ 15 гр. воды, и къ смѣси прибавлялся продуктъ возстановленія. Реакція начиналась при обыкновенныхъ условіяхъ; впрочемъ для окончанія реакціи было необходимо смѣсь нагрѣвать. Послѣ часоваго нагрѣванія, смѣсь охлаждалась и извлекалась эфиромъ. По удаленіи послѣдняго, получалась въ остаткѣ кристаллическая кислота, которая была превращена сначала въ амміачную соль, а затѣмъ, посредствомъ осажденія азотнокислымъ серебромъ, въ серебряную соль. При анализѣ этой послѣдней получились слѣдующіе результаты: 0,0505 гр. вещества дали 0,0328 гр. серебра, что отвѣчаетъ 64,95% Ag. Этотъ результатъ указалъ мнѣ, что при окисленіи получается кислота съ формулой янтарной кислоты; въ серебряной соли которой заключается 65,06% Ag.

Заручившись указаннымъ предварительнымъ опытомъ, я предпринялъ окисленіе въ большихъ размѣрахъ, при чемъ, для обстоятельнаго сужденія о ходѣ реакціи, обращалъ вниманіе на количество получаемой при реакціи янтарной кислоты. Для окисленія бралось 0,4 гр. продукта, 2 гр. двуххромокислаго калия и 3,5 гр. сѣрной кислоты, разведенныхъ 35 гр. воды. Послѣ 4-хъ часоваго нагрѣванія на водяной банѣ, смѣсь охлаждалась и извлекалась около 10 разъ, втрое большимъ по объему, количествомъ эфира. Всѣ эфирныя вытяжки собирались въ одну колбу и эфиръ изъ нихъ отгонялся. Оставшаяся янтарная кислота была нѣсколько окрашена въ зеленоватый цвѣтъ, поэтому она перекристаллизовывалась изъ эфира. Такимъ образомъ получилось 0,429 гр. янтарной кислоты. Полученная кислота плавилась при 180° и при анализѣ ея серебряной соли получились слѣдующіе ре-

зультаты: 0,9 гр. серебряной соли дали 0,583 гр. серебра, что отвѣчаетъ 64,77% Ag. По теоріи въ янтарнокисломъ серебрѣ содержится 65,06% Ag.

Итакъ изъ приведенныхъ данныхъ явствуетъ, что, при окисленіи продукта, образуется обыкновенная янтарная кислота; если же обратить вниманіе на количество этой послѣдней, получаемой при реакціи, то, я думаю, можно заключить, что эта кислота представляетъ единственный продуктъ реакціи. Въ самомъ дѣлѣ, если принимать для продукта возстановленія формулу $C_4 H_6 O_2$, то, по теоріи, должно было-бы получиться 0,5488 гр. янтарной кислоты;—получилось же ея 0,429 гр., т. е. 78,17% теоретическаго количества. Нѣсколько меньшій, сравнительно съ теоріей, выходъ янтарной кислоты, можно, мнѣ кажется, приписать неминуемой потерѣ при опытѣ.

Количественная сторона только-что описаннаго опыта представляетъ собой еще одинъ аргументъ противъ нѣкоторыхъ изъ вышеуказанныхъ 7-ми формулъ, которыя считались допустимыми, для полученія мною продукта, по теоріи. При окисленіи всѣхъ тѣлъ съ строеніемъ, выраженнымъ въ вышеуказанныхъ 7-ми формулахъ, хотя правда и должна получаться или одна янтарная кислота или эта кислота рядомъ съ другими продуктами; однако недопустимость формулъ подъ №№ 5, 6 и 7 явствуетъ уже изъ того, что, при окисленіи тѣлъ съ такимъ строеніемъ, должно было-бы получиться по теоріи менѣе янтарной кислоты, чѣмъ сколько ее получается на самомъ дѣлѣ; а именно изъ 0,4 гр. вещества должно было-бы получиться при формулахъ подъ № 6 и 7 0,3630 гр. и при формулѣ подъ № 5 0,2744;—получилось же ея 0,429 гр.

Такимъ образомъ содержаніе продукта возстановленія хлористаго сукцинила къ двухромокислому калию съ сѣрной кислотой не противорѣчитъ сдѣланному принятію относительно того, что этотъ продуктъ имѣетъ строеніе выраженное въ формулахъ или подъ № 1 или подъ № 2. Правда, указанное содержаніе не исключаетъ и формулъ подъ №№ 3 и 4; —но не допустимость этихъ послѣднихъ уже доказана содержаніемъ продукта къ ѣдкому бариту и къ ѣдкой извести.

Окисленіе продукта азотной кислотой. 0,5775 гр. вещества обрабатывались въ высокомъ стеклянномъ стаканчикѣ азотной кислотой, при нагрѣваніи на водяной банѣ. По улетучиваніи всей азотной кислоты, оставшійся кристаллическій остатокъ высушивался подъ эксикаторомъ и взвѣшивался; получилось такимъ образомъ 0,24 гр. Такъ какъ кристаллическій остатокъ былъ окрашенъ въ желтоватый цвѣтъ, то онъ снова обливался азотной кислотой, смѣсь выпаривалась на водяной банѣ и полученный остатокъ снова взвѣшивался. Получилось 0,1477 гр. сухаго кристаллическаго вещества.

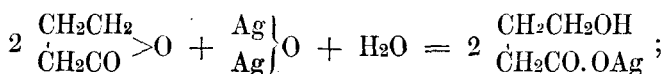
Изъ этого опыта явствуетъ, что здѣсь реакція идетъ не такъ чисто, какъ при опытѣ окисленія продукта двухромокислымъ калиемъ съ сѣрной кислотой; если-бы реакція шла чисто, то должно было-бы получиться изъ 0,5775 гр. вещества

0,7923 гр.; получилось ее при первомъ взвѣшиваніи 0,24 гр., а при второмъ; 0,1477 гр.

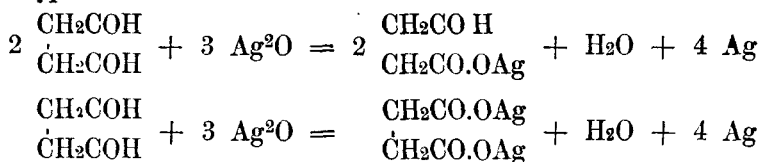
Полученная кристаллическая кислота плавилась при 180° и приготовленная изъ нея серебряная соль, въ количествѣ 0,3025 гр., дала 0,1965 гр. серебра, что отвѣчаетъ 64,95% Ag. По теоріи, въ янтарнокисломъ серебрѣ, содержится 65,06% Ag.

Итакъ, пользуясь всѣми вышеизложенными опытами, мы приходимъ къ заключенію, что полученный продуктъ представляетъ или янтарный альдегидъ или ангидридъ нормальной оксибутириновой кислоты. Чтобы рѣшить теперь вопросъ: которое-же изъ этихъ веществъ получается при восстановленіи хлористаго сукцинила, я перешелъ къ изученію содержанія продукта восстановленія, къ нижеуказаннымъ реагентамъ.

Содержаніе продукта къ окиси серебра. Приступая къ изученію этой реакціи я руководился слѣдующими теоретическими соображеніями. Если полученный продуктъ представляетъ ангидридъ оксибутириновой кислоты, то, при дѣйствіи окиси серебра, должна изъ него получиться только одна оксибутириновая кислота, по слѣдующему уравненію:



если-же онъ представляетъ янтарный альдегидъ, то должны получиться: или альдегидо-кислота или янтарная кислота, или наконецъ обѣ эти кислоты вмѣстѣ; по слѣдующимъ уравненіямъ:



Обработка продукта окисью серебра производилась въ колбѣ при нагрѣваніи; при чемъ появлялся на стѣнкахъ колбы зеркальный налетъ. Послѣ двухчасовой обработки, колба охлаждалась и содержимое ея отфильтровывалось отъ осадка. Какъ осадокъ такъ и растворъ содержали серебрянныя соли органическихъ кислотъ; поэтому какъ тотъ, такъ и другой были подвергнуты изслѣдованію.

Послѣ обработки осадка, (суспенсированнаго въ водѣ) сѣроводородомъ, водный растворъ отфильтровывался и выпаривался на водяной банѣ досуха. Полученная въ остаткѣ кристаллическая кислота плавилась при 180° и при анализѣ ея серебряной соли получились слѣдующіе результаты: 0,1260 гр. вещества дали 0,0820 гр. серебра, что отвѣчаетъ 65,08% Ag. Такъ какъ въ янтарно-кисломъ серебрѣ, по теоріи, содержится 65,06% Ag; то изъ полученныхъ данныхъ дѣлается несомнѣннымъ, что органическая кислота, находящаяся въ видѣ серебряной соли въ осадкѣ, представляетъ янтарную кислоту.

Серебряная соль органической кислоты, находящаяся въ водномъ растворѣ, получалась выпариваніемъ послѣдняго подъ колоколомъ надъ сѣрной кислотой. При извѣстной концетраціи раствора серебряная соль выдѣлялась въ неявственно образованныхъ кристаллахъ. Кристаллы, выдѣлившіеся сначала, собирались отдѣльно отъ кристалловъ, выдѣлившихся изъ маточнаго раствора.

При анализѣ этой серебряной соли получились слѣдующіе результаты:

Первое осажденіе.

- 1) 0,3159 гр. вещества дали 0,2675 гр. CO_2 и 0,0810 гр. H_2O .
- 2) 0,2268 гр. вещества дали 0,1165 гр. серебра.

Второе осажденіе.

- 3) 0,084 гр. вещества дали 0,043 гр. серебра.
- 4) 0,1844 гр. вещества дали 0,094 гр. серебра.

Въ процентахъ:

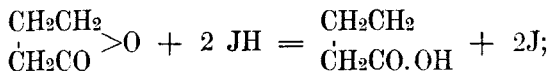
	Найдено:				Вычислено для формулы:
	1.	2.	3.	4.	$\text{CH}_2\text{CO H}$
C	23,09	>	>	>	$\text{CH}_2\text{CO.OAg.}$
H	2,84	>	>	>	22,96
Ag	>	51,36	51,19	50,97	2,39
					51,67

Изъ сдѣланнаго сопоставленія теоретическихъ цифръ, съ цифрами полученными при анализѣ серебряной соли, выкристаллизовавшейся въ началѣ, явствуетъ что анализируемая соль имѣетъ составъ серебряной соли альдегидокислоты—съ формулой

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CO H} \\ \text{CH}_2\text{CO.OH} \end{array}$$

Такимъ образомъ, полученные результаты говорили въ пользу того, что полученный мною продуктъ представляетъ янтарный альдегидъ.

Содержаніе продукта къ іодистому водороду. Предпринимая это изслѣдованіе, я ожидалъ получить слѣдующіе результаты: если полученный продуктъ представляетъ ангидридъ оксибутириновой кислоты, то, при дѣйствіи на него іодистаго водорода, должна получиться бутириновая кислота; по слѣдующему уравненію:



если-же онъ представляетъ янтарный альдегидъ, то долженъ продуктъ или остаться безъ измѣненія, или дать какіе либо другіе продукты,—но только не бутириновую кислоту.

Около 2-хъ гр. полученнаго продукта запаивались въ трубку съ дымящейся іодисто-водородной кислотой и нагрѣвались такимъ образомъ, около 5 часовъ, меж-

ду 140° и 150°. Послѣ этой операціи, содержимое трубки хотя и было довольно окрашено въ красно-буроватый цвѣтъ, однако это окрашиваніе, судя по наружности, едвали можно было приписать реакціи между взятыми веществами, — скорѣе же разложению небольшого количества іодистаго водорода, отъ той возвышенной температуры, которой онъ подвергался. По охлажденіи, трубка вскрывалась, ея содержимое переливалось въ колбу, разбавлялось двойнымъ по объему количествомъ воды и жидкость перегонялась до тѣхъ поръ, пока не переходило въ пріемникъ около половины всей жидкости.

Перегонъ и остатокъ обрабатывались отдѣльно окисью серебра; выдѣлившееся іодистое серебро отфильтровывалось и фильтраты выпаривались, въ разряженномъ пространствѣ, подъ колоколомъ надъ сѣрной кислотой.

При анализѣ полученныхъ серебряныхъ солей получились слѣдующіе результаты: Серебряная соль изъ перегона.

Первое осажденіе:

0,2085 гр. вещества дали 0,1245 гр. серебра, что отвѣчаетъ 59,71% Ag.

Второе осажденіе:

0,073 гр. вещества дали 0,037 гр. серебра, что отвѣчаетъ 50,68% Ag.

Серебряная соль изъ остатка:

0,1575 гр. вещества дали 0,0805 гр. серебра, что отвѣчаетъ 51,11% Ag.

Эти данные показываютъ намъ, что при реакціи не образуется бутириновой кислоты, такъ какъ въ серебряной соли послѣдней содержится, по теоріи, 55,38% Ag. Въ пользу такого заключенія говорили также кристаллическая форма серебряной соли и то обстоятельство, что, при выдѣленіи свободной кислоты, не замѣчалось характернаго запаха бутириновой кислоты.

Пользуясь числовыми данными, полученными при анализѣ, мнѣ казалось болѣе вѣроятнымъ предположить, что, при вышеуказанныхъ условіяхъ, іодистый водородъ остался безъ дѣйствія на полученное мною вещество и что, происходящая здѣсь серебряная соль, представляетъ продуктъ дѣйствія окиси серебра на неизмѣненный продуктъ возстановленія хлористаго сукцинила. Все это ясно видно изъ слѣдующаго сопоставленія найденныхъ и теоретическихъ цифръ:

Найдено:

Найдено:

въ серебряной соли перегона.

въ серебряной соли остатка.

1.

2.

59,9% Ag.

50,68% Ag.

51,11% Ag.

Вычислено:

для формулы CH_2CON
 $\text{CH}_2\text{CO.O Ag.}$
51,67% Ag.

для формулы $\text{CH}_2\text{CO.O Ag.}$
 $\text{CH}_2\text{CO.O Ag.}$
65,06% Ag.

Отсюда ясно, что серебряная соль изъ перегона (первое осажденіе) представляетъ собой смѣсь серебряныхъ солей альдегидокислоты и янтарной кислоты; между тѣмъ какъ серебряная соль изъ перегона (второе осажденіе) и серебряная соль изъ остатка представляютъ серебряныя соли альдегидокислоты.

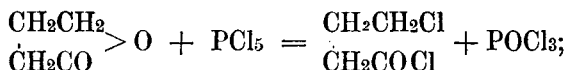
Итакъ, принимая во вниманіе вышеизложенныя теоретическія соображенія, относительно содержанія янтарнаго альдегида и ангидрида оксибутириновой кислоты къ іодистому водороду и полученные мною результаты при опытѣ, можно было допустить, что продуктъ возстановленія хлористаго сукцинила представляетъ янтарный альдегидъ. Однако, недавно опубликованная работа Вислиценуса: «о синтетически приготовленной эфилено-молочной кислотѣ»¹⁾ показала мнѣ, что одного вышеуказаннаго содержанія моего вещества къ іодистому водороду еще недостаточно, чтобы сдѣлать окончательное заключеніе о его натурѣ. Въ этой работѣ В. показалъ, что эфилено-молочная кислота, при дѣйствіи іодистаго водорода, не превращается въ іодопронионовую кислоту. Пользуясь этимъ фактомъ, можно было допустить, что и полученный мною продуктъ, если даже онъ представляетъ ангидридъ нормальной оксибутириновой кислоты, не долженъ превращаться въ іодобутириновую кислоту, на томъ основаніи, что онъ представляетъ ангидридъ настоящаго гомолога эфилено-молочной кислоты.²⁾ Если же ангидридъ оксибутириновой кислоты не способенъ превращаться въ іодобутириновую кислоту, то, вмѣстѣ съ этимъ, немислимо и его превращеніе въ бутириновую кислоту, такъ какъ первое превращеніе необходимо предшествовать второму. Дѣлается также понятнымъ, что и вышеуказанныя числовыя данныя, полученныя при анализѣ серебряныхъ солей, не допускаютъ также никакого положительнаго заключенія противъ сдѣланнаго предположенія, о натурѣ полученнаго мною продукта, а именно на слѣдующемъ основаніи. Если мы предположимъ, что полученное мною вещество представляетъ ангидридъ оксибутириновой кислоты и что оно не измѣняется отъ дѣйствія іодистаго водорода, то, при дѣйствіи окиси серебра, оно должно превратиться въ оксибутириновое серебро; процентное же содержаніе серебра въ послѣдней соли довольно близко къ процентному содержанію серебра въ серебряной соли альдегидокислоты.

Дѣйствіе на продуктъ пятихлористаго фосфора. Въ виду того обстоятельства, что я имѣлъ только одинъ положительный фактъ, служащій для опредѣленія натуры полученнаго мною продукта (а именно его содержаніе къ

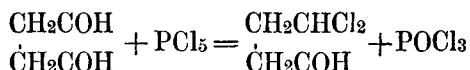
¹⁾ Ann. d. Ch. u. Pharm. 167, 333.

²⁾ Это предположеніе, какъ уже было видно, вполне оправдалось результатами, полученными мною при дѣйствіи H на оксибутириновую кислоту. Содержаніе продукта возстановленія хлористаго сукцинила къ іодистому водороду было изучаемо мною еще въ 1872 году, между тѣмъ какъ дѣйствіе іодистаго водорода на оксибутириновую кислоту я изслѣдовалъ въ 1873 году, послѣ того какъ работа Вислиценуса была уже опубликована;—поэтому думаю, что читателю не покажется страннымъ то, что я, съ цѣлью опредѣлить натуру моего вещества, прибѣгалъ къ изученію содержанія его къ такому реагенту, который въ этомъ отношеніи, какъ было узвано послѣ, не могъ привести къ положительнымъ заключеніямъ.

окси серебра), то я и изучалъ еще дѣйствіе на него пятихлористаго фосфора. При этомъ я ожидалъ получить слѣдующіе результаты: если полученный мною продуктъ представляетъ ангидридъ оксибутириновой кислоты, то разложеніе должно идти по слѣдующему уравненію:



если же онъ представляетъ янтарный альдегидъ, то реакція должна происходить по слѣдующему уравненію:



Около трехъ граммъ продукта обрабатывались пятихлористымъ фосфоромъ, при чемъ послѣдній брался въ количествѣ одной частицы на частицу продукта. Послѣ незначительнаго нагрѣванія смѣси, она дѣлалась жидкой. Этотъ жидкій продуктъ обрабатывался водой и подвергался перегонкѣ, которая продолжалась до тѣхъ поръ, пока не перешло въ пріемникъ около половины всей жидкости. Чтобы убѣдиться въ томъ: находится-ли въ оставшейся отъ перегонки жидкости хлоробутириновая кислота, этотъ остатокъ обрабатывался амальгамой - натрія въ присутствіи соляной кислоты. Послѣ этой операціи, жидкость сливалась со ртути и подвергалась перегонкѣ, почти досуха. Перегонъ насыщался окисью серебра, послѣ чего выдѣлившееся хлористое серебро отфильтровывалось и фильтратъ выпаривался подъ колоколомъ воздушнаго насоса. Полученный такимъ образомъ очень незначительный остатокъ серебряной соли, судя какъ по кристаллической формѣ, а также и по запаху свободной кислоты, нельзя было признать бутириновокислымъ серебромъ.

Незначительный выходъ серебряной соли, привелъ меня къ заключенію, что главный продуктъ реакціи долженъ находиться въ дистиллятѣ; поэтому я и перешолъ къ изслѣдованію этого послѣдняго. Дистиллятъ состоялъ изъ воды, на верху которой плавали капли масла. Масло извлекалось эфиромъ и, послѣ отгонки послѣдняго, подвергалось перегонкѣ съ термометромъ. Большая часть масла перегонялась между 225° и 230°. По незначительности количества этого перегона, я не могъ подвергнуть его дальнѣйшей фракціонировкѣ. Хотя я не рассчитывалъ, что порція, собранная при вышеуказанныхъ градусахъ, представляетъ совершенно чистое вещество, тѣмъ не менѣе я подвергнулъ ее анализу, съ цѣлью получить хотя приблизительно указаніе относительно ея натуры.

При анализахъ получились слѣдующіе результаты:

- 1) 0,3107 гр. вещества дали 0,3675 гр. CO₂ и 0,0855 гр. H₂O.
- 2) 0,7020 гр. вещества дали 1,2182 гр. хлористаго серебра.

Въ процентахъ:

C	32,25%
H	3,06 "
Cl	42,92 "

Полученныя цифры, позволяютъ, мнѣ кажется, до извѣстной степени, заключить, что полученный при реакціи продуктъ представляетъ не вполне еще чистый двухлоренный бутильный альдегидъ, или его гидратъ.

По теоріи, въ двухлоренномъ бутильномъ альдегидѣ и его гидратѣ заключаются слѣдующія количества углерода, водорода и хлора:

	CH_2CHCl_2	$2 \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CHCl}_2 \\ \text{CH}_2\text{CON} \end{array} \right\} + \text{H}_2\text{O}$
C	34,05	32,00
H	4,25	4,66
Cl	50,3	47,33

Добытые результаты хотя не допускали окончательнаго заключенія, относительно натуры главнаго продукта реакціи; однако, мнѣ казалось, что для насъ важнѣе и тотъ результатъ, что, при дѣйствіи PCl_5 на продуктъ возстановленія хлористаго сукцинила, не образуется хлоробутириновой кислоты, которая должна была-бы получиться, если-бы этотъ продуктъ представлялъ ангидридъ оксибутириновой кислоты.

Итакъ на основаніи всѣхъ вышеизложенныхъ опытовъ, я думаю можно было заключить, что при возстановленіи хлористаго сукцинила, въ эфирномъ растворѣ, образуется янтарный альдегидъ.

Я остановлюсь теперь на описаніи изслѣдованій сухаго вещества, оставшагося послѣ извлеченія эфиромъ янтарнаго альдегида.

Полученный отъ нѣсколькихъ приготовленій, сухой остатокъ растворялся въ водѣ, растворъ профильтровывался и фильтратъ, послѣ прибавленія большаго избытка сѣрной кислоты, 5 или 6 разъ извлекался эфиромъ. Изъ эфирныхъ вытяжекъ, соединенныхъ вмѣстѣ, эфиръ отгонялся и оставшаяся жидкость, послѣ отдѣленія отъ выдѣлившихся при охлажденіи кристалловъ янтарной кислоты, подвергалась перегонкѣ съ термометромъ. Жидкость сначала отгонялась до 150° , при чемъ переходили главнымъ образомъ вода и уксусная кислота; затѣмъ не перегнавшаяся жидкость охлаждалась, отдѣлялась отъ выдѣлившихся при этомъ кристалловъ янтарной кислоты и снова перегонялась съ термометромъ. Порція переходящая между 150° и 210° собиралась отдѣльно. При фракціонировкѣ этого дистиллята собиралась часть кипящая между 195° и 210° . Послѣ обработки этой порціи водой и профильтровки воднаго раствора чрезъ мокрый фильтръ, фильтратъ выпаривался на водяной банѣ и затѣмъ фракціонировался. При фракціонировкѣ собиралась порція перегоняющая—

ся при атмосферномъ давленіи въ 755,9 mm. при 0° , при 199° до 201° (термометръ погружался въ парахъ до $+35^{\circ}$, температура около перегоннаго аппарата была 32°).

При анализѣ этой порціи получились слѣдующіе результаты:

- 1) 0,1715 гр. вещества дали 0,3525 гр. CO_2 и 0,113 гр. H_2O .
- 2) 0,2705 " " " 0,5525 " " " 0,172 " "

Въ процентахъ:

	Найдено:		Вычислено для формулы:
	1.	2	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$
C	56,05	55,7	55,81
H	7,32	7,06	6,97

Какъ видно, полученныя числовыя данныя хорошо согласуются съ составомъ янтарнаго альдегида. По своимъ свойствамъ полученное вещество оказалось вполне тождественнымъ съ янтарнымъ альдегидомъ.

Въ заключеніи я укажу, въ краткомъ очеркѣ, на главнѣйшіе результаты, полученные мною при моихъ настоящихъ изслѣдованіяхъ:

1) При возстановленіи хлористаго сукцинила, въ эфирномъ растворѣ, смѣсью уксусной кислоты и амальгамы-натрія образуется, главнымъ образомъ, янтарный альдегидъ.

2) При дѣйствіи $\text{Ba}\left\{\text{O}_2\right\}$ и $\text{Ca}\left\{\text{O}_2\right\}$ на янтарный альдегидъ, получается новая оксибутириновая кислота, которая при окисленіи даетъ янтарную кислоту и при дѣйствіи іодистаго водорода не превращается въ бутириновую кислоту. Строеніе новой кислоты нужно выразить слѣдующей формулой: $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{matrix}$. Я предлагаю называть эту кислоту нормальной.

3) При дѣйствіи на янтарный альдегидъ двуххромокислаго калия съ сѣрной кислотой и азотной кислоты образуется янтарная кислота; при дѣйствіи-же окиси серебра, рядомъ съ послѣдней кислотой, получается еще альдегидокислота, вѣроятно съ формулой $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO H} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CO.OH} \end{matrix}$.

4) Иодистоводородная кислота, по видимому, не дѣйствуетъ на янтарный альдегидъ.

5) При дѣйствіи пятихлористаго фосфора, янтарный альдегидъ превращается, какъ кажется, въ двухлоренный бутильный альдегидъ.



ОПЫТЪ ИЗУЧЕНІЯ ХАРАКТЕРА АММИАЧНЫХЪ ОСТАТКОВЪ-ГРУППЪ АМИДО И ИМИДО.

Н. Тавилдарова.

Широкое развитіе ученія объ атомности элементовъ и строеніи, образуемыхъ ими соединений, необходимымъ образомъ, поставило на очередь вопросъ о взаимномъ вліяніи элементовъ и радикаловъ другъ на друга.

Первыми указаніями, выраженными въ этомъ отношеніи, въ болѣе опредѣлительномъ смыслѣ, была работа Либена о дѣйствіи хлора на эфиръ.¹⁾ Подробное изученіе ароматическаго ряда соединений привело многихъ изслѣдователей къ заключеніямъ о взаимномъ притяженіи и отталкиваніи, обнаруживаемыхъ при реакціяхъ различными элементами и измѣненіи характера соединенія отъ вступленія въ него новыхъ группъ.

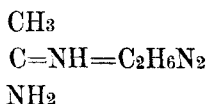
Всѣ подобныя выводы, основанные только на весьма ограниченномъ числѣ фактовъ, понятнымъ образомъ, не получили еще болѣе прочнаго значенія и важны въ настоящее время какъ признаки, опредѣляющіе путь развитія современной химіи.

Въ большинствѣ случаевъ, подобныя изслѣдованія имѣли предметомъ своимъ преимущественно отношенія группъ, содержащихъ кислородъ; при этомъ были найдены извѣстные законы, изъ которыхъ, какъ наиболѣе важный, можно указать тотъ, что одинъ атомъ углерода (отдѣльно или связанный съ другими группами) не можетъ дать прочное соединеніе съ большимъ, чѣмъ единица, числомъ водяныхъ остатковъ, т. е. сила, связывающая ихъ (НО) съ углеродомъ, слабѣ стремленія ихъ образовать воду.

Замѣчая ту поразительную аналогію, которая представляется во многихъ органическихъ соединеніяхъ между группами (NH₂) и (НО)—съ одной стороны, и между (О) и (NH) съ другой — являлось весьма интереснымъ прослѣдить по возможности ихъ отношенія къ углероду и опредѣлить взаимное между ними отношеніе.

¹⁾ Ann. Ch. Pharm. 141. 236; сравн. Oscar Jacobsen въ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1871. 215.

Изъ громаднаго числа органическихъ соединенийъ, содержащихъ амміачные остатки, наименѣе изслѣдованными, а слѣдовательно и наиболѣе интересными, остаются до сихъ поръ соединенія — амидоимидныя, которыя несправедливо носятъ названіе діаминовъ. Первымъ примѣромъ существованія такихъ тѣлъ (опредѣленнаго строенія) былъ приготовленный Штреккеромъ ацедіаминъ, въ которомъ три единицы сродства углероднаго атома связаны съ NH_2 и NH , а четвертая съ метиловою группой такъ:



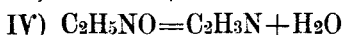
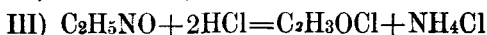
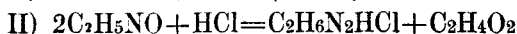
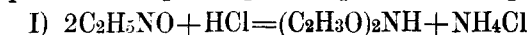
По несложности состава и опредѣленности строенія ацедіаминъ, или вѣрнѣе — ацетамидоимидъ, могъ служить, на мой взглядъ, хорошимъ исходнымъ пунктомъ и матеріаломъ при разъясненіи высказанной выше задачи.

Можно было предполагать, что введеніемъ въ ацетамидоимидъ H_2 (двухъ паевъ водорода) изъ него долженъ получиться или этилидендіаминъ, который съ N_2O_3 дастъ альдегидъ, или, если это соединеніе не способно существовать, то чрезъ промежуточный продуктъ (при выдѣленіи изъ этилидендіамина одного амміака) — $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{NH}$ —этилиденимидъ,¹⁾ при дальнѣйшемъ присоединеніи водорода, долженъ окончательно получиться этиламинъ.

Г.

Опыты полученія ацедіамина.

Чтобы провѣрить высказанныя выше соображенія, я приступилъ къ приготовленію ацедіамина по единственному способу, описанному Штреккеромъ,²⁾ т. е. дѣйствіемъ сухаго хлористоводороднаго газа на ацетамидъ при нагрѣваніи. Результаты этой реакціи Штреккеръ изображаетъ четырьмя уравненіями:

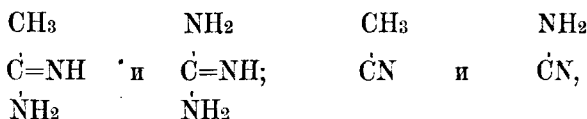


¹⁾ Последній при окисленіи долженъ бы дать кислоту: $\text{NH}=\text{CH}-\text{COOH}$ —соотвѣтствующую *мюксилевою*. Къ предположенію, что подобный этилиденимидъ можетъ существовать, приводитъ описанный Энглеромъ (Ann. Ch. Ph. 133. 137) *ацетонитрилъ-бромидъ*. Основываясь на его разложеніи съ водою, при чемъ получается *монобромдѣацетамидъ* $(\text{C}_2\text{H}_5\text{BrO})_2\text{NH}$, Энглеръ даетъ ему формулу: $\text{C}_2\text{H}_5\text{BrNHBr}$. По моему мнѣнію тѣло Энглера не есть продуктъ металенсіа, а прямаго присоединенія, такъ какъ при нагрѣваніи съ спиртовымъ растворомъ амміака онъ переходитъ опять въ ацетонитрилъ и получается NH_4Br , чего не могло бы быть, если бы одинъ изъ бромовъ замѣщалъ водородъ; кромѣ того извѣстно, что присоединенные галлоиды могутъ переходить въ замѣщающіе. Такимъ образомъ для этого соединенія представляются двѣ формулы болѣе возможныя: $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}=\text{Br}_2$ (съ пятиатомнымъ азотомъ) и $\text{CH}_3\text{CBr}=\text{NBr}$,—аналогично $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NH}$.

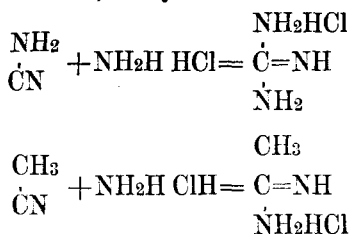
²⁾ Ann. Ch. Pharm. 103. 321.

Уравненіе второе (II), т. е. собственно реакція полученія ацедіамина, выражая собою лишь фактъ, нисколько не объясняетъ ходъ образованія этого соединенія. Тоже самое должно замѣтить и относительно полученія ацедіамина при нагрѣваніи хлористоводороднаго ацетамида въ запаянной трубкѣ.¹⁾ Вслѣдствіе этого мнѣ казалось весьма интереснымъ найти такую реакцію полученія ацедіамина, которая ясно бы представляла фазы взаимодѣйствія реагирующихъ веществъ.

Если мы сравнимъ ацедіаминъ съ гуанидиномъ, а ацетонитрилъ съ ціанамидомъ



то можно съ большою вѣроятностью полагать, что въ способѣ Штреккера образованіе ацедіамина идетъ аналогично полученію гуанидина изъ ціанамиды съ нашатыремъ²⁾—именно: изъ ацетонитрила и нашатыря, веществъ, которые въ реакціи Штреккера (сравн. уравненіе IV) получаютъ какъ побочные продукты:



Чтобы провѣрить это соображеніе, ацетонитрилъ, приготовленный по способу Дюма, измѣненному Буктономъ и Гофманномъ,³⁾ кипящій при 77—78°, я запаривалъ въ трубку съ іодистымъ аммоніемъ (приготовленнымъ насыщеніемъ спиртоваго раствора амміака крѣпкой іодистоводородной кислотой) въ полныхъ отношеніяхъ, т. е. на одну часть C₂H₃N около 4 част. NH₄I. Трубки нагрѣвались послѣдовательно до 100°, 120°, 150°, 180°, 200°, при каждой температурѣ отъ 2 до 3 дней; затѣмъ содержимое трубокъ переносилъ въ колбу, соединенную съ холодильникомъ, и перегонялъ на водяной банѣ. Дистиллатъ состоялъ изъ ацетонитрила почти въ томъ же количествѣ, въ какомъ онъ былъ взятъ, а въ колбѣ оставались неизмѣненные кубическіе кристаллы іодистаго аммонія. При повтореніи этихъ опытовъ съ нашатыремъ вмѣсто NH₄I и со спиртомъ (какъ растворитель) получились тѣже результаты.⁴⁾ Такимъ

¹⁾ Ann. Ch. Pharm. 103 321.

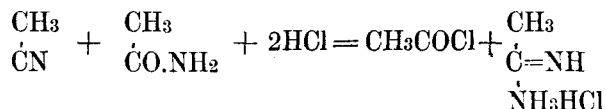
²⁾ Эрленмейеръ (Ann. Ch. Pharm. 146. 258) повторилъ опыты Cloez'a и Cannizaro (Ann. Ch. Pharm. 78. 228) и получилъ гуанидинъ; далѣе Bannow (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1871. 161) дѣйствіемъ іодціана.

³⁾ Ann. Ch. Pharm. 100. 129.

⁴⁾ Я также пробовалъ дѣйствовать на ацетонитрилъ амміакомъ въ абсолютномъ спиртѣ, но реакція не совершается: ацетонитрилъ остается неизмѣненнымъ. Дѣйствовать NH₃ на C₂H₃N предполагалъ Вихельгаузъ еще въ 1870. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1870. 2).

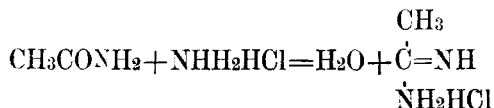
образомъ я убѣдился, что образованіе ацетіамина въ реакціи Штреккера не совершается прибавленіемъ элементовъ амміака къ ацетонитрилу.

Не выходя изъ предѣловъ, опредѣляемыхъ продуктами реакціи Штреккера, можно было построить другое предположеніе относительно образованія ацетамидоимида; именно: соляная кислота дѣйствуетъ на одну частицу ацетамида и, отнимая воду, образуетъ ацетонитрилъ, который, соединяясь съ амміачнымъ остаткомъ другой частицы ацетамида (переходящей при этомъ въ хлористый ацетилъ) и водородомъ соляной кислоты даетъ ацетамидоимидъ т. е.



Съ этою цѣлю я вносилъ въ трубку солекислый ацетамидъ, ацетонитрилъ въ пайныхъ отношеніяхъ и насыщалъ въ нѣсколько приѣмовъ сухимъ хлористоводороднымъ газомъ; затѣмъ окончительно запаивалъ трубку и нагрѣвалъ въ продолженіи 30 часовъ при температурѣ отъ 180° до 200°. Открывъ трубку, содержимое ея перегонялъ на водяной банѣ; причемъ въ дистиллатѣ получалась дымящаяся жидкость, которую, обработавъ нѣсколькими каплями воды и усреднивъ ѣдкимъ кали, вторично перегонялъ на водяной банѣ съ термометромъ; въ этомъ случаѣ дистиллатъ состоялъ единственно изъ ацетонитрила почти въ неизмѣненномъ количествѣ. Слѣдовательно реакція здѣсь идетъ по (III) уравненію Штреккера; такимъ образомъ я убѣдился, что ацетонитрилъ не принимаетъ участія въ реакціи образованія ацетіамина.

Въ томъ же смыслѣ не лишено было интереса испытать реакцію между ацетамидомъ и нашатыремъ, изъ которыхъ при выдѣленіи воды, по формулѣ можно было бы ожидать образованія ацетамидоимида.



Основываясь на свойствахъ амидовъ отнимать воду, что было показано Берендомъ при полученіи формамида,¹⁾ я бралъ избытокъ ацетамида и въ смѣси съ нашатыремъ нагрѣвалъ до 200° и выше въ продолженіе 20 часовъ; открывши трубку и отдѣливъ NH₄Cl посредствомъ абсолютнаго спирта, я получилъ изъ раствора только неизмѣненный ацетамидъ, который, отжатый между пропускной бумагой, плавился при 75°.

Послѣ этихъ опытовъ я отказался отъ мысли дать какое либо рациональное

¹⁾ Берендъ нагрѣвалъ муравьиноамміачную соль въ запаянной трубкѣ въ присутствіи мочевины Ann. Ch. Pharm. 128. 335).

уравненіе образованія ацетамидоимида и обратился къ способу Штреккера, чтобы приготовить матеріалъ для пополненія предположенныхъ мною реакцій.—

Для приготовления ацетамида я воспользовался способомъ Кюндига,¹⁾ именно: заморозивъ уксусную кислоту и отдѣливши отъ жидкой части, я помѣстилъ ее въ реторту съ восходящимъ холодильникомъ и пропускалъ сухой амміачный газъ, при чемъ реторта сперва охлаждалась, потомъ нагрѣвалась на водяной банѣ и наконецъ въ спермацетовой ваннѣ, приблизительно до 150°—160°.

По совершенномъ прекращеніи поглощенія амміака, отнималъ холодильникъ и перегонялъ съ термометромъ. Выше 190° до 230° переходитъ чистый ацетамидъ, который въ приѣмникѣ застываетъ въ сплошную кристаллическую массу; порцію, перешедшую ниже этой температуры (отъ 130° до 190°), подвергалъ еще два раза перегонкѣ, такъ что въ общемъ выходъ ацетамида составляетъ болѣе трети употребленной уксусной кислоты. Полученный такимъ образомъ ацетамидъ (т. плавл. 77°) я употребилъ для приготовления ацедиамина. Для этого въ реторту съ ацетамидомъ, нагрѣваемую медленно въ спермацетовой ваннѣ и соединенную посредствомъ алонжи съ хорошо охлаждаемымъ приѣмникомъ, я пропускалъ сухой хлористый водородъ, до тѣхъ поръ пока въ приѣмникѣ почти ничего болѣе не переходило; при этомъ температура ванны доходила до 200°; къ сожалѣнію, Штреккеръ не даетъ показаній относительно температуры масляной ванны при его опытахъ. Такъ какъ дистиллатъ, представляющій кристаллическую бѣлую массу и дымящуюся жидкость, состоитъ по Штреккеру изъ $C_2H_4O_2$, C_2H_3OCl , C_2H_5NO (ацетамидъ,) $C_4H_7O_2N$ (діацетамидъ), C_2H_3N и можетъ быть HCN , то я его и не изслѣдовалъ. Оставшаяся въ ретортѣ свѣтлокоричневая масса при обработкѣ спиртомъ и смѣсью спирта съ эфиромъ оказалась исключительно нашатыремъ, такъ что, не смотря на десятки разъ повторенную дробную кристаллизацию, мнѣ не удалось выдѣлить изъ нея какихъ либо другихъ кристалловъ кромѣ хлористаго аммонія. Полагая, что при температурѣ перваго опыта (200° и выше) образовавшійся ацедиаминъ могъ разложиться, я повторилъ опытъ еще два раза, сперва при температурѣ 160°, а потомъ 180°. Въ томъ и другомъ случаѣ остатокъ въ ретортѣ представлялъ слегка желтоватую массу, которая при обработкѣ спиртомъ оставляетъ большое количество нашатыря. Въ полученномъ растворѣ при послѣдовательномъ осажденіи и обработываніи посредствомъ спирта, смѣшаннаго съ эфиромъ, я не получилъ кристалловъ ацедиамина, описанныхъ Штреккеромъ. Опредѣленіе азота въ продуктѣ отъ послѣдней дробной кристаллизаціи далеко отличалось отъ содержанія азота въ ацедиаминѣ. Кромѣ этого я возстановлялъ этотъ же продуктъ, посредствомъ Zn и SH_2O_4 , въ томъ предположеніи, что ацедиаминъ, если онъ только находится, при этомъ

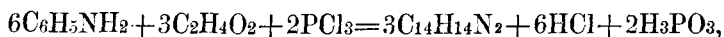
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 105. 277.

перейдетъ въ этиламинъ, а ацетамидъ останется безъ переменъ.¹⁾ По окончаніи возстановленія перегонялъ всю массу съ ѣдкимъ кали и дестиллатъ испытывалъ посредствомъ хлороформа на карбиламины, при этомъ не замѣчалось и слѣдовъ свойственнаго имъ запаха.

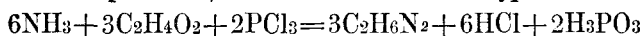
Наконецъ, послѣ описанныхъ опытовъ представлялось еще примѣнить, для приготовления ацетамидоимида, способъ Гофманна²⁾ полученія замѣщенныхъ амидоимидовъ, каковъ напр. дифенил-этилидиаминъ: $\text{CH}_3-\text{C}=\text{NHC}_6\text{H}_5$



именно: дѣйствіемъ треххлористаго фосфора на смѣсь анилина и ацетамида или на смѣсь уксусной кислоты съ анилиномъ. Соотвѣтственно уравненію, данному Гофманномъ:



я дѣйствовалъ на насыщенную амміакомъ уксусную кислоту (въ томъ видѣ какъ это дѣлается при приготовленіи ацетамида) треххлористымъ фосфоромъ въ количествахъ приблизительно равныхъ, что почти отвѣчаетъ уравненію:



Для этого въ реторту, гдѣ помѣщалась уксусно-амміачная соль, соединенную съ восходящимъ холодильникомъ, я приливалъ постепенно, сначала по каплямъ, PCl_3 ; реакція идетъ сильно, такъ что реторту необходимо охлаждать; по окончаніи, массу нагревалъ до 120° (приблиз.); затѣмъ, не отнимая холодильника, перегонялъ въ водяной банѣ. Въ дестиллатѣ получился единственно хлористый ацетилъ, а въ ретортѣ оставалась масса напатыря вмѣстѣ съ фосфорной и фосфористой кислотами.

Вслѣдствіе всего этого я полагаю, что до сихъ поръ, такъ называемый ацедиаминъ не былъ полученъ³⁾ и можетъ существовать лишь въ видѣ замѣщенныхъ производныхъ, приготовленныхъ Гофманномъ.⁴⁾

II

Дѣйствіе хлороформа на амиды.

Вихельгаузъ показалъ, что при дѣйствіи этоксилоформа на ацетамидъ⁵⁾ происходитъ реакція, результатомъ которой является метенилдиацетдиаминъ (собствен-

¹⁾ Марковниковъ показалъ, что при возстановленіи ацетамидъ не измѣняется (Jahresber. 1863. 325).

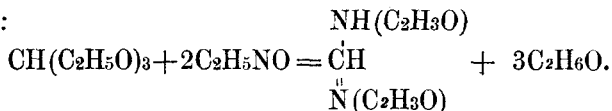
²⁾ Zeitschr. Chem. 1866. 161.

³⁾ Кромѣ Штреккера объ ацедиаминѣ упоминаетъ только еще Петерсенъ (Ann. Chem. Pharm. 107. 331).

⁴⁾ Въ настоящее время я получилъ по способу Гофманна этилидифенилдиаминъ и намѣренъ изслѣдовать его отношенія къ возстановляющимъ веществамъ.

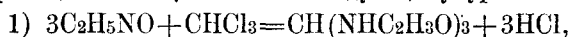
⁵⁾ Bericht d. deutsch. chem. Ges. 1870. 2.

но амидонмидъ), такого строенія $(C_2H_5O)HN-CH=N(C_2H_5O)$, по слѣдующему уравненію:

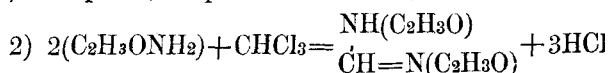


Продуктъ этой реакціи съ водою превращается въ укусуную соль основанія, такъ что конечнымъ результатомъ представляется метенилдіаминъ — по составу, низшій гомологъ ацедиаминъ.

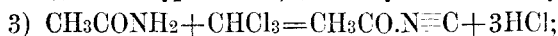
Если вмѣсто этоксилоформа взять хлороформъ, то можно было-бы ожидать, что реакція пойдетъ или по слѣдующему уравненію:



т. е. получится метенилтриацеттриаминъ или амидоформъ, въ которомъ три водорода амидныхъ группъ замѣщены остатками укусной кислоты. Полученіе этого было-бы тѣмъ болѣе интересно, что по опытамъ Cloez'a¹⁾ въ тѣхъ случаяхъ, когда можно было ожидать образованія амидоформа, получались амміакъ и синильная кислота; или реакція приметъ такой видъ.



т. е. пойдетъ по уравненію, данному Вихельгаузомъ; или наконецъ такъ:

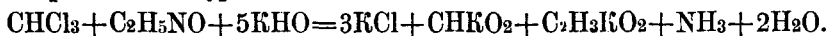


т. е. реакція совершалась бы аналогично реакціи Гофманна на амины, тогда образовался бы новый рядъ соединений — карбиламинды. Съ этою цѣлью я запаивалъ въ трубки хлороформъ (средней реакціи, т. кип. 61 — 64°) съ ацетамидомъ въ различныхъ количественныхъ отношеніяхъ, соотвѣствующихъ выше приведеннымъ уравненіямъ, т. е. на одну, двѣ и три частицы ацетамида. По нагрѣваніи отъ 150° до 200° и выше въ продолженіи нѣсколькихъ дней при открытіи трубокъ не замѣчалось давленія; при переговкѣ въ приѣмникъ переходилъ неизмѣнный хлороформъ, а въ колбѣ оставался ацетамидъ.

По совѣту проф. Бейльштейна я повторилъ эти опыты, видоизмѣнивъ условія реакціи, аналогично полученію карбиламиновъ по способу Гофманна, я заставлялъ дѣйствовать $CHCl_3$ на ацетамидъ въ присутствіи пайнаго количества ѣдкаго кали (т. е. 1 часть C_2H_5NO , 2 част. $CHCl_3$ и 2,85 ч. KNO) въ колбѣ съ восходящимъ холодильникомъ; при слабomъ нагрѣваніи наступаетъ вдругъ сильная реакція съ обильнымъ отдѣленіемъ амміака; послѣ того массу перегонялъ на водяной банѣ, при чемъ въ приѣмникѣ съ соляною кислотой оказался лишь нашатырь, а въ твердомъ остаткѣ въ колбѣ заключались укусуная и муравьиная соли, кото-

¹⁾ Compt. rend. XLVI. 344.

рыя были отдѣлены въ видѣ свинцовыхъ солей. Такимъ образомъ реакція, въ этомъ случаѣ совершается по уравненію:

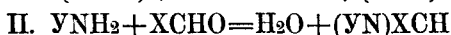
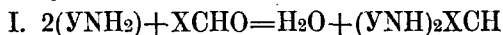


Отрицательные результаты этихъ опытовъ, указывая съ одной стороны на меньшую подвижность хлороформа, сравнительно съ этоксилоформомъ, опредѣляютъ вмѣстѣ съ тѣмъ то вліяніе, которое обнаруживаетъ (O) на группу NH_2 .

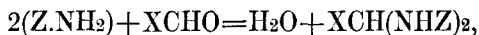
III

Дѣйствіе ацет-альдегида на ацетамидъ.

Опредѣленіе отношеній группы NH_2 , связанной или съ водородистымъ углеродомъ (въ аминахъ), или съ окисленнымъ (въ амидахъ), къ алдегидной группѣ CHO давно уже составляло предметъ работъ многихъ химиковъ. Изслѣдованія Лорана и Жерара,¹⁾ Шишкова²⁾ и наконецъ Шифа³⁾ разъяснили отношенія альдегидовъ къ аминамъ (почти исключительно ароматическимъ); изъ нихъ опредѣлилась подвижность кислорода алдегидной группы, дающая ему сходство съ галоидами, замѣщающими водородъ. Изъ работы Шифа вытекаютъ слѣдующія типическія уравненія для реакціи между аминами и алдегидами:



гдѣ Y обозначаетъ радикалъ амина, а X — радикалъ альдегида. Съ другой стороны Штреккеръ⁴⁾ изслѣдовалъ отношенія альдегидовъ къ амидамъ, при чемъ вывелъ также общее уравненіе, по которому совершается реакція между этими соединеніями, именно:



(здѣсь Z радикалъ амида); т. е. онъ указалъ, что пайныя отношенія реагирующихъ веществъ всегда остаются постоянными: на одну частицу альдегида двѣ частицы амида.

Ученики Штреккера — Креднеръ,⁵⁾ Ротъ⁶⁾ и Шустеръ⁷⁾ подтвердили его положеніе и описали образующіяся при этомъ соединенія.

Должно замѣтить, что во всѣхъ перечисленныхъ работахъ заставляли дѣйствовать или ароматическіе алдегиды на амиды жирнаго ряда, или наоборотъ; реакція же между обоими производными жирнаго ряда не была испробована.

1) Compt. rend. 1850. 113.

2) Ibidem. 272.

3) Ann. Chem. Pharm. Suppl. III. 343.

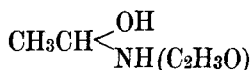
4) Zeitschr. Chem. 1868. 650.

5) Zeitschr. Chem. 1870. 80.

6) Ann. Chem. Pharm. 144. 72.

7) Ibidem 144. 80.

Если примемъ въ соображеніе различіе, которое обнаруживаютъ аналогичныя тѣла ароматическаго и жирнаго рядовъ въ соотвѣтственныхъ реакціяхъ (ближайшимъ примѣромъ чему можетъ служить дѣйствіе NH_3 на альдегиды), то являлось вѣроятіе предполагать, что реакція въ случаѣ дѣйствія ацетальдегида на ацетамидъ приметъ иной ходъ и будетъ, если разсматривать ацетамидъ, какъ амидоальдегидъ, аналогична сгущенію двухъ частицъ ацетальдегида, или, что вѣроятнѣе предположить, ацетамидъ будетъ здѣсь дѣйствовать своимъ амміачнымъ характеромъ, т. е. будетъ получаться тѣло подобное альдегид-амміаку — альдегид-ацетамидъ или ацетамидоалкоголь.



На основаніи этихъ соображеній я дѣйствовалъ на ацетамидъ свѣжеприготовленнымъ (изъ альдегид-амміака) альдегидомъ въ запаянной трубкѣ въ продолженіи трехъ дней на водяной банѣ (въ пайномъ отношеніи—по одной частицѣ того и другаго). Въ концѣ указаннаго періода нагрѣванія жидкость приняла коричневый цвѣтъ и густую консистенцію; на днѣ трубки замѣчались отдѣльные небольшіе кристаллы.

При открытіи трубокъ нѣтъ никакого давленія и вся масса послѣ умѣреннаго выпариванія застываетъ мелкими безцвѣтными игольчатыми кристаллами; перекристаллизованные изъ спирта они плавятся при 169° . Полученное вещество растворяется легко въ водѣ и спиртѣ, трудно въ эфирѣ; съ кислотами солей не образуетъ, а выдѣляетъ альдегидъ; при нагрѣваніи съ ждкими щелочами выдѣляетъ также альдегидъ (возстановляетъ серебро въ металлическомъ видѣ) и амміакъ, въ остаткѣ получается уксусно-каліевая соль. При медленномъ испареніи спиртоваго раствора даетъ большія, плоскія, четырех-угольныя призмы съ пріостреніями на концахъ. Элементарные анализы дали слѣдующіе результаты.

(Опредѣленіе углерода и водорода).

I) Взято вещества	0,3356 гр.
Получено воды.	0,2563 гр.
» углекислоты	0,613 гр.
II) Взято вещества	0,1765 гр.
Получено воды.	0,131 гр.

(Опредѣленіе азота).

I) Взято вещества	0,256 гр.
Получено газа 47 к. с. (при 17°C и при атмосферномъ давленіи въ 713 мм.) или	0,0512 гр. азота.

Такимъ образомъ найдено:

Углерода	49,8 ⁰ / ₀
Водорода	8,4 и 8,2 ⁰ / ₀
Азота	20,0 ⁰ / ₀

Эти результаты приводятъ къ эмпирической формулѣ $C_6H_{12}N_2O_2$, въ которой должно содержаться по вычисленію.

Углерода	50,0 ⁰ / ₀
Водорода	8,3 ⁰ / ₀
Азота	19,5 ⁰ / ₀

По вышеприведеннымъ разложеніямъ рациональная формула этого соединенія будетъ: $CN_2CH(NHC_2H_3O)_2$. Такимъ образомъ искусный альдегидъ и ацетамидъ реагируютъ между собою по тому же уравненію, которое дано было Штреккеромъ. Сравнивая реакцію Шифа и Штреккера, можно замѣтить то вліяніе, какое оказываетъ группа CO на NH_2 ; въ первомъ случаѣ (въ уравненіяхъ Шифа) оба водорода амміачнаго остатка вступаютъ для образованія воды, а во второмъ (уравненіе Штреккера) отъ каждой амидо-группы только по одному водороду.¹⁾ Такая неподвижность водорода амміачнаго остатка (именно послѣдняго пая его) выражается еще рѣзче въ тѣлахъ имидныхъ²⁾.

Полученный мною этилидендіацетимидъ начинаетъ кипѣть при 190⁰ съ замѣтнымъ разложеніемъ, при чемъ выдѣляются (судя по запаху) NH_3 и C_2H_4O . Дистиллатъ по охлажденіи застываетъ въ лучистокристаллическую массу, которая легко растворяется въ спиртѣ и трудно изъ него кристаллизуется. По прибавленіи эфира изъ спиртоваго раствора—выдѣляется бѣлый осадокъ, который по высушиваніи плавится при 170⁰—171⁰. По сжиганіи это вещество оказалось тожественнымъ съ первоначальнымъ этилидендіацетимидомъ:

Взято вещества . . .	0,1375 гр.	
Получено CO_2 . . .	0,249	»
» H_2O . . .	0,102	»
Найдено:		Вычислено:
Углерода 49, 9 ⁰ / ₀		50,0 ⁰ / ₀
Водорода 8,32 ⁰ / ₀		8,3 ⁰ / ₀

Спиртовой эфирный растворъ (послѣ осажденія) оставляетъ при выпариваніи кристаллы, которые, будучи отжаты между пропускной бумагой, плавятся при 65⁰—72⁰, и вѣроятно представляютъ нечистый ацетамидъ.

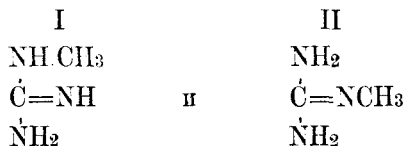
¹⁾ Параллельно реакціи между ацетамидомъ и альдегидомъ я дѣйствовалъ на ацетамидъ анилинъ въ запаянной трубкѣ. Послѣ 12-ти часового нагреванія при 150⁰ при открытіи трубки выдѣляется амміакъ. По точкѣ плавленія (110⁰) и элементарнымъ анализомъ я убѣдился, что результатъ реакціи есть *ацетанилидъ*. Трудно рѣшить, который изъ аміачныхъ остатковъ выдѣляется въ видѣ амміака; аналогичная реакція мочевины съ анилиномъ также не даетъ въ этомъ отношеніи никакихъ указаній (Ann. Chem. Pharm. CXXXI. 251).

²⁾ Меншуткинъ. Журн. Русск. Химич. Общ. Т. III. стр. 289 (1871).

IV.

Синтезъ метил-гуанидина.

Гуанидинъ относительно мочевины представляетъ, ясно выраженную, аналогію между группами NH и CO и можетъ давать, подобно ей, замѣщенные производныя. Впрочемъ послѣднія остаются, до сихъ поръ, мало изслѣдованными, такъ что, изъ ближайшихъ производныхъ гуанидина, намъ извѣстны только продукты замѣщенія водорода амидныхъ и имидной группъ углеводородистыми радикалами. Таковы: метилгуанидинъ (или метилураминъ), полученный Dessaigné'mъ при окисленіи креатина;¹⁾ меланилинъ,²⁾ образующійся при дѣйствіи хлорціана на анилинъ;³⁾ триэтилгуанидинъ, полученный при дѣйствіи алкоголята натрія на ціановый эфиръ;⁴⁾ трифенилгуанидинъ, дѣйствіемъ анилина на четыреххлористый углеродъ,⁵⁾ и нѣкоторые другіе. Продуктовъ замѣщенія въ гуанидинъ водорода кислотными остатками и производными, которые могли бы имѣть большію аналогію съ сложными уреидами, насколько мнѣ извѣстно, не получено еще ни одного.⁶⁾ Строеніе самаго ближайшаго изъ производныхъ — метилгуанидина, остается до сихъ поръ еще не вполне разъясненнымъ. Для его состава возможны по общераспространеннымъ воззрѣніямъ двѣ формулы строенія, т. е. два изомера:



Чтобы получить метилураминъ съ опредѣленнымъ по способу происхожденія строеніемъ и сравнить его съ приготовленнымъ Десэнемъ, по предложенію профессора Эрленмейера, я воспользовался реакціей Кагура и Клоэца:⁷⁾ они, дѣйствіемъ ціанилида на хлористоводородный анилинъ, получили меланилинъ, — для полученія метилгуанидина я заставилъ дѣйствовать нашатырь на метилціанамидъ, приготовленный Cloez'омъ и Cannizzaro.⁸⁾

Въ хорошо охлаждаемый эфирный растворъ метиламина, который былъ приготовленъ по способу Генссе⁹⁾ изъ хлорпикрина, я пропускалъ до прекращенія

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 92. 407.

²⁾ Дифенилгуанидинъ.

³⁾ Hofmann. Ann. Chem. Pharm. 67. 129.

⁴⁾ Compt. rend. LII. 1289.

⁵⁾ Jahresbericht. 1858. 351.

⁶⁾ За исключеніемъ креатина сюда должно отнести еще соединеніе полученное Гулпфертомъ (Ber. d. Chem. Ges. z. Berlin. 1871. 880). Хотя формула его строенія не совсѣмъ вѣрнѣе.

⁷⁾ Ann. Chem. Pharm. 90. 91.

⁸⁾ Ibidem. 78. 228.

⁹⁾ Ibidem 109. 282. Должно замѣтить, что необходимо брать весьма объемистую реторту, потому что масса подъ конецъ реакціи сильно пучится отъ свободного водорода.

поглощенія хлористый ціанъ. Полученный продуктъ предоставлялъ вольному испаренію для удаленія эфира и затѣмъ оставшуюся буроватую жидкость нагрѣвалъ въ запаянной трубкѣ до $150^{\circ}=170^{\circ}$, въ продолженіи 15 часовъ, съ надлежащимъ количествомъ нашатыря и спиртомъ для растворенія. При открытіи трубки замѣчалось небольшое давленіе; отогнавши спиртъ, я обработывалъ всю массу для отдѣленія избытка нашатыря абсолютнымъ спиртомъ и затѣмъ, убѣдившись посредствомъ Ag_2CO_3 въ присутствіи нелетучей щелочи, прибавлялъ къ фильтрату избытокъ PtCl_4 .

По отдѣленіи первой кристаллизаціи, въ которой еще замѣчалось присутствіе хлористаго аммонія, я собралъ вторую, представляющую плоскіе, косые кристаллы, какіе наблюдалъ и Десэнъ. Высушивши подъ колоколомъ надъ сѣрною кислотою, я сдѣлалъ въ этихъ кристаллахъ опредѣленіе платины и хлора, по указаніямъ Шейблера,¹⁾ примѣнившаго способъ Roussin'a и Comaille'я для анализовъ двойныхъ солей золота и платины.

Взято вещества 0,276 гр.

Получено платины 0,097 »

» хлористаго серебра. 0,432 »

Найдено:

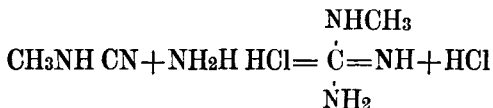
Вычислено по формулѣ:



Платины 35,14% 35,4%

Хлора . 38,4% 38,1%

Такимъ образомъ, полученное вещество отвѣчаетъ по составу метилгуанидину и образованіе его можно выразить слѣдующимъ уравненіемъ:



Кромѣ указанныхъ двухъ случаевъ изомеріи, обусловливаемыхъ положеніемъ метиловой группы, могутъ существовать разновидности метилгуанидина въ его соляхъ, зависяція отъ относительнаго положенія элементовъ кислоты, т. е. смотря потому—будетъ ли она связана съ остаткомъ метиламина или просто съ группою NH_2 , такъ:



¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869. 295.

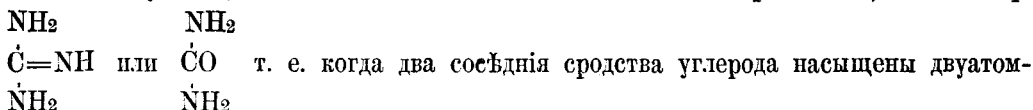
Должно полагать, что этотъ родъ изомеріи не возможенъ для метилурамина, котораго строеніе: $\text{—}\overset{\text{NH}_2}{\underset{\text{NH}_2}{\text{N}}}\text{>C=NCH}_3\text{—}$ въ этомъ случаѣ кислота будетъ связана непосредственно съ той или другой группой NH_2 .

Къ сожалѣнію, по недостатку матеріала я не могъ къ настоящему времени представить болѣе тщательнаго изученія приготовленнаго мною метилгуанидина и сравненія его съ получаемымъ изъ креатина.

Изъ предъидущаго вытекають слѣдующія заключенія:

1) Стремленіе водяныхъ остатковъ образовать воду сильнѣе, чѣмъ стремленіе группъ амидо (NH_2) давать амміакъ.

2) Соединеніе одного пая углерода съ двумя группами NH_2 возможно только въ тѣхъ случаяхъ, когда онѣ находятся не на сосѣднихъ средствахъ, какъ напр.



нымъ радикаломъ или элементомъ.

3) Водородъ группы имидо (NH) подъ вліяніемъ окисленныхъ углеродныхъ или иныхъ кислотныхъ радикаловъ пріобрѣтаетъ характеръ водорода водянаго остатка.

4) Этилильныя ($\text{CH}_2\text{C}'''$) амидоимидныя соединенія способны существовать только въ видѣ замѣщенныхъ производныхъ.



ОБЪ ОПТИЧЕСКИХЪ СВОЙСТВАХЪ НѢКОТОРЫХЪ ПЕНТАНОВЫХЪ СОЕДИНЕНІЙ.

Н. Дея.

Вопросъ о строеніи различныхъ изомеровъ пентаннаго ряда, не смотря на работы многихъ химиковъ, можно считать еще до сихъ поръ не вполне рѣшеннымъ; еще менѣе объяснена зависимость оптическихъ свойствъ нѣкоторыхъ изъ этихъ соединений отъ химическаго строенія, такъ что въ настоящее время нельзя съ точностью сказать—зависятъ ли оптическія свойства химическихъ соединений отъ различія въ строеніи или представляютъ особенный видъ чисто физической изомеріи, не имѣющей ничего общаго съ ученіемъ о химическомъ строеніи.

Работы, сдѣланныя въ этомъ направленіи многими химиками, какъ-то: Франк-ландомъ и Дуппа,¹⁾ Педлеромъ,²⁾ Ерленмейеромъ и Геллемъ,³⁾ Піеромъ и Пушо,⁴⁾ большею частью незакончены, недостаточно полны и касаются главнымъ образомъ только описанія физическихъ свойствъ полученныхъ имъ продуктовъ.

Занимаясь въ настоящее время разъясненіемъ зависимости между оптическими свойствами и строеніемъ пентановыхъ соединений, мнѣ пришлось сдѣлать наблюденія надъ нѣкоторыми изъ нихъ, о результатахъ которыхъ считаю не безполезнымъ изложить въ настоящемъ краткомъ сообщеніи.

Прежде всего, для моихъ работъ необходимо было имѣть два вида амильнаго алкоголя, изъ которыхъ бы одинъ былъ оптически дѣйствующій, съ возможно большимъ вращеніемъ, другой-же оптически не дѣйствующій. Для раздѣленія алкоголей я употребилъ способъ Пастёра, пользуясь различной растворимостью баритовыхъ солей амилосѣрной кислоты. Амильный алкоголь, взятый для полученія кислоты, былъ выдѣленъ изъ большого количества сивушнаго масла (около 40 килограм.) фракціо-

¹⁾ Ann. Chem. und Pharm. CXLV. 92.

²⁾ Ibid. CXLVII, 243.

³⁾ Ibid. CLX, 257.

⁴⁾ Compt. rend. 1873. LXXVI, 1332.

нированіемъ, высушенъ на поташѣ и затѣмъ еще два раза ректифицированъ. Эта порція кипѣла при 128° , имѣла удѣльный вѣсъ 0,817 и вращала плоскость поляризаціи въ трубкѣ въ 20 См. на 16^{01}) влѣво по W. S.

Не смотря на то, что смѣсь сѣрной кислоты и алкоголя стояла 10 дней въ тепломъ мѣстѣ при температурѣ отъ 30° до 35° , этеризація произошла далеко не исполнѣ; значительная часть алкоголя не вступила въ реакцію и была потеряна при выпариваніи баритовой соли амилосѣрной кислоты. Самую утомительную часть работы при раздѣленіи алкоголей по способу Пастёра представляетъ фракціонированная перекристаллизація баритовой соли. Чтобы достигнуть удовлетворительнаго результата, я былъ принужденъ употребить болѣе трехъ мѣсяцевъ времени, при чемъ мнѣ удалось получить порцію баритовой соли съ растворимостію равной $12,1^{2)}$ въ 100 частяхъ воды и маточный растворъ, который заключалъ на 100 ч. воды 92,5 ч. соли,³⁾ изъ которыхъ разложеніемъ можно было получить два рода алкоголя, рѣзко отличающихся по своимъ оптическимъ свойствамъ. Порціи же соли, имѣвшія промежуточную растворимость, при разложеніи давали алкоголь, оптическія свойства котораго очень мало отличались отъ свойствъ алкоголя, взятаго для переработки.⁴⁾ Алкоголь, выдѣленный изъ маточнаго раствора, вращалъ плоскость поляризаціи, въ трубкѣ въ 20 См. по сахариметру Венцке-Солейля, на $18,^{05}$ влѣво, что соответствуетъ вращенію сахарнаго раствора, въ которомъ на 100 гр. воды заключается 4,71 гр. чистаго сахара. Проверка по аппарату Вильда дала цифру 4,70. Алкоголь кипѣлъ при 128° , по запаху нисколько не отличался отъ другаго видоизмѣненія и имѣлъ плотность равную 0,808 при 15° Ц. Алкоголь, полученный отъ разложенія малорастворимой соли, кипѣлъ при 131° , удѣльный вѣсъ его былъ 0,816 при 15° и имѣлъ вращеніе въ 4° влѣво въ сахариметрѣ Венцке-Солейля при трубкѣ въ

1) При опредѣленіи вращательной способности оптически-дѣйствующихъ веществъ, химики употребляли различные аппараты при трубкахъ различной длины. Такъ напр. Піеръ и Пушо производили свои наблюденія съ сахариметромъ Soleil'a въ трубкѣ въ 20 См. Ерленмейеръ и Гелль съ аппаратомъ Венцке-Солейля въ трубкахъ различной длины, при чемъ для удобства сравненія переводили свои наблюденія для трубки въ 50 См. Производи свои опыты съ сахариметромъ Венцке-Солейля и проверяя ихъ затѣмъ по аппарату Вильда, я также буду обозначать градусы Венцке-Солейля для трубки въ 50 См. хотя мнѣ кажется, что для удобства сравненія всего лучше было бы обозначать вращательную способность оптическихъ веществъ, относя её къ сахарному раствору извѣстной концентраціи, какъ это дѣлаютъ Піеръ и Пушо въ своихъ сообщеніяхъ. Цифры обозначающія вращеніе представляютъ среднее арифметическое отъ 4 до 8 наблюденій.

2) 5,2093 гр. раствора при 20° С. дали 0,2778 гр. Ва SO_4 , что соответствуетъ 0,5615 гр. соли.

3) 6,0840 гр. маточ. раствора дали 1,4467 гр. Ва SO_4 , что соотвѣтств. 2,9244 гр. соли.

4) Опредѣленіе растворимости различныхъ порцій баритовой соли амилосѣрной кислоты, сдѣланное Ерленмейеромъ и Геллемъ (Ann. Chem. Pharm. CLX, 276) не соответствуетъ приводимымъ ими числовымъ даннымъ. Если продолжать вычисленіе, то оказывается, что 100 ч. воды растворяютъ не 9,5, а 11 ч. малорастворимой соли (17,078 гр. раствора дали 0,8395 Ва SO_4). Затѣмъ 100 ч. воды растворяютъ не 17, а 18 ч. легко растворимой соли (17,657 гр. раств. дали 1,3775 гр. Ва SO_4) и наконецъ 100 ч. маточнаго раствора содержатъ въ себѣ не 46,8, а 57 ч. соли (15, 0135 гр. маточнаго раствора дали 2,71 гр. Ва SO_4), но и эти цифры (11, 18 и 57) ниже дѣйствительныхъ, какъ мнѣ пришлось въ этомъ убѣдиться изъ моихъ работъ. Впрочемъ, на стр. 292 Ерленмейеръ и Гелль приводятъ другія цифры растворимости баритовой соли амилосѣрной кислоты, изъ которыхъ видно, что 100 ч. воды растворяютъ 13,0 ч. соли (вѣроятно 13,9, такъ какъ цифра 13,0 опять не соответствуетъ числовымъ даннымъ).

20 См. что соответствует сахарному раствору, въ которомъ на 100 гр. воды заключаются 1,04 гр. сахара. Проверка по аппарату Вильда дала цифру 1,08. Алкоголь же, полученный отъ разложенія соли, растворимость которой равнялась 13,8 ч. соли въ 100 ч. воды (слѣдовательно отличалась только на 1,7 отъ малорастворимой соли), имѣлъ вращеніе при трубкѣ той же длины влѣво на 20° Венцке-Солейля. Такимъ образомъ полнаго раздѣленія алкоголей, не смотря на всю тщательность работы, мнѣ не удалось произвести, да его и врядъ ли возможно достигнуть по способу Пастёра, если для переработки будетъ взятъ амильный алкоголь со среднимъ вращеніемъ. По крайней мѣрѣ, недѣйствующій амильный алкоголь Ерленмейра и Гелля имѣлъ также слабое вращеніе влѣво.¹⁾ Практически удобнымъ этотъ способъ можно считать только тогда, когда будутъ взяты алкоголи или съ очень сильнымъ, или съ очень слабымъ вращеніемъ, когда примѣняя первый изъ нихъ, можно очистить отъ небольшой примѣси недѣйствующей модификаціи, а второй—отъ небольшого количества активного алкоголя. Для удобства сравненія оптическихъ и физическихъ свойствъ полученной мною дѣйствующей модификаціи амильнаго алкоголя съ дѣйствующимъ же алкоголемъ бывшимъ въ рукахъ другихъ химиковъ, я представлю ихъ въ слѣдующей таблицѣ:

	Аппаратъ неизвѣст. тр. 50 См.	Солейль тр. 20 См.	Венцке-Солейль тр. 50 См.	Сахарный раств. на 100 гр. воды.	Точка кип.	Уд. вѣсь.
Алког. пол. Пастёромъ.	—20°	—	—	—	127° — 128°	На одинъ процентъ плотнѣе не дѣйствующей модификаціи.
» » Педлеромъ.	—17°	—	—	—	128°	—
» » Эрл. и Гел.	—	—	—23°	2,4 гр. наиб. ч.	125° — 130°	0,812 при 19°С
» » Пьер. и Пушо.	—	—8°	—	1,4 гр.	130°	0,825 при 0°С
Алког. получен. мною .	—	—	—46,8	4,7 гр. наиб. ч.	126° — 130°	0,808 при 15°С

Изъ этой таблицы видно, что вращательная способность бывшихъ до сихъ поръ въ рукахъ дѣйствующихъ модификацій амильнаго алкоголя далеко не одинакова, что легко можетъ быть объяснено тѣмъ, что до сихъ поръ никому еще не удавалось вполне

¹⁾ Педлеръ хотя и говоритъ, что одно изъ видоизмѣненій его алкоголя было оптически недѣйствующее, но онъ самъ наблюденіе надъ вращательной способностью амильнаго алкоголя не производилъ, а Франкландъ, который ихъ дѣлалъ, не указываетъ съ какимъ аппаратомъ были производимы наблюденія. Поэтому показанія Педлера о вращеніи амильнаго алкоголя теряютъ всякое значеніе, такъ какъ нельзя знать, что они выражаютъ.

раздѣлить обѣ разновидности. Нельзя предположить, что вращательная способность амильнаго алкоголя можетъ измѣняться при манипуляціяхъ, подобно тому какъ это можетъ случиться съ дѣйствующей валеріановой кислотой, такъ какъ большинство работавшихъ съ активнымъ алкоголемъ указываетъ на особенную прочность его оптическихъ свойствъ. Не смотря на то, что алкоголь, съ которымъ мнѣ пришлось работать, обладалъ наибольшимъ до сихъ поръ извѣстнымъ вращеніемъ, все-таки нельзя сдѣлать никакого заключенія о максимумѣ вращенія дѣйствующей модификаціи. Этотъ максимумъ можетъ быть опредѣленъ только тогда, когда будетъ сдѣлано нѣсколько послѣдовательныхъ переработокъ одного и того-же алкоголя въ амилостѣрную кислоту, до тѣхъ поръ пока вращательная способность его перестанетъ увеличиваться— что врядъ-ли выполнимо, принимая въ расчетъ потерю матеріала и времени.

Точка кипѣнія дѣйствующей модификаціи приблизительно на 3° менѣе недѣйствующей. Въ противоположность мнѣнію Пастѣра,¹⁾ удѣльный вѣсъ дѣйствующей модификаціи менѣе удѣльнаго вѣса недѣйствующаго алкоголя, что легко можно усмотрѣть изъ слѣдующей таблицы:

Вращ. показано въ проц. сахара. раствора.	Алкоголь съ вращ. =	1,04	0,816	при 15° С.
	» » » =	1,17	0,816	тоже.
	» » » =	1,4	0,825	при 0° Піеръ и Пушо.
	» » » =	2,2	0,815	при 15° С.
	» » » =	2,4	0,812	при 19° С.
	» » » =	4,71	0,808	при 15° С.

Такимъ образомъ, за исключеніемъ одного только опредѣленія Піера и Пушо, сдѣланнаго при 0° , съ увеличеніемъ вращенія удѣльный вѣсъ алкоголя правильно уменьшается.

По физическимъ свойствамъ недѣйствующій алкоголь, или точнѣе малодѣйствующій, очень мало отличается отъ дѣйствующей модификаціи. Точка кипѣнія лежитъ на 3° выше (продуктъ кипитъ отъ 128° до 131° , наибольшая часть при 131°), удѣльный вѣсъ при 15° Ц., по наблюденіямъ Ерленмейера и Гелля, былъ равенъ 0,814 по моимъ наблюденіямъ при той же температурѣ 0,816. Касательно различія строенія этихъ двухъ модификацій мнѣніе химиковъ различно. Тѣ изъ нихъ, которые принимаютъ для дѣйствующей модификаціи строеніе отличное отъ недѣйствующей,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. XCXI, 256.

основываются главнымъ образомъ на различіи въ свойствахъ получаемыхъ изъ нихъ валеріановыхъ кислотъ, всего рѣзче выступающихъ въ ихъ баритовыхъ соляхъ, на различіи въ ходѣ окисленія алкоголей, и наконецъ, на различіи продуктовъ конечнаго окисленія самыхъ валеріановыхъ кислотъ.¹⁾ Въ настоящее время я не могу сдѣлать заключенія по этому поводу, такъ какъ мною сдѣлано до сихъ поръ только окисленія дѣйствующихъ модификацій.

По указаніямъ Педлера, при окисленіи недѣйствующей модификаціи алкоголя образуются исключительно только недѣйствующая валеріановая кислота и амиловалеріановый эфиръ съ едва замѣтнымъ выдѣленіемъ угольной кислоты, тогда какъ при окисленіи дѣйствующаго алкоголя рядомъ съ дѣйствующей валеріановой кислотой происходитъ большое количество кислоты уксусной и выдѣленіе CO_2 . По наблюденіямъ Ерленмейера и Гелля, образованіе уксусной кислоты происходитъ въ обоихъ случаяхъ, но я думаю, это разногласіе можетъ быть объяснено тѣмъ, что не дѣйствующій алкоголь Ерленмейера и Гелля имѣлъ всетаки замѣтное вращеніе и слѣдовательно уксусная кислота могла образоваться на счетъ дѣйствующей модификаціи. Для окисленія дѣйствующаго алкоголя мною была взята 5% окислительная смѣсь,²⁾ при употребленіи которой, по словамъ Ерленмейера происходитъ только незначительное количество амиловалеріановаго эфира и CO_2 ; тѣмъ не менѣе при моихъ опытахъ я могъ убѣдиться въ совершенной справедливости наблюденій Педлера надъ окисленіемъ дѣйствующей модификаціи. Не смотря на большую разведенность окислительной смѣси и осторожное веденіе реакціи, окисленіе идетъ весьма энергично съ большимъ выдѣленіемъ CO_2 . Какъ продуктъ окисленія получаютъ: дѣйствующая валеріановая кислота, значительное количество уксусной, валеріаноамиловый эфиръ и небольшое количество амиловаго алдегида. 1400 гр. алког. дали 380 гр. чистой валеріановой кислоты, кипѣвшей отъ 171° до 174°, наибольшая порція при 173°, и вращавшая плоскость поляризаціи вправо въ трубкѣ въ 20 С. м. на 24,05 по сахариметру Венцке-Солейля, что соотвѣтствуетъ вращенію сахарнаго раствора, въ которомъ на 100 гр. воды заключается 6, 3 гр. сахара. Проверка по аппарату Вильда дала цифру 6, 5 гр. Небольшая часть продукта кипѣла нѣсколько выше (отъ 174° до 175°), но вращательная способность ея была менѣе. Въ трубкѣ той же длины вращеніе было равно только + 18° Венцке-Солейля, что соотвѣтствуетъ вращенію сахарнаго раствора, въ которомъ на 100 гр. воды заключается 4, 8 гр.

¹⁾ Ерленмейеръ и Гелль окисляли въ запаянныхъ трубкахъ какъ дѣйствующую такъ и недѣйствующую модификацію валеріановой кислоты, и хотя и не получили тѣхъ количествъ угольной кислоты, которыхъ надо было ожидать, еслибы ихъ предположеніе о строеніи этихъ кислотъ оправдалось, тѣмъ не менѣе они убѣдились, что количество углекислоты, получаемой при окисленіи, въ обоихъ случаяхъ различно: окисленіе недѣйствующей модификаціи дало 120,4% CO_2 ; при окисленіи же дѣйствующей кислоты получилось только среднимъ числомъ 97,60% CO_2 . Ann. Chem. Pharm. CLX, 298.

²⁾ На 350 гр. алкоголя было взято: 10,000 гр. H_2SO_4 и 780 гр. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

сахара. При непостоянствѣ вращательной способности валеріановой кислоты¹⁾ (отличіе отъ таковой же амилагоа алкоголя) я объясняю себѣ это уменьшеніе вращенія частою фракціонировкою, къ которой мнѣ пришлось прибѣгать для возможно большаго очищенія продукта и слѣдовъ фосфорнаго ангидрида, на которомъ кислота сушилась. Это обстоятельство, по моему мнѣнію, нѣсколько усложняетъ опредѣленіе строенія дѣйствующей валерьяновой кислоты, такъ какъ является вопросъ—будетъ ли кислота съ уничтоженнымъ вращеніемъ тождественна или только изомерна съ кислотою недѣйствующей. Если же окажется что эти кислоты (недѣйствующая и кислота съ уничтоженнымъ вращеніемъ) будутъ между собою только изомерны, то уменьшеніе вращенія кислоты при различныхъ манипуляціяхъ должно непремѣнно вліять на результаты изслѣдованія. Удѣльный вѣсъ обѣихъ порцій дѣйствующей валерьяновой кислоты при 15° Ц. былъ равенъ 0,917. Сравнивая оптическія и физическія свойства полученной мною кислоты съ дѣйствующей валерьяновой кислотой, полученной другими химиками, находимъ:

	Аппар. не-извѣст. тр. 50 См.	Созданъ тр. 20 См.	Венке-Солейи тр. 50 См.	Сахарнаго раствора на 100 гр. Н ₂ O.	Точка кип.	Уд. вѣсъ.
Дѣйст. в. к. Педлера .	+43	—	—	—	170°	—
Д. к. Эрл. и Гел. . .	—	—	+48,7 +40	5,0 гр. 4,1 >	172°,5—173°,5 171°	0,9331 при 19° С.
Д. к. Піера и Пушо. .	—	+5	—	0,8 >	178°	0,947 при 0°
Д. к. получен. мною . .	—	—	+61,2 +45	6,3 > 4,8 >	173° 174°—175°	} 0,917 при 15° С.

Изъ этой таблицы легко усмотрѣть, что вращательная способность бывшихъ до сихъ поръ въ рукахъ дѣйствующихъ модификацій валерьяновой кислоты точно также различна, какъ и вращательная способность дѣйствующаго алкоголя. Хотя Ерленмейеръ и Гелль указываютъ на то, что полученная ими кислота въ 2¹/₂ раза болѣе вращала, чѣмъ взятый ими для окисленія алкоголь, но это отношеніе есть чисто случайное, какъ легко можно видѣть изъ слѣдующаго сравненія:²⁾

¹⁾ По наблюденіямъ Ерленмейеръ и Гелля для полнаго уничтоженія вращенія дѣйствующей валерьяновой кислоты достаточно нагрѣванія ея до 250° въ запаяной трубкѣ съ небольшимъ количествомъ сѣрной кислоты.

²⁾ Такъ какъ при этомъ сравненіи важно лишь отношеніе между вращеніемъ кислоты и соотвѣствующаго алкоголя, то вращеніе показано только въ градусахъ.

	Алк.	Кисл.
Педлера . . .	—17°	+43°
Эрлен. и Гелля.	—23°	+40+48°
Піера и Пушо.	— 8°	+5°
Мои наблюденія.	—4°,5	+16°,5
	—16°	+24°,5

Эти числа показываютъ, что никакого простого отношенія между вращеніемъ кислоты и соотвѣствующаго ей алькоголя, — нѣтъ, да и быть не можетъ, такъ какъ, независимо отъ возможнаго измѣненія вращенія кислоты при различныхъ способахъ окисленія алькоголя, самый алькоголь, взятый для окисленія заключаетъ въ себѣ различное количество недѣйствующей модификаціи, которая окисляясь въ недѣйствующую

кислоту необходимо замаскировывала вращеніе. При окисленіи 700 гр. дѣйствующаго алькоголя мною было получено, какъ побочный продуктъ, около 150 гр. нечистаго амиловалеріановаго эфира, изъ котораго, послѣ отдѣленія отъ небольшого количества альдегида и сушенія на хлористомъ кальціи, я получилъ около 80 гр. чистаго продукта, кипѣвшаго при 186° и вращавшаго плоскость поляризаціи въ трубкѣ въ 20 См. на 44° вправо по аппарату В.-С, что соотвѣствуетъ вращенію сахарнаго раствора, гдѣ на 100 гр. Н₂О 11,4 гр. сахара. Проверка по Вильду дала цифру 11,6 до 12,0.

	Соедин. гр. 20 См.	В.-Соедин. гр. 50 См.	Сахарнаго раствора въ 100 гр. Н ₂ О.	Точка кип.	Уд. вѣсъ.
Эф. Піера и Пушо.	+40	—	6,6	190°	0,874 при 0°
> Эрл. и Гел. .	—	+33 d. +34	8,8	187°—190°	— —
> получ. мною . .	—	+44	11,4	186°	0,869 при 15°

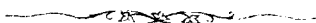
Что касается наблюденій Піера и Пушо надъ вращательной способностью различныхъ амиловыхъ и валеріановыхъ соединений,¹⁾ то легко замѣтить, что наблюденія ихъ трудно согласить съ наблюденіями другихъ химиковъ. По краткости ихъ сообщеній нельзя судить, какимъ образомъ они производили свои работы, а также неизвѣстно, съ какимъ вращеніемъ были взяты ими валеріановая кислота и амилный алькоголь, служившіе матеріаломъ для приготовленія препаратовъ. Но если допустить, что алькоголь и кислота, изъ которыхъ они приготовили амиловалеріановый эфиръ, имѣли вращеніе показанное въ приведенной ими таблицѣ (алькоголь — 8, кислота + 5), то трудно объяснить себѣ, почему полученный ими эфиръ имѣлъ такое большое вращеніе (+ 40). Далѣе, всѣ химики при окисленіи дѣйствующаго алькоголя получали валерьяновую кислоту съ вращеніемъ, превышавшимъ вращеніе взятаго алькоголя, а

¹⁾ Etude sur l'action de principaux dérivés de l'alcool amylique sur la lumière polarisée. Compt. rend. 1873. LXXVI.

валеріановая кислота, полученная Піеромъ и Пушо, имѣла вращеніе менѣе чѣмъ амилный алкоголь, если только взятый для окисленія алкоголь имѣлъ показанное въ таблицѣ вращеніе. Что касается до замѣченного ими факта, что водный дѣйствующій амилный алкоголь обладаетъ вращательною способностію большею, чѣмъ безводный, а именно: алкоголь содержащій 7⁰/₀ Н₂О имѣлъ вращеніе — 11, тогда какъ безводный вращалъ только на — 8, то для провѣрки этого я сдѣлалъ наблюденіе надъ вращеніемъ водныхъ и безводныхъ порцій амилнаго алкоголя съ различнымъ вращеніемъ, но къ сожалѣнію не пришелъ къ тѣмъ же результатамъ. Водная порція вращала всегда менѣе, чѣмъ соотвѣтствующая ей безводная порція, хотя разница была очень мала и въ нѣкоторыхъ случаяхъ едва замѣтна, какъ легко можно видѣть изъ слѣдующихъ чиселъ:

Вращеніе показано въ градусахъ дуги по аппарату Wild'a.	Алко- голь без- водный.	Алко- голь вод- ный.
	5,2	5,2
	2,2	2,1
	2,6	2,4
	2,2	2,2

Тотъ же самый фактъ они замѣтили и для амилнаго алдегида, найдя, что сырой продуктъ имѣлъ вращеніе + 18,⁰ тогда какъ чистый алдегидъ только + 6,⁰ приписывая это увеличеніе вращенія присутствію воды. Но, въ нечистомъ алдегидѣ могла быть небольшая примѣсь эфира, который, по ихъ же показанію, имѣлъ сильное вращеніе,—слѣдовательно естественнѣе приписать увеличеніе вращенія сыраго продукта примѣси эфира, чѣмъ присутствію воды. По всѣмъ этимъ обстоятельствамъ желательно было бы, чтобы Гг. Піеръ и Пушо сдѣлали болѣе подробное описаніе своихъ работъ.



О ПОСЛѢТРЕТИЧНЫХЪ ОБРАЗОВАНИЯХЪ ПО ВОЛГѢ И КАМѢ, ВЪ КАЗАНСКОЙ ГУБЕРНІИ.

Барона Ф. Розень.

Въ засѣданіи 23 апрѣля 1873 года я обратилъ вниманіе Общества Естествоиспытателей при Императорскомъ Казанскомъ Университетѣ на то, что формація, служащая основаніемъ городу Казани и отнесенная совершенно вѣрно проф. Головкинскимъ къ образованіямъ послѣтретичнаго періода, вслѣдствіе находженія въ ней костей мамонта и носорога (*Rhinoceros tichorhinus*), до настоящаго времени не была изслѣдована достаточно полно, что ни ея характеръ, ни ея границы, ни ея отношенія къ пермской формаціи, посреди которой она отложились, не опредѣлены съ желаемою точностью. Вслѣдствіе моего заявленія, Общество поручило мнѣ заняться лѣтомъ того-же года изслѣдованіемъ послѣтретичныхъ образованій по Волгѣ и Камѣ въ предѣлахъ Казанской губерніи, и такъ какъ возложенное на меня порученіе я уже исполнилъ (неизслѣдованными остались только, по недостатку времени, сѣверная часть Козмодемьянскаго уѣзда и юго-восточный уголь Спасскаго уѣзда), то считаю не лишнимъ сообщить въ слѣдующемъ важнѣйшіе изъ полученныхъ мною результатовъ; полное же описаніе моихъ наблюденій выйдетъ по окончаніи геологической съемки всей площади, покрытой по Волгѣ и Камѣ, въ Казанской губерніи, послѣтретичными осадками.

Я пользуюсь случаемъ чтобы высказать здѣсь мою глубокую признательность г. лѣсному ревизору Юргенсону и гг. лѣсничимъ Холшевникову, Успенскому, Китаеву и Эльцбергу за ихъ содѣйствіе, оказанное мнѣ при геологическихъ экскурсіяхъ въ лѣсахъ Чебоксарскаго и Царевококшайскаго уѣздовъ. Благодаря этому содѣйствію, мнѣ была доставлена возможность проникнуть въ малодоступныя мѣста, которыя едва-ли когда нибудь были посѣщаемы геологами.

Большія услуги принесла мнѣ также неизданная еще орографическая карта Казанской губерніи полковника Штрауса, о достоинствахъ которой я имѣлъ уже случай высказать мое мнѣніе въ засѣданіи Общества Естествоиспытателей 23-го апрѣля 1873 года. (См. протоколъ 46 засѣданія, стр. 7).

Такъ какъ осадки послѣтретичной формациі въ Казанской губерніи не оставались незамѣченными другими геологами, то я считаю вполне умѣстнымъ препослать изложенію добытыхъ мною результатовъ исторической очеркъ геологическихъ наблюдений, сдѣланныхъ моими предшественниками въ области послѣтретичныхъ образованій нашей губерніи. Первый, обратившій на нихъ вниманіе, былъ нашъ извѣстный геологъ Языковъ, включившій южную часть этихъ образованій въ свой Болгарскій бассейнъ. На геологической картѣ Мурчисона, Вернейля и графа Кейзерлинга бассейнъ этотъ является ограниченнымъ съ сѣвера и сѣверо-востока р. Ахтаемъ (въ Спасскомъ уѣздѣ), съ запада Волгой, съ юга Самарской лукой, а съ востока р. Кандурчей (въ Самарской губерніи).

Хотя по наблюденьямъ Языкова его бассейнъ имѣетъ уединенный островной видъ и отдѣленъ отъ южныхъ осадковъ той же древности на лѣвомъ берегу Волги, противъ городовъ Вольска и Сызрани, пермскими и каменноугольными пластами Самарской луки, тѣмъ не менѣе Языковъ считаетъ его продолженіемъ Арало-Каспійскихъ образованій. Остается сожалѣть, что изъ словъ Мурчисона и его спутниковъ нельзя усмотрѣть, были ли найдены Языковымъ Арало-Каспійскія раковины и къ сѣверу, или только къ югу отъ Самарской луки. (Ср. протоколъ Общ. Естественнотысчитателей при Имп. Каз. Унив. 23 апр. 1873 г. стр. 8 — 9).

Руководствуясь низменнымъ характеромъ мѣстности по лѣвому берегу Волги, между городами Казанью и Нижнимъ-Новгородомъ, Мурчисонъ высказалъ даже мнѣніе, что Арало-Каспійское море по всей вѣроятности доходило до Нижняго-Новгорода въ видѣ губы. (The geology of Russia, pag. 650).

Въ 1855 г. бывшій проф. Казанскаго Университета, П. И. Вагнеръ, издалъ геогностическую карту Казанской губерніи въ масштабѣ десяти верстъ въ дюймѣ. На этой картѣ получили названіе третичной почвы не только осадки Спасскаго уѣзда, составляющіе сѣверную часть Болгарскаго бассейна Языкова, но и осадки почти всего Царевококшайскаго уѣзда, юго-западной и южной частей Казанскаго и Лаишевскаго и сѣверныхъ (лежащихъ по лѣвую сторону Волги) частей Чебоксарскаго и Козмодемьянскаго уѣздовъ. Кромѣ того, на картѣ показана еще полоса третичныхъ осадковъ по р. Сурѣ, въ Ядринскомъ и Козмодемьянскомъ уѣздахъ.

Въ пояснительномъ текстѣ къ своей картѣ, появившемся въ 1859 году, — г. Вагнеръ посвящаетъ описанію своей третичной почвы слѣдующія строки (стр. 13—14): «Древніе наносы въ Казанской губерніи залегаютъ въ Ядринскомъ, Козмодемьянскомъ, Чебоксарскомъ, Царевококшайскомъ, Казанскомъ, Лаишевскомъ и Спасскомъ уѣздахъ. Они покрываютъ почти третью часть всей губерніи и, заключая остатки носороговъ, слоновъ и оленей, въ особенности въ Лаишевскомъ и Спасскомъ уѣздѣ, представляютъ общій характеръ третичныхъ осадковъ Плиоценоваго періода.

«Въ своемъ составѣ древніе наносы Казанской губерніи малосложны, а тол-

«щина ихъ въ нѣкоторыхъ мѣстахъ достигаетъ больше 70 футовъ. Самую большую толщину имѣютъ они въ Спасскомъ уѣздѣ, въ мѣстахъ прежняго русла Камы, и образуютъ возвышенный уваль, имѣющій протяженіе отъ Березовой Гривы, чрезъ всю сѣверную и западную часть Спасскаго уѣзда, по направленію Камы и Волги, до рѣки Майны. Глина и песокъ составляютъ главные члены здѣшнихъ третичныхъ осадковъ — иногда въ лѣвомъ берегѣ Волги (въ Казанскомъ, Лаишевскомъ и Спасскомъ уѣздахъ) можно видѣть кое-гдѣ выдающіеся пласты глинистыхъ рухляковъ бурога цвѣта; въ другихъ мѣстахъ, галешникъ и дресва съ крупнозернистымъ кварцевымъ пескомъ, нерѣдко слюдистымъ, залегаютъ на болѣе или менѣе значительныхъ пространствахъ.

«Кости вышеупомянутыхъ животныхъ встрѣчаются обыкновенно въ глинистыхъ рухлякахъ, откуда изъ береговъ Камы и другихъ рѣкъ вымываетъ ихъ весеннимъ разливомъ вода и нерѣдко осаждаетъ въ меляхъ и на песчаныхъ островахъ тѣхъ-же рѣкъ. Между найденными мною костями млекопитающихъ того-же періода, два коренные зуба принадлежатъ повидимому аноплотеріямъ, но не имѣя другихъ костей, не рѣшаюсь признать ихъ положительно за зубы этого животного».

Исслѣдованія, произведенныя мною лѣтомъ 1873 года, дали мнѣ возможность убѣдиться, что въ составъ третичной почвы г. Вагнера вошли двѣ формации: послѣтретичная и пермская, какъ это еще будетъ показано ниже.

Въ 1865 г. проф. Головкинскій напечаталъ сочиненіе подъ заглавіемъ: «О послѣтретичныхъ образованіяхъ по Волгѣ, въ ея среднемъ теченіи.» Подъ названіемъ послѣтретичныхъ образованій подразумѣваются здѣсь осадки третичной почвы г. Вагнера, названные также г. Головкинскимъ верхней террасой, по отношенію ихъ къ заливной равнинѣ Волги или нижней террасѣ.

Составъ и стратиграфическія отношенія своей верхней террасы г. Головкинскій поясняетъ при помощи обнаженій, находящихся въ Казани и ея ближайшихъ окрестностяхъ. Наблюдая, что верхняя часть разрѣзовъ имѣетъ преимущественно составъ глинистый, а нижняя — песчаный, г. Головкинскій дѣлитъ верхнюю террасу на два яруса: на верхній или глинистый и нижній или песчаный. Въ обнаженіи по берегу р. Казанки, между Подлужной и Оедоровскимъ монастыремъ, за верхнюю границу песчаного яруса (возвышающагося здѣсь по его опредѣленію около 50 футовъ надъ уровнемъ рѣки) онъ принимаетъ слой чернаго перегноя. Слѣдующій выше глинистый ярусъ (до 30 футовъ толщины) имѣетъ внизу значительную примѣсь мелкаго песку, а въ верхней части состоитъ изъ очень вязкой, тонкой глины желтовато-бурога цвѣта. Футовъ на три ниже верхней границы нижняго яруса, г. Головкинскій нашолъ мергельный слой около 6 дюймовъ толщиною, съ безчисленнымъ множествомъ прѣсноводныхъ и сухопутныхъ раковинъ. От-

носителю видовъ этихъ раковинъ онъ говоритъ слѣдующее: «Не смотря на большое число экземпляровъ, число видовъ очень не велико: я нашолъ 2 вида *Planorbis*, изъ которыхъ одинъ совершенно сходенъ съ живущимъ теперь въ окрестности (озеро Кабанъ) и кажется весьма близокъ къ *Planorbis marginatus*; 2 вида *Succineae*: одна очень сходна съ *Succinea Pfeifferi*, другая съ *Succinea oblonga*; *Pupa muscorum*; *Valvata*?» Тотъ же слой съ раковинами былъ найденъ г. Головкинскимъ верстахъ въ 5-ти отъ города, близъ лѣтняго архіерейскаго дома.

Не смотря на присутствіе прѣсноводныхъ и наземныхъ раковинъ въ нижнемъ песчаномъ ярусѣ, г. Головкинскій приписываетъ ему морское происхожденіе, а верхнему глинистому—атмосферное. По его мнѣнію, въ періодъ распространенія эрратическихъ камней по сѣверо-западной Россіи, совпадавшаго съ періодомъ образованія песчаного яруса верхней террасы, ледяное море непрерывно соединялось съ Арало-Каспійскимъ бассейномъ и самое узкое мѣсто этого соединенія находилось при Казани, гдѣ морской проливъ имѣетъ около 14 верстъ въ ширину. Присутствіе прѣсноводныхъ и наземныхъ раковинъ близъ Казани г. Головкинскій приписываетъ влиянію рѣки Казанки. впадавшей тогда въ проливъ въ нѣсколькихъ верстахъ отъ Казани. Какому влиянію обязаны своимъ присутствіемъ въ песчаномъ ярусѣ прѣсноводныя и наземныя раковины близъ лѣтняго архіерейскаго дома, остается необъясненнымъ. Доводы, приводимые въ пользу мнѣнія, что въ послѣдствіи долину Волги была занята моремъ, читатель найдетъ изложенными въ сочиненіи г. Головкинскаго на стр. 29—31, 34—40, 47—50. Если верхнему глинистому ярусу г. Головкинскій приписываетъ атмосферное происхожденіе, то онъ руководствуется при этомъ сходствомъ наружнаго вида глины, найденной имъ въ кирпичныхъ ямахъ г. Казани, между госпитальнымъ садомъ и Второю Горою, съ глиной, покрывающей на правомъ берегу Волги склоны мергельныхъ холмовъ и поверхность плоскихъ возвышеній, и происшедшей вслѣдствіе вывѣтриванія лежащихъ подъ нею пермскихъ мергелей. Это сходство и присутствіе пермскаго известняка въ обнаженіи подъ городскимъ бульваромъ и у дальняго конца озера Верхняго Кабана заставляютъ его предположить существованіе мергеля подъ верхностною глиною г. Казани. Поэтому, въ идеальномъ разрѣзѣ на стр. 46 его сочиненія, подъ тонкимъ слоемъ глины показанъ мергель, а подъ нимъ известнякъ; по краямъ же разрѣза представлены песчаный и глинистый ярусы обнаженій по р. Казанкѣ и оз. Кабану. На той же страницѣ г. Головкинскій высказываетъ догадку, что «въ то время, когда верхняя терраса (песчаный ярусъ разрѣза) впервые вышла изъ-подъ уровня воды, въ которыхъ она отлагалась, полосатый мергель образовалъ, вѣроятно, болѣе значительныя возвышенія на мѣстѣ, занимаемомъ теперь городомъ, и ихъ масса послужила потомъ матеріаломъ, изъ котораго была промыта дождями глина верхняго яруса.»

Въ сочиненіи своемъ г. Головкинскій упоминаетъ объ одномъ образованіи, называемомъ имъ средней террасой. По его словамъ, терраса эта «не составляетъ «постоянную, орографическую черту волжской долины, но въ нѣкоторыхъ мѣстахъ «такъ ясно и такъ рѣзко отдѣляется отъ верхней и нижней террасъ, что не можетъ быть оставлена безъ вниманія.» По его указаніямъ, самое большое развитіе она имѣетъ къ югу отъ устья Камы, до села Болгарь; песчаный составъ ея съ глинисто-мергельными прослойками, содержащими мергельныя стяженія и обломки кремня, хорошо видѣнъ въ обрывѣ праваго берега Бездны, близъ Спасска. Какъ на второй примѣръ довольно яснаго развитія средней террасы, онъ указываетъ на низкія части г. Казани (по Булаку и Кабану) и на нѣкоторыя предмѣстья (Адмиралтейская, Ягодная, Козья и другія слободы).

Къ сказанному онъ присоединяетъ, что къ сз и къ ююв отъ Казанки можно слѣдить, на разстояніи нѣсколькихъ десятковъ верстъ, узкую полосу средней террасы у основанія крутаго склона верхней. Какъ на третій примѣръ яснаго развитія средней террасы, онъ указываетъ на мѣстность при Ставрополѣ, въ Самарской губерніи. По его мнѣнію, «непостоянство этой террасы не позволяетъ признать за «ней такое же опредѣленное геологическое значеніе, какъ за верхней и нижней: «можетъ быть, она представляетъ результатъ подмыванія верхней террасы, своего «рода бичевую на лѣвомъ берегу Волги; тѣмъ не менѣе однако, она должна «выражать особенную эпоху въ исторіи рѣчной долины, но, быть можетъ, не такъ «важную и обособленную, какъ пограничныя ей террасы, или не такъ полно «выраженную».

Въ 1 томѣ (1869 г.) «Матеріаловъ для геологіи Россіи», издаваемыхъ Императорскимъ С.-Петербургскимъ Минералогическимъ Обществомъ, г. Головкинскій напечаталъ два сочиненія: 1) «Описаніе геологическихъ наблюденій, произведенныхъ лѣтомъ 1866 г. въ Казанской и Вятской губерніяхъ,» и 2) «О пермской формации въ центральной части Камско-Волжскаго бассейна.» Хотя въ этихъ сочиненіяхъ, изданныхъ также отдѣльно, авторъ обратилъ преимущественно вниманіе на формацию пермскаго известняка, тѣмъ не менѣе въ первомъ изъ нихъ находятся указанія, относящіяся къ образованіямъ, принимаемымъ г. Головкинскимъ за послѣтретичныя (Мат. для геол. Россіи. Т. I, стр. 206, 211—212, 217, 224—225, 267—270, въ отд. оттискахъ стр. 18, 23—24, 29, 36—37, 79—82), а на геологической картѣ въ масштабѣ 40 верстъ въ англ. дюймѣ, приложенной ко второму сочиненію, показана и граница распространенія этихъ образованій. За исключеніемъ нѣкоторыхъ частныхъ, существенная разница между картами гг. Головкинскаго и Вагнера состоитъ въ томъ, что на первой изъ нихъ показаны въ южной части Ядринскаго и юго-западной Цивильскаго уѣздовъ, равно какъ по правому берегу Камы, между Рыбной Слободой и д. Вандовкой, не пермскія, а послѣ-

третичныя образованія. Кромѣ того слѣдуетъ упомянуть, что большая часть Спасскаго уѣзда не вошла въ составъ карты г. Головкинскаго, да и граница пермской формаціи по р. Ахтаю не осматрѣна имъ лично, а нанесена по картѣ г. Вагнера.

Песчаная формація по правому берегу Камы, между Рыбной Слободой и д. Вандовкой, принимаемая г. Головкинскимъ за послѣдтретичную, по его словамъ, «въ нѣкоторыхъ мѣстахъ, а именно по Берсуту и Шумбуту рѣшительно не лежитъ въ какомъ-либо руслѣ или вообще углубленіи, а достигаетъ одинаковой высоты съ пермскими породами (по крайней мѣрѣ, ближайшихъ пунктовъ) и что «на пермскихъ склонахъ она часто съ удивительной постепенностью переходитъ вверхъ въ бурю глину.» Относительно характера границы между пермской и послѣдтретичной формаціями г. Головкинскій говоритъ, что это не линія, а очень широкій поясъ, что «какъ, съ одной стороны, въ области пермскихъ породъ часто встрѣчаются неправильные отрывки песчаной формаціи, такъ, съ другой, въ области «этой послѣдней не рѣдко островами выдаются пермскія породы.»

Мнѣніе, что послѣдтретичная формація по Волгѣ представляетъ образованіе прѣсноводное, впервые было высказано мною еще въ 1866 г. въ Ученыхъ Запискахъ Императорскаго Казанскаго Университета. Руководствуясь въ то время геогностической картой г. Вагнера, вѣрности показаній которой относительно границъ формацій я не имѣлъ основаній не вѣрить, я былъ того мнѣнія, что названная формація отложилась въ озерѣ.

Вслѣдъ за историческимъ очеркомъ, я изложу вкратцѣ результаты, полученные мною при изслѣдованіи послѣдтретичныхъ образованій по Волгѣ и Камѣ, въ предѣлахъ Чебоксарскаго, Царевококшайскаго, Казанскаго, Лаишевскаго, Чистопольскаго и Спасскаго уѣздовъ. При этомъ я буду называть древнюю послѣдтретичную формацію всѣ послѣдтретичныя образованія, лежащія выше средней террасы г. Головкинскаго, которую я предлагаю называть надъ-луговой террасою,¹⁾ такъ какъ прежнее названіе непримѣнимо къ осадкамъ въ Спасскомъ уѣздѣ, гдѣ можно насчитать до четырехъ террасъ.

По времени образованія и по своему положенію, надъ-луговая терраса является промежуточнымъ членомъ между древними послѣдтретичными осадками и современными рѣчными наносами Волги и Камы. Я вернусь къ ней въ концѣ моей статьи, такъ какъ нахожу болѣе удобнымъ изложить въ началѣ важнѣйшія, подмѣченныя мною черты въ характерѣ древней послѣдтретичной формаціи Казанской губерніи.

¹⁾ Потому что возвышается надъ лугами заливной равнины, называемой г. Головкинскимъ также нижнею или луговой террасою.

Если мы обратимъ вниманіе на составъ этой формации, то насъ прежде всего поразитъ крайнее его однообразіе. Въ мѣстахъ, гдѣ отдѣльные слои не подверглись разрушительному дѣйствію размыва, тамъ является въ верхнихъ частяхъ обнаженій подъ поверхностнымъ, болѣе или менѣе толстымъ слоемъ мелкаго песку, супеси или суглинка, желтовато-бурая глина,¹⁾ обнаруживающая не рѣдко ясную слоеватость. Кромѣ отпечатковъ корней растеній, мнѣ не случилось наблюдать въ глинѣ органическихъ остатковъ, хотя число обследованныхъ мною обнаженій не мало. Количество содержащейся въ ней углекислой извести ничтожно, между тѣмъ какъ количество примѣшаннаго къ глинѣ песку становится часто весьма значительнымъ. Не въ меньшей степени какъ и составъ, подвержена значительнымъ колебаніямъ и мощность глинистой толщи, достигающая во многихъ мѣстахъ до 30 и болѣе футовъ, а въ другихъ и болѣе 2 или 3 футовъ. Преобладающею же составною частью древнихъ послѣтретичныхъ осадковъ являются въ Казанской губерніи ясно напластованные кварцевые пески²⁾ бѣлыхъ, желтыхъ и свѣтло-бурыхъ цвѣтовъ, между тѣмъ какъ въ красные цвѣта окрашены только нѣкоторыя прослойки. Количество содержащейся въ пескахъ углекислой извести столь же незначительно, какъ и въ выше лежащихъ глинахъ. Степень же сыпучести песковъ зависитъ преимущественно отъ количества примѣшанной къ нимъ глины. Что же касается величины отдѣльныхъ песчинокъ, то онѣ рѣдко достигаютъ размѣровъ мелкихъ горошинъ; болѣею же частью они многимъ меньше зеренъ проса. Въ пескахъ мѣстами попадаются, какъ и въ глинѣ, мелкія чешуйки серебристо-бѣлой слюды.

Песчаники встрѣчаются рѣдко между осадками нашей древней послѣтретичной формации, и то только въ видѣ тонкихъ прослоекъ красно-бурого цвѣта.

Какъ на единственный мнѣ извѣстный примѣръ конгломерата, принадлежащаго къ древнимъ послѣтретичнымъ образованіямъ, я укажу на слой, найденный впервые г. Головкинскимъ на Камѣ, въ трехъ верстахъ ниже г. Чистополя, въ такъ называемой Крутой Горѣ, гдѣ этотъ слой лежитъ на вершинѣ обрыва, сложеннаго изъ пермскихъ породъ. Въ составъ конгломерата входятъ кромѣ песка, какъ главной составной части, еще обломки мергеля и доломита. Непринадлежность этого слоя къ пермской формации доказывается присутствіемъ большого числа экземпляровъ раковины *Dreysena polymorpha*; но кромѣ этой въ немъ еще найдены *Paludina* sp., *Unio* sp. и отпечатки стеблей камыша.

¹⁾ Въ Казани и во многихъ другихъ мѣстахъ, желтовато-бурая глина не рѣдко переходитъ къверху въ глину свѣтлаго красно-бурого цвѣта съ неравномерно распределенною въ ея массѣ примѣсью песку, выделяющуюся въ видѣ бѣловатыхъ пятенъ неопредѣленной формы.

²⁾ По удаленіи осыпи, скрывающей наслоеніе въ нижнихъ частяхъ обнаженій на р. Казанкѣ и оз. Верхнемъ Кабанѣ близъ Казани, можно видѣть, что насчаные слои изогнуты здѣсь столь же неправильно, какъ и во многихъ обрывахъ заливной равнины.

Къ сказанному о горныхъ породахъ древней послѣтретичной формациі Казанской губерніи я долженъ еще присоединить; что при рытьѣ колодца на университетскомъ дворѣ въ 1868 г. мною были найдены на нижней границѣ древней послѣтретичной формациі, на глубинѣ 51 фута, округленные валуны пермскихъ доломитовъ, едва превосходящіе величиною куриное яйцо.

Въ тѣхъ мѣстахъ г. Казани, гдѣ пермскіе слои не поднимаются такъ высоко, какъ подъ университетомъ или подъ крѣпостью, и гдѣ мощность всей массы древнихъ послѣтретичныхъ слоевъ доходитъ до 110 и болѣе футовъ, тамъ является, какъ нижній членъ всего ряда пластовъ древней послѣтретичной формациі, песчаная глина сѣраго и желтовато-сѣраго цвѣта. Она хорошо обнажена у основанія высокаго обрыва по лѣвому берегу р. Казанки, между Подлужной и Оедоровскимъ монастыремъ. Что эта глина бываетъ окрашена и въ темный синева-тосѣрый цвѣтъ, въ этомъ я убѣдился при рытьѣ колодца близъ военного лагеря, къ западу отъ слободы Игумновой. Изъ приведеннаго здѣсь перечня горныхъ породъ нашей древней послѣтретичной формациі ясно видно, до какой степени однообразенъ ея составъ. Въ этомъ отношеніи она рѣзко отличается отъ смежной съ нею пермской формациі, богатой безчисленными разновидностями мергеля, доломита, известняка, гипса, песчаника, къ которымъ еще присоединяются конгломераты, щебень, хрящъ и крупнозернистые пески. Но кромѣ этихъ породъ мы встрѣчаемъ въ пермской формациі Казанской губерніи мощныя толщи сыпучихъ песковъ преимущественно бѣлаго и желтаго цвѣта, сопровождаемыхъ обыкновенно глинистыми песками и песчаными глинами краснаго или бураго цвѣта. Присутствіе этихъ породъ, равно какъ и поверхностныхъ глинъ, происшедшихъ вслѣдствіе вывѣтриванія пермскихъ мергелей, было, какъ мы это увидимъ далѣе, одною изъ причинъ, побудившихъ прежнихъ изслѣдователей отнести значительныя пространства пермской формациі Казанской губерніи къ новымъ образованіямъ.

Подобно составу, и органическіе остатки древней послѣтретичной формациі по Волгѣ и Камѣ не представляютъ большаго разнообразія, такъ какъ кромѣ зубовъ и костей мамонта и насорога (*Rhinoceros tichorhinus*¹⁾ и неясныхъ отпечатковъ и обугленныхъ частей растений, въ окрестностяхъ Казани и Чистополя²⁾ были еще найдены въ небольшомъ числѣ видовъ прѣсноводныя и сухопутныя раковины, живущія и по настоящее время въ Казанской губерніи.

¹⁾ Число случаевъ, гдѣ остатки названныхъ животныхъ были находимы въ пластахъ древней послѣтретичной формациі по Волгѣ и Камѣ, чрезвычайно ограничено, и поэтому я считаю не лишнимъ сообщить, что лѣтомъ 1873 г., недалеко отъ дер. Кабачище, я нашелъ кость носорога у основанія древняго послѣтретичнаго обнаженія на лѣвомъ берегу р. Ноксы. Немного лѣтъ тому назадъ былъ найденъ зубъ мамонта въ темной синева-тосѣрой глинѣ, добытой при рытьѣ колодца близъ военного лагеря, къ западу отъ слободы Игумновой.

²⁾ Въ другихъ же мѣстахъ, гдѣ встрѣчаются обнаженія древней послѣтретичной формациі, не смотря на произведенные поиски, мнѣ не удалось еще открыть остатковъ раковинъ.

Въ высокомъ обнаженіи (до 110 футовъ) по лѣвому берегу Казанки, между Подлужной и Θεодоровскимъ монастыремъ, слой съ прѣсноводными и наземными раковинами находится (по произведенной мною нивелировкѣ) на высотѣ 57,93 футовъ надъ лѣтнимъ уровнемъ р. Казанки и 67,84 футовъ надъ лѣтнимъ уровнемъ Волги. Въ 6-же верстахъ и 130 саженьяхъ къ югу отъ сказаннаго мѣста, въ обнаженіи близъ лѣтняго архіерейскаго дома, на берегу оз. Верхняго Кабана,¹⁾ слой этотъ лежитъ 19,04 фута выше лѣтняго уровня озера и 32,43 фута выше лѣтняго уровня Волги. Слѣдовательно величина паденія слоя въ сѣверо-южномъ направленіи равна 5 мин. 48 сек.

Толщина слоя не превышаетъ шести дюймовъ. Составъ его — глинистый песокъ, весьма неравномѣрно сцементированный углекислой известью, окрашивающей его мѣстами въ бѣлый цвѣтъ. Источникомъ для образованія известковаго цемента послужили конечно самыя раковины, встрѣчающіяся въ большомъ числѣ экземпляровъ въ особенности въ обнаженіи на р. Казанкѣ, гдѣ онѣ кромѣ того лучше сохранились, чѣмъ въ обнаженіи на Кабанѣ.

Собранныя мною раковины оказались принадлежащими къ слѣдующимъ одиннадцати видамъ:

Прѣсноводныя:

Одностворчатыя:

Planorbis marginatus.

„ *spirorbis*.

„ *albus*.

Valvata depressa.

Limnaeus elongatus.

„ *fuscus*.

„ *minutus*.

„ *pereger*.

Двустворчатыя:

Pisidium obliquum (встрѣчается рѣдко).

Сухопутныя:

Succinea amphibia.

Pupa muscorum. (встрѣчается рѣдко).

Опредѣленіемъ этихъ видовъ раковинъ я обязанъ г. академику Ф. Б. Шмидту.

Къ сказанному объ органическихъ остаткахъ я долженъ присоединить, что въ обнаженіи на Казанкѣ, 3 фута выше слоя съ раковинами, залегаетъ до $\frac{1}{2}$ фута мощный слой глинисто-песчаного состава, окрашенный въ черный цвѣтъ

¹⁾ Называемаго нѣкоторыми Среднимъ Кабаномъ.

мелкими частицами угля, который однако встрѣчается и въ кускахъ. Тотъ же черный слой я наблюдалъ и въ обнаженіи на Кабанѣ, но здѣсь онъ является въ видѣ тонкой, чрезвычайно изогнутой прослойки.

Объ органическихъ остаткахъ, найденныхъ въ конгломератѣ близъ Чистополя, было уже говорено при описаніи заключающей ихъ породы.

Одна изъ существенныхъ и труднѣйшихъ задачъ, рѣшеніемъ которой мнѣ пришлось заняться при изученіи послѣтретичныхъ образований по Волгѣ и Камѣ, состояла въ опредѣленіи хода границы между древней послѣтретичной и пермской формациями. Подробное описаніе сдѣланныхъ при этомъ наблюденій я откладываю до времени окончанія геологической съемки всей площади, покрытой по лѣвому берегу Волги, въ Казанской губерніи, послѣтретичными осадками¹⁾. Въ предлагаемой же здѣсь статьѣ я укажу лишь границу распространенія послѣтретичныхъ образований въ обследованныхъ мною уѣздахъ и поясню причину, по которой показанія составленной мною геологической карты не согласны съ показаніями картъ гг. Вагнера и Головкинскаго.

Произведенныя мною наблюденія убѣдили меня, что на пространствѣ 50 верстъ между рѣками Казанкой и Илетью древняя послѣтретичная формация тянется по лѣвому берегу Волги въ видѣ полосы ширина которой колеблется между 10 и 15 верстами,²⁾ между тѣмъ какъ западное ея продолженіе, имѣющее еще по правому берегу р. Илети до 12 верстъ въ ширину, суживается къ югу отъ деревни Новой Липши (между Волгой и р. Большой Кокшагой) до 6 или 7 верстъ.

Точно также и къ югу отъ р. Казанки, между Казанью и с. Царицынымъ и шесть верстъ южнѣе, между д. Горками и д. Салмычемъ, полоса древнихъ послѣтретичныхъ образований не шире шести верстъ. Но къ югу отъ д. Салмыча она быстро разширяется и по параллели с. Тагашева достигаетъ въ ширину 26 верстъ. Къ югу отъ этой параллели полоса древнихъ послѣтретичныхъ образований постепенно суживается, такъ что между г. Лаишевымъ и Волгой она не шире 18 верстъ.

Продолженіе этихъ образований къ югу отъ Лаишева мы находимъ за широкою заливною равниною, растилающей между устьемъ Камы и низовьемъ р. Шенталы. Окаймляя эту равнину съ сѣверо-западномъ направленіи на протяженіи 42 верстъ полосой, наименьшая ширина которой равна 3, а наибольшая 10 верстамъ, древняя послѣтретичная формация, по переходѣ чрезъ р. Ахтай, вне-

¹⁾ Незислѣдованными остались, какъ объ этомъ уже было упомянуто прежде, сѣверная часть Козмодемьянскаго и юго-восточный уголъ Спасскаго уѣздовъ. Кромѣ того, по изложеннымъ ниже причинамъ, мнѣ не удалось еще опредѣлить ходъ сѣверной границы древней послѣтретичной формации на пространствѣ между рѣками Илетью и Большой Кокшагой.

²⁾ Считаю отъ границы между пермской формацией и древней послѣтретичной и уступомъ, которымъ послѣдняя спускается къ заливной равнинѣ.

запно разширяется до такихъ размѣровъ, что покрываетъ своими осадками почти весь Спасскій уѣздъ.

На составленной мною геологической картѣ древняя послѣтретичная формація не представлена занимающей столь обширное пространство, какъ на картахъ гг. Вагнера и Головкинскаго, и эта разница становится въ особенности замѣтной для части губерніи, лежащей къ сѣверу отъ Волги и къ западу отъ меридіана г. Казани. Но и въ мѣстностяхъ къ югу отъ г. Казани мы находимъ на картахъ этихъ геологовъ, за немногими исключеніями, площадь древнихъ послѣтретичныхъ осадковъ увеличенную на счетъ пермской формаціи. Это замѣчаніе касается еще въ большей мѣрѣ карты г. Головкинскаго, на которой, въ отличіе отъ карты г. Вагнера, показана полоса послѣтретичныхъ образованій на протяженіи 56 верстъ по правому берегу р. Камы, между Рыбной Слободой и д. Вандовкой (близъ с. Омары). Лѣтомъ 1873 года я имѣлъ возможность убѣдиться, что въ названной мѣстности г. Головкинскій ошибочно принялъ песчаные слои пермской формаціи за послѣтретичные. Превосходное обнаженіе у сѣверо-западнаго конца г. Лаишева, остававшееся до сихъ поръ незамѣченнымъ геологами, показываетъ самымъ нагляднымъ образомъ, что на Камѣ, надъ ярусомъ пермскихъ известняковъ, залегаютъ мощныя толщи сыпучихъ песковъ, не принадлежащихъ къ послѣтретичнымъ образованіямъ. И это становится тѣмъ очевиднѣе, что рядомъ съ обнаженіемъ, о которомъ я говорю, находятся въ бокахъ глубокихъ овраговъ, развѣтвляющихся у западнаго конца г. Лаишева, превосходныя обнаженія древней послѣтретичной формаціи. У нижняго конца одного изъ этихъ овраговъ, ближайшаго къ городу и имѣющаго сѣверо-южное направленіе, выступаетъ изъ-подъ бурой глины древней послѣтретичной формаціи мощный слой (до 30 футовъ) бѣлаго мергелистаго доломита, между тѣмъ какъ нѣсколько сѣвернѣе, у самаго начала восточной вѣтви оврага, на этомъ слоѣ лежитъ не глина, а бѣлый и желтый песокъ, на который уже нетолстымъ слоемъ налегаетъ бурая глина. Быстро утончаясь къ востоку, слой глины наконецъ совершенно исчезаетъ, а вмѣсто него являются новые слои песка, заканчивающіеся въ верхней части обнаженія рыхлыми песчаниками сѣрыхъ и красноватыхъ цвѣтовъ.

Вся масса песчаныхъ слоевъ достигаетъ въ восточной вѣтви оврага до 40 футовъ мощности; ближе къ нижней тѣмъ верхней границѣ этихъ образованій примѣшиваются къ пескамъ съ ясно развитой сложной слоеватостью, многочисленные мелкіе валуны бѣлаго кварца, кремнистаго известняка и кремня желтыхъ, красныхъ, сѣрыхъ, бурыхъ и черныхъ цвѣтовъ. Въ нѣкоторыхъ кускахъ кремня найдены мною *Fusulina cylindrica* и нѣсколько видовъ рукоплечихъ (въ особенности изъ рода *Productus*) и коралловъ каменноугольной формаціи. Рѣдко можно встрѣтить обнаженіе, въ которомъ были бы такъ ясно выражены взаимныя отношенія двухъ

смежныхъ формаций, какъ здѣсь при Лаишевѣ, гдѣ восточный край древней послѣтретичной формации налегаетъ на уцѣлѣвшіе отъ размыва пермскіе слои, число которыхъ увеличивается по направленію къ востоку, между тѣмъ какъ въ противоположную сторону, пропорціонально количеству размывшихъ пермскихъ породъ, быстро возрастаетъ масса занявшихъ ихъ мѣсто древнихъ послѣтретичныхъ глинъ.

Въ виду такого обнаженія, какъ при Лаишевѣ, нельзя конечно усумниться въ томъ, что глина древней послѣтретичной формации по Волгѣ и Камѣ отложилась въ бассейнѣ, чѣмъ главнымъ образомъ она и отличается отъ сходной съ нею по наружному виду и весьма распространенной въ Казанской губерніи глины, покрывающей такъ часто склоны пермской формации и происходящей вслѣдствіе вывѣтриванія полосатыхъ мергелей.

Преслѣдуя песчанья образованія по Камѣ, къ востоку отъ Рыбной Слободы, я безъ труда узналъ въ нихъ эквиваленты пермскихъ песковъ и рыхлыхъ песчаниковъ, обнаженныхъ при Лаишевѣ. Являясь нераздѣльною частью пермской формации, онѣ дѣйствительно не лежатъ въ какомъ-либо руслѣ или вообще углубленіи, какъ это вѣрно замѣтилъ г. Головкинскій, а выполняютъ промежутокъ между ярусомъ пермскихъ известняковъ и полосатыми мергелями, часто размываемыми на значительныхъ пространствахъ, вслѣдствіе чего поверхностными породами являются лежащіе подъ ними пески. Впрочемъ условія залеганія пермскихъ песковъ можно изучать не только на Камѣ, но, какъ мы это скоро увидимъ, и въ другихъ мѣстахъ Казанской губерніи. Если г. Вагнеръ не отдѣлилъ на своей картѣ песчанья образованія между Рыбной Слободой и Вандовкой отъ остальной части пермской формации (или своего триаса), то онъ поступилъ въ этомъ отношеніи совершенно вѣрно; но онъ впалъ не въ маловажную ошибку, принимая за свой триасъ формацию, сопровождающую къ в. и юв. отъ д. Измеры рѣку Ахтай на протяженіи 10¹/₂ верстъ по правому и 30 верстъ по лѣвому берегу. Этимъ самымъ онъ отдѣлилъ Болгарскій бассейнъ Языкова, т. е. часть древней послѣтретичной формации, лежащей къ югу отъ рѣки Ахтая, отъ части той же формации, лежащей къ сѣверу отъ рѣки. Между тѣмъ въ дѣйствительности на р. Ахтѣ находится цѣлый рядъ превосходныхъ обнаженій послѣтретичной формации, въ особенности близъ дд. Измерахъ, Пичкасахъ, Кожаевки, Каюкахъ, с. Бозяковъ и двѣ версты къ западу отъ д. Ямкиной, гдѣ на правомъ берегу р. Ахтая восточный край древней послѣтретичной формации налегаетъ на полосатые мергели пермской формации. Подымаясь отъ этого мѣста далѣе вверхъ по теченію рѣки, мы дѣйствительно находимъ по правому берегу лишь пермскую формацию, между тѣмъ какъ весь лѣвый берегъ р. Ахтая исключительно сопровождаетъ одна древняя послѣтретичная формация.

Къ сказанному я долженъ еще прибавить, что полоса древнихъ послѣтретичныхъ образованій, примыкающая къ р. Ахтаю съ сѣвера, представлена на

картѣ г. Вагнера, начиная отъ параллели с. Сергіевскаго, слишкомъ широкою; полоса эта захватываетъ на его картѣ, между прочимъ, и с. Новоспаское, замѣчательное по своимъ превосходнымъ обнаженіямъ полосатыхъ мергелей. Ошибки, сдѣланныя г. Вагнеромъ относительно геологическаго строенія мѣстности по р. Ахтаю, повторяются и на картѣ г. Головкинскаго, который, какъ это уже было сказано въ историческомъ обзорѣ, не осмотрѣлъ границу между формациями по названной рѣкѣ лично, а нанесъ ее по картѣ своего предшественника.

Не вѣрно представленъ также на картахъ гг. Вагнера и Головкинскаго геологическій характеръ мѣстности близъ г. Лаишева, гдѣ описанное мною обнаженіе прямо указываетъ, что граница между пермской и древней послѣтретичной формациями проходитъ у западнаго конца города почти въ меридіанальномъ направленіи, а не обходитъ городъ на разстояніи нѣсколькихъ верстъ къ сѣверу и востоку, какъ это представлено на картахъ названныхъ геологовъ. При этомъ я долженъ замѣтить, что къ востоку отъ г. Лаишева дѣйствительно находятся послѣтретичныя образованія, но не древнія, а соотвѣтствующія моей надъ-луговой или средней террасѣ г. Головкинскаго; о нихъ еще будетъ упомянуто ниже.

Я не стану входить здѣсь въ разборъ всѣхъ частныхъ,¹⁾ побудившихъ меня представить на моей картѣ ходъ границы между древней послѣтретичной и пермской формациями на пространствѣ между с. Чемодуровкой (къ сѣверу отъ Лаишева) и Семи-озерной Пустынью (къ сѣверу отъ Казани) не вполне согласнымъ съ показаніями гг. Вагнера и Головкинскаго, а перейду прямо къ тѣмъ даннымъ, которыя побудили меня представить въ совершенно другомъ видѣ, чѣмъ это сдѣлали мои предшественники, геологическій характеръ мѣстности, лежащей къ западу отъ меридіана г. Казани и къ сѣверу отъ Волги, и обхватывающей почти весь Царевококшайскій уѣздъ, восточную часть Казанскаго и сѣверную часть Чебоксарскаго уѣздовъ. Восточное же продолженіе этой мѣстности, занимаемое сѣверною частью Козмодемьянскаго уѣзда, не могло войти въ составъ моей карты по причинамъ, уже изложеннымъ прежде. При моихъ изслѣдованіяхъ я убѣдился, что вся эта мѣстность къ западу отъ меридіана г. Казани и къ сѣверу отъ Волги была до настоящаго времени въ геологическомъ отношеніи, за немногими исключеніями, *terra incognita*. Но и о топографическомъ характерѣ ея имѣлись до по-

¹⁾ Хотя эти частности не лишены геологическаго интереса, но я нахожу болѣе уместнымъ упомянуть о нихъ при случаѣ обстоятельнаго описанія моихъ наблюденій. При всемъ томъ не можеть остаться не сказаннымъ, что я пришелъ къ совершенно другому результату относительно характера границы между двумя формациями, чѣмъ г. Головкинскій. Многочисленныя наблюденія убѣдили меня, что эта граница не является въ видѣ широкаго пояса, близъ котораго часто встрѣчаются неправильныя отрывки и острова двухъ формаций, а въ видѣ линии, вполнѣ отдѣляющей пермскую формацию отъ древней послѣтретичной. Если-же г. Головкинскій пришелъ къ противоположному выводу, то въ этомъ нѣтъ ничего удивительнаго, такъ какъ онъ не различалъ древнихъ послѣтретичныхъ глинъ и песковъ отъ пермскихъ, посреди которыхъ онъ и долженъ былъ часто встрѣчаться съ породами, свойственными (въ Казанской губерніи) одной пермской формации.

слѣднiаго времени весьма неточныя и неопредѣленныя свѣдѣнiя. Такъ въ «матерiалахъ для географiи и статистики Казанской губернiи» Лаптева на стр. 45 сказано: «Западную часть» (сѣверной мѣстности по правому берегу Камы и по лѣвому Волги). «составляютъ весь Царевококшайскiй уѣздъ, сѣверныя части Чебоксарскаго и Козмодемьянскаго и частiю Казанскаго уѣзда. Эта мѣстность представляетъ песчаную низкую поверхность, весьма болотистую и совершенно ровную, почти безъ овраговъ и промоинъ. Однообразiе этой мѣстности ничѣмъ не прерывается; лишь изрѣдка видны бугры песку. Вся западная площадь почти сплошь покрыта глухимъ лѣсомъ, преимущественно хвойнымъ, сквозь который тихо пробиваются Рутка, Большая и Малая Кокшаги, и другiя рѣки, идущiя въ Волгу». Приведенныя здѣсь слова только отчасти вѣрны, такъ какъ конченная въ 1873 г. военно-топографическая съемка Казанской губернiи показала, что вся мѣстность между рѣками Юшутомъ и Илетью и между этою послѣднею и линiею, совпадающей съ показанною на моей картѣ сѣверною границею древней послѣдтретичной формации, нисколько не уступаетъ по высотѣ занимаемыхъ ею уровней и по характеру рельефа поверхности, частямъ губернiи по правому берегу Волги. Слова Лаптева примѣнимы, и то съ извѣстными ограниченiями,¹⁾ къ мѣстности, лежащей къ западу отъ р. Юшута и части р. Илети, направляющейся къ югу отъ устья Юшута.²⁾ Преслѣдуя сѣверную границу древней послѣдтретичной формации между Семиозерной Пустынью и частiю р. Илети, идущей къ югу, я долженъ былъ конечно обратить вниманiе на неизслѣдованные до сихъ поръ пермскiе осадки, лежащiе къ юго-востоку, къ югу и юго-западу отъ р. Петьялки (лѣваго притока р. Илети) и ограничивающiе съ сѣвера полосу древнихъ послѣдтретичныхъ образованiй, направляющуюся къ западу отъ меридiана г. Казани.

Мѣстность, покрытая сказанными пермскими осадками, образуетъ плоскую, но довольно значительную возвышенность, южный склонъ которой обращенъ къ равнинѣ съ древними и послѣдтретичными образованiями, западный къ р. Илети, а сѣверо-восточный, сѣверный и сѣверо-западный къ р. Петьялкѣ.

На этихъ склонахъ, въ оврагахъ и промоинахъ, виднѣются не рѣдко какъ пески, такъ и песчанистыя глины. Но кромѣ этихъ породъ обнажены мѣстами, то у основанiя, то на вершинѣ склоновъ, полосатые мергели и подчиненные имъ слои доломита.

¹⁾ Къ этимъ исключенiямъ относятся: 1) сѣверная часть мѣстности къ юго-западу отъ станцiи Лешмаръ (или устья Юшута), примыкающая къ высокому и крутому правому склону долины р. Илети, съ деревнями Тошнуръ, Япанъ-Бѣлякъ, Кожвожъ, Нуктужи и т. д. 2) Мѣстность между Волгой и р. Большою Кокшагой, съ деревнями Липши и Иванъ-Бѣлякъ, и 3) мѣстность къ сѣверо-востоку и востоку отъ Царевококшайска.

²⁾ На изданныхъ до 1873 г. картахъ Казанской губернiи рѣка Юшутъ представлена впадающей въ р. Бундышъ, лѣвый притокъ Малой Кокшаги, между тѣмъ какъ Юшутъ впадаетъ съ правой стороны въ р. Илеть, въ мѣстѣ пересѣченiя ея почтовымъ трактомъ, идущимъ изъ Казани въ Царевококшайскъ.

Поучительное обнаженіе, въ которомъ ясно можно видѣть налеганіе пластовъ мергеля и доломита на сыпучіе пермскіе пески, находится въ 5 верстахъ къ юго-востоку отъ устья р. Юшута, на вершинѣ такъ называемой Кленовой горы, на которую подымается почтовый трактъ, ведущій изъ Казани въ Царевококшайскъ.

Хорошій примѣръ напластованія въ обратномъ порядкѣ, при которомъ песчаная глина и пески налегаютъ на мергели, можно видѣть у основанія южнаго склона интересующей насъ мѣстности, близъ с. Ключей,¹⁾ въ 26 верстахъ къ сѣверо-западу отъ Казани. Что эти глины и пески дѣйствительно пермскіе, а не древніе послѣтретичные, въ этомъ легко убѣждаютъ насъ обнаженія близъ сосѣдней съ с. Ключами деревни Ивановой, гдѣ въ оврагахъ, бороздящихъ возвышенности къ сѣверу отъ деревни, на мощныхъ толщахъ песковъ и песчаныхъ глинъ лежатъ слои красныхъ и зеленоватыхъ мергелей, заключающихъ въ верхнихъ своихъ частяхъ слой дыряваго доломита. Въ сторонѣ отъ проселочной дороги, ведущей изъ д. Ивановой въ д. Бишню, хотя также видны въ крутомъ обрывѣ розоваго цвѣта мергели, но подстилающіе ихъ пески покрыты здѣсь мелкимъ лѣсомъ.

Пересѣкая мѣстность къ югу отъ р. Петьялки по линіи между станціей Петьяломъ и с. Большими Паратами, я встрѣтилъ также хорошее обнаженіе пермскихъ мергелей и известняковъ близъ д. Нагорной.

Чтобы наконецъ ознакомиться съ западнымъ склономъ возвышенной мѣстности, къ юго-западу отъ р. Петьялки и къ востоку отъ р. Илети, я совершилъ поѣздку изъ с. Алексѣевска (въ 45 верстахъ къ сѣверо-западу отъ Казани) въ Мушандерскій казенный домъ (домъ лѣсной стражи въ двухъ верстахъ къ югу отъ Кленовой горы). Но на всемъ этомъ пространствѣ, густо поросшимъ лѣсомъ, нѣтъ обнаженій, и лишь изрѣдка въ промоинахъ виднѣются одни пески.

Продолженіе яруса пермскихъ песковъ и мергелей мы находимъ и къ западу отъ рр. Илети и Юшута. Вся мѣстность около станціи Лушмары и далѣе къ югу и юго-западу отъ нея изобилуетъ песками и глинами этого яруса. Но близъ д. Янашъ-Бѣляка,¹⁾ на самой вершинѣ праваго крутаго склоны долины р. Илети, на эти пески и глины налегаютъ слои мергеля и доломита. Девять верстъ южнѣе, у самой подошвы того-же склона, находится превосходное обнаженіе разноцвѣтныхъ мергелей, основаніе котораго, сложенное изъ толстыхъ плитъ бѣлаго доломита, омываетъ р. Илетъ.

¹⁾ Въ оврагахъ близъ с. Большіе Параты, въ 16 верстахъ къ сѣверу отъ Волги и въ 8 верстахъ къ западу отъ с. Ключей, также обнажены мергели и мощные слои лежащей надъ ними песчаной глины, которую при поверхностномъ наблюденіи легко можно принять за древнюю послѣтретичную. Съ вершины склона (а еще лучше съ колокольни), на которомъ расположено село Большіе Параты, взоромъ наблюдателя открывается прекрасная панорама, обхватывающая на протяженіи нѣсколькихъ десятковъ верстъ широкую долину Волги съ ея высокими правымъ берегомъ и съ ея древними послѣтретичными образованіями.

Подвигаясь отъ д. Янашъ-Бѣляка далѣе на западъ, къ р. Малой Кокшагѣ, я встрѣчалъ мѣстами незначительныя обнаженія песковъ и глинъ (последнее изъ нихъ я наблюдалъ при деревнѣ Инеръ-Ялѣ), но при условіяхъ, не позволяющихъ выяснитъ вопросъ объ относительной древности этихъ породъ. Поэтому я и не могъ опредѣлить ходъ границы между двумя формациями на пространствѣ между рр. Илетью и Малой Кокшагой. Точно также мнѣ не извѣстенъ пока ходъ той же границы въ южной части мѣстности между рр. Малой и Большой Кокшагами.

Не смотря однако на неблагопріятныя условія, съ которыми приходится встрѣчаться геологу на пространствѣ между рр. Илетью и Большою Кокшагой, я не теряю надежды найти въ будущемъ данныя, которыя позволятъ съ желаемою точностью провести границу между двумя формациями и въ этой лѣсистой мѣстности.

Продолжая обследовать страну еще далѣе на западъ, я посѣтилъ также мѣстность къ юго-западу отъ р. Большой Кокшаги, гдѣ между нею и Волгою подымается плоская возвышенность съ деревнями Иванъ-Бѣлякомъ, Нижнею, Среднею, Большою, Новою и Верхнею Липшою. Въ верхнихъ частяхъ возвышенности залегаютъ непосредственно подъ поверхностнымъ нетолстымъ слоемъ (до $\frac{1}{2}$ фута) песку глинистый и доломитовый мергели, бураго, краснаго и бѣлаго цвѣта, какъ это можно видѣть въ ямахъ, вырытыхъ въ сосѣдствѣ деревень Иванъ-Бѣляка и Новой Липши.

Нѣсколько восточнѣе д. Иванъ-Бѣляка обнажены въ одномъ оврагѣ мощныя толщи буровато-желтыхъ песковъ съ лежащими между ними слоями твердаго песчаника и конгломерата.

Въ пескахъ мѣстами встрѣчаются прослойки, окрашенные въ черный цвѣтъ асфальтомъ.

Въ оврагѣ же близъ д. Большой Липши наблюдаются лишь массы желтовато-бѣлыхъ сыпучихъ песковъ, скрывающія лежащія подъ ними слои.

Къ югу отъ деревень Липшей и Иванъ-Бѣляка проходитъ полоса древнихъ послѣтретичныхъ образований, но она незамѣтно сливается съ частью липшинской возвышенности, сложенной изъ породъ пермской формации; во всякомъ случаѣ полоса эта въ данной мѣстности не шире 7 верстъ.

У основанія сѣверо-восточнаго склона липшинской возвышенности растилается обширная низменная равнина, медленно поднимающаяся къ сѣверу, между тѣмъ какъ на восточной ея окраинѣ, на самомъ горизонтѣ, показывается рядъ плоскихъ возвышеній. Съ верхняго края крутаго склона глазъ въ состояніи прослѣ-

¹⁾ Въ прямомъ направленіи верстъ 8 къ югу отъ станціи Лущмары. Обнаженіе близъ д. Янашъ-Бѣляка не легко найти безъ помощи мѣстныхъ жителей.

дять равнину на разстояніи нѣсколькихъ десятковъ верстъ къ сѣверо-западу, сѣверу и востоку; но покрывающій ее лѣсъ не позволяетъ видѣть еъ то же время текуція по ней рѣки Большую и Малую Кокшаги и ихъ протоки.

Ограниченная съ сѣверо-востока возвышенною мѣстностью, лежащею къ св. и юв. отъ г. Царевококшайска, съ востока долиною р. Юшута и р. Илети, а съ юга Волгою, низменная равнина переходитъ западную и сѣверную границы Козмодемьянскаго и сѣверную Царевококшайскаго уѣздовъ и вступаетъ въ предѣлы Нижегородской и Вятской губерній. Южная половина ея въ своихъ высшихъ точкахъ едва превышаетъ 45 саженъ надъ уровнемъ моря или саженъ 25 надъ уровнемъ прилегающей къ ней части Волги, между тѣмъ какъ сѣверная половина постепенно доходить до высоты 55 и болѣе саженъ надъ уровнемъ моря или саженъ 35 и болѣе надъ уровнемъ Волги. Что разсматриваемая нами равнина представляетъ, за исключеніемъ ея южной окраины, покрытой древними послѣ-третичными образованіями, продуктъ размыва верхняго яруса пермскихъ мергелей и песковъ, то въ этомъ меня убѣдили самымъ нагляднымъ образомъ поверхностные пески близъ постоялаго двора (Студеный ключъ) на Царевококшайскомъ почтовомъ трактѣ (ведущимъ въ Казань), въ 10 верстахъ къ сѣверу-западу отъ станціи Кундышъ (на рѣкѣ того же имени, лѣваго притока р. Малой Кокшаги¹⁾). Въ этихъ пескахъ я нашолъ мелкіе валуны бѣлаго кварца и обтертые обломки разноцвѣтныхъ кремней и кремнистыхъ известняковъ съ окаменѣlostями каменноугольной формациі, вполне сходные съ тѣми, которые я наблюдалъ въ превосходномъ обнаженіи пермскихъ песковъ близъ Лаишева. Но кромѣ этого примѣра мнѣ вскорѣ представился еще другой, не менѣе поучительный. Въ 10 верстахъ (въ прямомъ направленіи) къ югу отъ вышеупомянутаго постоялаго двора и въ 8 верстахъ (также въ прямомъ направленіи) къ юго-западу отъ станціи Кундыша, въ берегахъ рѣки Кундыша, не далеко отъ дома лѣсной стражи, обнажены разноцвѣтные мергели и свѣтлосѣрые доломиты. Но это обнаженіе еще не доказываетъ, что пермскіе слои доходятъ до самой поверхности равнины, по которой течетъ названная рѣка. Доказано это было ямой, вырытой приблизительно на высотѣ 10 саженъ надъ уровнемъ рѣки; непосредственно подъ растительнымъ слоемъ здѣсь найденъ пластъ темно-краснаго глинистаго мергеля въ 3 фута толщиною, а подъ нимъ слой желтовато-бѣлаго доломитаго мергеля. Я не сомнѣваюсь, что въ будущемъ будетъ увеличено число примѣровъ, несомнѣнно доказывающихъ, что пермскіе слои доходятъ до самой поверхности низменной равнины, простирающейся къ сѣверу отъ параллели деревень Липши²⁾). Но я не думаю, что число

¹⁾ Есть еще другая рѣка Кундышъ, впадающая съ правой стороны въ р. Большую Кокшагу.

²⁾ Достойно замѣчанія, что на сѣверо-восточной границѣ низменной равнины, гдѣ эта послѣдняя незамѣтно сливается съ возвышенною мѣстностью къ сѣверо-востоку и востоку отъ Царевококшайска, въ со-

этих примѣровъ будетъ когда либо велико, такъ какъ большая часть равнины, богатой песками, размыта въ томъ горизонтѣ верхнихъ пермскихъ мергелей и песковъ, въ которомъ преобладающими породами являются сыпучіе пески и отчасти песчаная глины, не отличающіяся по наружному виду отъ одноименныхъ породъ древней послѣтретичной формаціи.

При обзорѣ геологическаго строенія мѣстности къ западу отъ меридіана г. Казани и къ сѣверу отъ Волги я указалъ на части пермской формаціи, ошибочно принятыя прежними изслѣдователями за новыя образованія; въ настоящее же время я коснусь тѣхъ особенностей въ характерѣ нашей древней послѣтретичной формаціи, которыя, помимо органическихъ остатковъ, достаточно ясно показываютъ, что формація эта представляетъ образованіе рѣчное, обязанное своимъ происхожденіемъ преимущественно¹⁾ разливамъ древней Волги и Камы.

Уже то обстоятельство, что данная формація расположилась на значительномъ пространствѣ въ видѣ болѣе или менѣе широкой полосы вдоль современной заливной равнины Волги и вдоль части заливной равнины Камы, лежащей между низовьемъ р. Шенталы и р. Ахтаемъ, прямо указываетъ на рѣчное происхожденіе древней послѣтретичной формаціи, и только продолженіе ея къ югу отъ Ахтая можетъ затемнить громадностью своихъ размѣровъ способъ образованія ея осадковъ. Но если мы обратимъ вниманіе на высоту уровней, до которыхъ доходитъ поверхность древней послѣтретичной формаціи въ Спасскомъ уѣздѣ, то найдемъ, что по отношенію къ нимъ формація распадается на двѣ части, отдѣленные другъ отъ друга отлогимъ, но тѣмъ не менѣе замѣтнымъ для глаза склономъ, имѣющимъ въ общемъ сѣверо-южное направленіе. Линія, направляющаяся отъ д. Ямкиной (на р. Ахтаѣ) къ точкѣ, отстоящей версты четыре къ западу отъ д. Ямбухтиной, а отсюда чрезъ д. Болховскую, с. Гусиху, д. Оадеевку, с. Кошки, с. Тюгульбаево, Лобовку и д. Старый Баранъ къ южной границѣ Казанской губерніи, показываетъ съ достаточною точностью ходъ границы между восточною частью древней послѣтретичной формаціи, возвышающейся отъ 50 до 73 сажень надъ уровнемъ моря, и западною частью поднимающейся отъ 30 до 50 сажень

ставъ пермской формаціи входятъ глинистые мергели, преимущественно краснаго цвѣта, красновато-бурыя глины и пески, какъ это можно видѣть въ небольшомъ обнаженіи близъ с. Семеновки въ верстахъ 8 къ востоку отъ Царевококшайска. Тѣ же породы встрѣчаются и къ сѣверу отъ с. Семеновки, на высотѣ 70 и болѣе сажень надъ уровнемъ моря. Онѣ хорошо обнажены у верхняго конца большаго оврага близъ с. Кузнецова (въ 8 верстахъ къ сѣверу отъ с. Семеновки и 10 къ сѣверо-востоку отъ Царевококшайска), но здѣсь къ нимъ еще присоединяются пласты твердаго песчаника сѣраго цвѣта и конгломераты.

Весьма замѣчательнъ въ этомъ обнаженіи переходъ песковъ въ глинистые мергели, но не въ вертикальномъ, а въ горизонтальномъ направленіи. Появляющіеся въ пескахъ отдѣльные желваки мергеля постепенно увеличиваются въ числѣ и объемѣ, такъ что срастаются между собою и переходятъ въ прослойки, которыя, продолжая утолщаться, сливаются наконецъ въ слои, вполне вытѣсняющіе песокъ.

¹⁾ Я говорю преимущественно, такъ какъ валуны, найденные при рытѣ колодца на университетскомъ дворѣ въ Казани, и конгломератъ съ *Dreysena polymorpha* близъ Чистополя указываютъ,

надъ тѣмъ же уровнемъ¹⁾. Такая значительная разница въ уровняхъ указываетъ на неодновременное происхожденіе осадковъ къ востоку и западу отъ вышеуказанной линіи: осадки, лежащія къ западу отъ нея еще были подвержены наводненіямъ древней Волги, когда лежащія къ востоку уже находились внѣ уровня разлива. Самая же линія, разграничивающая эти двѣ области¹⁾ древней послѣтретичной формаціи въ Спасскомъ уѣздѣ, почти вполнѣ параллельна современному берегу Волги и составляетъ продолженіе линіи, отдѣляющей древнюю послѣтретичную формацію отъ пермской на пространствѣ между рѣками Шенталю и Ахтаемъ. Соотвѣтственно этому и древніе послѣтретичные осадки, окаймляющіе заливную равнину Камы и возвышающіеся отъ 30 до 50 сажень надъ уровнемъ моря, вполнѣ эквивалентны древнимъ послѣтретичнымъ осадкамъ въ западной части Спасскаго уѣзда, не поднимающимся выше 50 сажень надъ тѣмъ же уровнемъ. Последнимъ соотвѣтствуетъ также, по времени образованія, большая часть древнихъ послѣтретичныхъ осадковъ, сопровождающихъ Волгу въ Чебоксарскомъ, Казанскомъ и Лаишевскомъ²⁾ уѣздахъ. Я говорю большая часть, такъ какъ приближаясь къ границѣ пермской формаціи, осадки эти поднимаются мѣстами до 60 сажень надъ уровнемъ моря. При этомъ я не упускаю изъ виду, что одновременныя рѣчныя образованія обыкновенно занимаютъ тѣмъ высшіе уровни, чѣмъ больше разстояніе между ними и устьемъ рѣки. Поэтому древніе послѣтретичные осадки Чебоксарскаго уѣзда, лежащіе напр. на высотѣ 55 сажень надъ уровнемъ моря, могутъ соотвѣтствовать, по времени образованія, осадкамъ, лежащимъ въ Спасскомъ уѣздѣ не выше 50 сажень и т. д.

Однимъ изъ лучшихъ доказательствъ въ пользу рѣчнаго происхожденія древней послѣтретичной формаціи по Волгѣ, какъ и по Камѣ, служитъ именно то

что въ составъ формаціи входятъ и образованія русла. Что же касается слоя съ прѣсноводными и сухопутными раковинами близъ Казани, то онъ повидимому представляетъ особую формацію между другими образованіями древней заливной равнины Волги. Какъ въ настоящее время, послѣ спада весеннихъ водъ, на заливной равнинѣ остается много озеръ и болотъ, такъ безъ сомнѣнія было и въ древнюю послѣтретичную эпоху, на что указываютъ также многочисленныя поколѣнія моллюсковъ, погребенныхъ въ сказанномъ слое. Они служатъ свидѣтелями, что близъ Казани существовалъ въ нѣкоторый періодъ времени прѣсноводный бассейнъ, оставшійся наполненнымъ водою въ теченіе многихъ лѣтъ; впоследствии же онъ уступилъ свое мѣсто или болоту, или сушѣ, покрывшейся растительностью, обугленные остатки которой мы находимъ въ настоящее время въ слое перегной, лежащаго фута 3 выше слоя съ раковинами.

¹⁾ Чтобы доставить читателю возможность относить высоту осадковъ къ уровню Волги, я приведу здѣсь числа (заимствованныя изъ каталога тригонометрическихъ и астрономическихъ пунктовъ 1866 г.), выражающія въ саженьяхъ высоту межевой воды надъ уровнемъ моря близъ четырехъ при-
волжскихъ пунктовъ:

Чебоксары	 18,87 саж.	Устье р. Казанки	 16,63 саж.	(нивелировкой я опредѣлилъ высоту
Устье р. Илети	 17,21	> г. Тетюши (Лабышка)	 13,63	> уровня Волги близъ устья Казанки
				въ августъ мѣсяцѣ въ 16,43 саж.).

²⁾ Восточная область, превышающая западную почти на 25 сажень, въ литологическомъ отношеніи нисколько не отличается отъ послѣдней; какъ въ той, такъ и въ другой многочисленныя и глубокіе овраги и рѣчныя долины обнаруживаютъ одинъ и тотъ-же песчано-глинистый составъ почвы.

³⁾ Одинъ взглядъ на геологическую карту показываетъ, что древнія послѣтретичныя образованія между устьемъ Камы и г. Лаишевымъ обязаны своимъ происхожденіемъ Волгѣ, а не Камѣ.

обстоятельство, что равнина, покрытая осадками этой формации, наклонена къ рѣкѣ; явленіе это только и могло быть вызвано медленнымъ отступленіемъ названныхъ рѣкъ въ правую сторону, углубленіемъ ихъ руслъ и постепеннымъ пониженіемъ уровня разливовъ. При такихъ условіяхъ разливы Волги и Камы не могли достигать въ древнюю послѣтретичную эпоху размѣровъ всей площади, покрытой въ настоящее время дилувіальными осадками столь разныхъ уровней, а ограничивались меньшими площадями, постепенно смѣнявшимися въ теченіе длиннаго ряда вѣковъ.

Замѣчательно, что участіе, которое принимали Волга и Кама при образованіи древнихъ послѣтретичныхъ осадковъ, было крайне неодинаковымъ. На Камѣ мы встрѣчаемъ древнюю, покрытую рѣчными осадками, равнину только на пространствѣ 42 верстъ между рѣками Шенталю и Ахтаемъ¹⁾, между тѣмъ какъ подобная же равнина, но болѣе широкая и достигающая большей высоты, сопровождаетъ Волгу на всемъ пространствѣ ея теченія въ Казанской губерніи. Изъ этого отношенія осадковъ двухъ рѣкъ слѣдуетъ, что въ древнюю послѣтретичную эпоху теченіе въ Камѣ было на столько сильно, что не позволяло отлагаться осадкамъ, какъ только на разстояніи немногихъ десятковъ верстъ отъ устья рѣки, между тѣмъ какъ осажденіе суспензированнаго матеріала происходило на всѣхъ пунктахъ, доступныхъ въ то время разливамъ древней Волги въ предѣлахъ Казанской губерніи.

Я не сомнѣваюсь, что на размѣры площади и на распространеніе и мощность осадковъ древней послѣтретичной формации по Волгѣ въ значительной степени вліяла высокая гряда горнаго известняка въ сѣверной части Самарской Луки. Хотя я не занимался геологическими изслѣдованіями въ Самарской губерніи, но показанія Языкова убѣждаютъ меня, что къ востоку отъ Самарской Луки нѣтъ образованій, которыя соотвѣтствовали бы древней послѣтретичной формации, лежащей къ сѣверу отъ Луки.

Къ тому же убѣжденію приводятъ и наблюденія Пандера²⁾. На составленной имъ геологической картѣ Самарской Луки показана по всему лѣвому берегу Волги, къ востоку и югу отъ Луки, лишь одна пермская формация, если исключить при этомъ небольшую площадь съ дилувіальными глинами въ окрестностяхъ г. Самары. По изслѣдованіямъ Пандера, эти глины вполнѣ соотвѣтствуютъ и по составу, и по мощности, глинамъ на противоположномъ правомъ берегу Волги,

¹⁾ Злѣсь я долженъ замѣтить, что конгломератъ съ *Dreysena polymorpha*, *Paludina* и т. д., лежащій нѣсколько сажень надъ уровнемъ Камы въ Крутой горѣ близъ Чистополя, не находится въ связи съ остальными древними осадками рѣки, и представляетъ, какъ это уже было сказано, образование не заливной равнины, а русла древней Камы.

²⁾ *Verhandlungen der kaiserlichen Gesellschaft für die gesammte Mineralogie zu St. Petersburg. 1864. Pag. 121.*

въ особенности близъ села Рождественскаго. О ихъ принадлежности къ средней террасѣ г. Головкинскаго я нахожу указаніе въ сочиненіи г. М. Богданова «Птицы и звѣри черноземной полосы Поволжья и долины средней и нижней Волги 1871», гдѣ на стр. 18 сказано: «Юго-восточный уголь Луки, ограниченный съ сѣверо-запада крутымъ высокимъ уступомъ Шелехметскаго хребта, составляетъ третью характеристическую мѣстность ея. Это невысокая, болѣе или менѣе ровная площадь, наполненная небольшими ложбинами и долочками, переходящая слабозамѣтнымъ уступомъ въ заливную равнину Волги. По общему виду растительности и по характеру отложений, принимаемыхъ Языковымъ и Вагнеромъ за послѣтретичные, какъ мнѣ кажется, она соотвѣтствуетъ средней террасѣ г. Головкинскаго. Весеннія воды Волги вторгаются во многихъ мѣстахъ по ложбинамъ и долочкамъ внутрь этой мѣстности, но никогда не заливаютъ верхнихъ частей ея».

Но къ какой эпохѣ не принадлежали бы глины въ юго-восточномъ углу Самарской Луки и въ окрестностяхъ города Самары, для насъ важно въ настоящее время знать, что осадки Болгарскаго бассейна Языкова или нашей древней послѣтретичной формации вполнѣ отдѣлены осадками каменноугольной и пермской формаций отъ глинъ и песковъ, лежащихъ южнѣе. Это изолированное положеніе древней послѣтретичной формации прямо указываетъ на то, что, въ эпоху ея образованія, долина Волги, къ востоку отъ Самарской Луки, была весьма не широка, вслѣдствіе чего, во время половодья, стокъ воды замедлялся, и запруженные массы ея, разливаясь въ мѣстностяхъ къ сѣверу отъ Луки, затопляли обширныя площади и превращали ихъ въ временные резервуары, въ которыхъ осаждалась значительная часть матеріала, приносимаго Волгою и ея притоками, между тѣмъ какъ въ узкой долинѣ, проложенной въ горномъ и пермскомъ известнякѣ, быстро протекавшая вода не могла способствовать образованію осадковъ.

Въ то же время, къ сѣверу отъ Луки, поступательное движеніе Волги въ правую сторону шло рядомъ съ ея созидающею дѣятельностью на лѣвой сторонѣ; забрасывая наносами одинъ берегъ и постепенно отступая отъ него, она размывала другой, состоявшій большею частью изъ легкоразрушающихся породъ пермской, юрской и мѣловой формаций. Впродолженіе всѣхъ этихъ процессовъ, создавшихъ обширную дилювіальную равнину къ сѣверу отъ Самарской Луки, Волга не могла преодолѣть граду горнаго известняка, ставшую поперекъ ея теченія, а должна была обойти естественную плотину и образовать излучину, удлинявшуюся по мѣрѣ отступленія другихъ частей рѣки въ правую сторону.

При описаніи особенностей, характеризующихъ древнюю послѣтретичную формацию по Волгѣ и Камѣ, я не упомянулъ еще о наибольшей мощности, достигаемой всею массою осадковъ. Къ сожалѣнію, я долженъ сказать, что этотъ

тахиум мощности не может быть опредѣленъ съ желаемою точностью, такъ какъ глубокіе разрѣзы формациі не доходятъ до пермскихъ слоевъ, выступающихъ обыкновенно у основанія древнихъ послѣтретичныхъ обнаженій лишь тамъ, гдѣ рѣки или овраги расположились вдоль или поперекъ границы двухъ формаций. Кромѣ того, мѣстами скрываются подъ древними послѣтретичными осадками значительныя массы пермскаго известняка¹⁾ въ видѣ уединенныхъ утесовъ, избѣжавшихъ разрушенія во время размыва окружавшихъ ихъ частей пермской формациі. Понятно, что при всѣхъ подобныхъ случаяхъ тахиум мощности древней послѣтретичной формациі не можетъ быть опредѣленъ.

Наиболѣе высокія обнаженія древней послѣтретичной формациі въ Казанской губерніи не многимъ выше 100 футовъ, между тѣмъ какъ по описанію иностранца Нѣшеля нѣкогда существовавшая въ сѣверо-восточномъ углу Николаевской площади въ г. Казани буровая скважина достигла твердаго (пермскаго) камня не ближе какъ на глубинѣ 140 футовъ. Такъ какъ нѣкоторые колодцы г. Казани (по Ново-Коммисаріатской улицѣ), вырытые до глубины 125 футовъ, не доходятъ до пермскихъ слоевъ, какъ и высокое обнаженіе (до 110') на р. Казанкѣ, между Оедоровскимъ монастыремъ и Подлужной, то становится весьма вѣроятнымъ, что мощность древней послѣтретичной формациі, по крайней мѣрѣ въ г. Казани, доходитъ до 140 футовъ.

Не маловажное значеніе имѣетъ то обстоятельство, что въ мѣстахъ не слишкомъ отдаленныхъ отъ Волги, нижніе слои древней послѣтретичной формациі лежатъ значительно ниже верхнихъ слоевъ не только надъ-луговой террасы, но и современной заливной равнины. Послѣдняя возвышается по береговой линіи до 4 сажень надъ лѣтнимъ уровнемъ Волги, между тѣмъ какъ по произведенной мною нивелировкѣ оказалось, что нижній слой древняго послѣтретичнаго обнаженія между Оедоровскимъ монастыремъ и Подлужной, находящійся въ уровнѣ р. Казанки, лежитъ не выше 1 сажени и 2,91 футовъ надъ лѣтнимъ уровнемъ Волги. Но такъ какъ съ этимъ слоемъ еще не достигнутъ нижній предѣлъ формациі, то становится весьма вѣроятнымъ, что глубоко лежащіе слои древней послѣтретичной формациі подстилаютъ, по крайней мѣрѣ мѣстами, какъ осадки надъ-луговой террасы, такъ и современной заливной равнины. Во всякомъ случаѣ возможность такого отношенія между рѣчными образованіями разныхъ эпохъ не слѣдуетъ терять изъ виду при обсужденіи вопроса о коренномъ мѣстонахожденіи костей мамонта, носорога и другихъ ископаемыхъ животныхъ, вымываемыхъ Волгою изъ

¹⁾ Какъ напр. въ Казани, по юго-западному склону возвышенной части города, гдѣ известнякъ выступаетъ наружу подъ бульваромъ; при рытѣ же колодца въ 1868 г. на университетскомъ дворѣ известнякъ былъ обнаруженъ на глубинѣ 51 фута. Другой примѣръ представляетъ обнаженіе при дер. Обуховой на Метѣ, въ 25 верстахъ къ юго-востоку отъ Казани, гдѣ пермскій известнякъ прикрытъ лишь глиною древней послѣтретичной формациі.

береговъ во время разливовъ и отлагаемыхъ ею на песчаныхъ отмеляхъ и косахъ, на которыхъ находятъ ихъ иногда въ значительномъ количествѣ послѣ спада воды.

Если въ продолженіе древней послѣтретичной эпохи Волга размыва въ Казанской губерніи широкую долину, которую отчасти выполнила песчаными и глинистыми осадками, то къ концу той же эпохи, по неизвѣстной намъ причинѣ¹⁾, дѣятельность рѣки принимаетъ другой характеръ. Волга начинаетъ подмывать свой лѣвый берегъ и углублять свое русло на счетъ своихъ же осадковъ. При этомъ разливы ея перестаютъ подыматься выше крутого уступа, которымъ древняя послѣтретичная формація спускается къ современной заливной равнинѣ. Вѣроятно въ этотъ же періодъ времени была приведена къ настоящему ея уровню низменная равнина къ западу отъ рѣкъ Юшута и Илети.

Съ уменьшеніемъ размывающаго дѣйствія Волги, начинается новая заливная равнина, остатки которой мы видимъ въ настоящее время въ надъ-луговой террасѣ.

Я не успѣлъ еще войти въ детальное изученіе состава этой террасы, представляющаго впрочемъ мало разнообразія, такъ какъ пески и болѣе или менѣе песчаныя глины играютъ здѣсь главную роль. Органическіе остатки, состоящіе изъ прѣсноводныхъ раковинъ, живущихъ и по настоящее время въ водахъ Казанской губерніи, были мною найдены въ надъ-луговой террасѣ на Камѣ, у низовья рѣчки Бетки.

Вездѣ, гдѣ только встрѣчается по Волгѣ, въ Казанской губерніи, надъ-луговая терраса, она лежитъ у основанія древней послѣтретичной формаціи, между тѣмъ какъ на Камѣ терраса является и въ такихъ мѣстахъ, гдѣ нѣтъ слѣдовъ названной формаціи.

Верхній край уступа, отдѣляющаго на Волгѣ древнюю послѣтретичную формацію отъ надъ-луговой террасы, подымается надъ послѣднею отъ 50 до 150 футовъ, но къ сѣверу-востоку отъ г. Спасска надъ-луговая терраса незамѣтно сливается съ древнею послѣтретичною формаціею, возвышающейся здѣсь приблизительно футовъ 100 надъ лѣтнимъ уровнемъ Волги; но такую же высоту достигаетъ близъ Спасска и самая терраса. Во всякомъ случаѣ это исключеніе изъ правила, такъ какъ въ другихъ мѣстахъ терраса не подымается многимъ выше 40 футовъ надъ Волгою; приближаясь же къ краю заливной равнины, терраса замѣтно понижается, и на границѣ съ первою или кончается невысокимъ уступомъ (достигающимъ мѣстами до 3 сажень высоты), или же незамѣтно сливается съ нею.

¹⁾ Можетъ быть просто вслѣдствіе измѣненія условій стока воды въ сосѣдствѣ Самарской Луки.

Въ слѣдующемъ обзорѣ я укажу всѣ тѣ мѣста по Волгѣ и Камѣ, въ Казанской губерніи, гдѣ встрѣчается надъ-луговая терраса, при чемъ однако долженъ замѣтить, что въ предлагаемый обзоръ не могла войти мѣстность, лежащая по Волгѣ въ Козмодемьянскомъ уѣздѣ, такъ какъ эту часть губерніи я не успѣлъ еще обследовать въ геологическомъ отношеніи. Вообще западнѣе д. Седѣльниковой, въ 22 верстахъ къ востоку отъ г. Чебоксарь, я не слѣдилъ за надъ-луговой террасою, разбѣдиненныя части которой я перечислю здѣсь въ томъ порядкѣ, въ какомъ онѣ слѣдуютъ отъ названной деревни внизъ по Волгѣ, и вслѣдъ за этимъ коснусь мѣстъ, занятыхъ надъ-луговой террасою на Камѣ.

Начиная показываться узкою полосою нѣсколько западнѣе д. Седѣльниковой, надъ-луговая терраса подходитъ къ рѣкѣ Большой Кокшагѣ близъ д. Кокшамары; восточное же продолженіе этой части террасы находится между низовьями рѣкъ Большой и Малой Кокшагъ, гдѣ ширина террасы достигаетъ 6 верстъ между селомъ Кокшайскомъ и поднимающимся къ сѣверу отъ него уступомъ.

Къ востоку отъ р. Малой Кокшаги надъ-луговая терраса простирается съ сѣвера на югъ отъ устья р. Урды (въ 4 верстахъ къ сѣверу отъ устья р. Малой Кокшаги) до д. Отары (лежащей западнѣе остальныхъ двухъ дд. Отары). Съ версты къ востоку отъ д. Отары надъ-луговая терраса вытѣсняется высокимъ уступомъ древней послѣтретичной формациі, идущимъ параллельно Волги на разстояніи 4 верстъ. Длина полосы надъ-луговой террасы между устьемъ р. Урды и д. Отарами равна 24 верстамъ, а наибольшая ширина — 7 верстамъ. На этой террасѣ расположены слѣдующія поселенія: д. Нижніе Помѣялы, д. Арза - Бѣлякъ, двѣ деревни Иркины, д. Маламась, д. Малый Маламась, д. Большой Маламась, д. Торханъ-Сола, с. Красный Яръ, д. Аркамбалъ, д. Ошурга, д. Малая Ошурга, д. Сосновка, д. Отары (на краю заливной равнины). Надъ-луговая терраса, уступившая свое мѣсто высокому уступу, появляется вновь при его поворотѣ на сѣверъ, гдѣ она при луговомъ околоткѣ Отары сливается съ подошвою долины р. Илети. Эта же подошва незамѣтно переходитъ въ узкую полосу надъ-луговой террасы, окаймляющую на разстояніи 45 верстъ весь сѣверный край заливной равнины Волги между рѣками Илетью и Казанкою. На этой, то суживающейся, то расширяющейся полосѣ, наибольшая ширина которой не превышаетъ и трехъ верстъ, стоятъ поселенія: д. Луговая Алексѣевка, д. Польки, д. Кабачище, д. Одинцова, д. Займище, д. Кузметева, с. Красная Горка, д. Ракчино.

Начиная отъ Казани, надъ-луговую террасу можно прослѣдить къ югу на разстояніи 25 верстъ. Подъ Казанью на ней расположены низкая часть города по рѣчкѣ Булаку и озеру Кабану и слободы: Ягодная, Гривка, Козья, Адмиралтейская, Мокрая, Ямская, Старо-и Ново-Татарская, Суконная, Дально-Архангельская, Бутырки. Южнѣе Казани на террасѣ стоятъ поселенія: д. Поповка, с. Вос-

красенское и дд. Кукушкина, Малые Отары, Борискова, Побѣдилова, Большіе Отары, Матюшина. Наибольшую ширину, равную 4 верстамъ, терраса достигаетъ между Малыми Отарами и Борисковой. Близъ д. Матюшиной надъ - луговая терраса исчезаетъ, но версть 15 южнѣе появляется снова при с. Тетѣвѣ, откуда можно слѣдить ее на разстояніи 12 версть. И здѣсь наибольшая ширина террасы между д. Карташихой и уступомъ древней послѣтретичной формаціи не превышаетъ 4 версть.

Къ югу отъ устья Камы надъ - луговая терраса появляется впервые въ окрестностяхъ г. Спасска; здѣсь она тянется на разстояніи 22 версть съ востока на западъ, между р. Бездной и рукавомъ Волги Чертыгомъ; но обогнувъ близъ послѣдняго мысовидный выступъ древней послѣтретичной формаціи, терраса поворачивается на югъ и не далѣе, какъ на разстояніи 10 версть отъ мѣста поворота, исчезаетъ.

Ширина террасы на пространствѣ между р. Бездною, близъ Спасска, и рукавомъ Чертыгомъ колеблется между 4 и 6 верстами, между тѣмъ какъ южное продолженіе ея не шире 2 версть. На террасѣ расположены кромѣ г. Спасска съ слободою Новославскою, еще деревни Ново-Мордово и Тенишева, а версты 3 отъ южного конца—д. Комаровка. По террасѣ же идетъ почтовый трактъ изъ г. Тетюшъ въ г. Спасскъ. Не ближе, какъ версть 20 къ югу отъ д. Комаровки, начинается показываться близъ д. Зеленовки новая полоса надъ-луговой террасы, за которой можно слѣдить версть 14, т. е. безъ малаго до южной границы Казанской губерніи. Какъ у сѣвернаго конца, съ д. Зеленовкой, такъ и у южнаго, съ с. Старой Грязнухой, терраса значительно суживается, но въ средней части она расширяется до 6 версть. У самаго основанія ея, на границѣ съ заливною равниною Волги, течетъ р. Утка, рѣзко обозначающая западный предѣлъ террасы.

Если въ долинѣ Волги надъ-луговая тарраса представляетъ явленіе весьма обыкновенное, то нельзя сказать того же самаго относительно долины Камы, гдѣ даже надъ-луговая тарраса легко можетъ остаться незамѣченною.

По правому берегу Камы я наблюдать надъ-луговую террасу въ видѣ очень узкой полосы на разстояніи 14 версть между восточною границею г. Лаишева и с. Полянками; по этой же полосѣ, незамѣтно сливающейся съ послѣтретичными глинами по р. Брысѣ, идетъ почтовый трактъ изъ г. Лаишева въ с. Шуранъ.

Другой примѣръ яснаго развитія надъ-луговой террасы по правому берегу Камы доставляетъ мѣстность у низовьевъ рѣчекъ Ошняка и Бетки, близъ с. Рускаго Ошняка и д. Полянокъ, въ 2 верстахъ къ западу отъ Рыбной Слободы. Въ особенности замѣчательнъ лѣвый берегъ Бетки по цѣлому ряду превосходныхъ обнаженій, возвышающихся сажени 3 надъ уровнемъ весеннихъ разливовъ. Глав-

ную роль въ этихъ обнаженіяхъ играетъ глина, замѣчательная по сходству съ рейнскимъ лёсомъ; подобно ему, она содержитъ безчисленное множество мергелистыхъ, внутри пустыхъ конкрецій, въ составъ которыхъ входятъ:

Углекислой извести	78,34%
Углекислой магнезии	слѣды
Окиси желѣза	2,05
Глины и песку	17,76
Воды.	1,73
	99,88

Кромѣ того, въ глинѣ находятся прѣсноводныя раковины, вполне сходныя съ живущими въ сосѣднихъ водахъ.

Подобную же глину съ мергелистыми конкреціями, лежащую, какъ и первая, на слояхъ пермской формаціи, я наблюдалъ къ югу отъ Камы, въ постѣ-третичныхъ отложеніяхъ рѣчки Малой Бахты, близъ д. Утяковой. Въ этомъ же мѣстѣ проходитъ почтовая дорога изъ с. Алексѣевска въ г. Чистополь.

По лѣвому берегу Камы надъ-луговой террасѣ соотвѣтствуютъ песчано-глинистыя образованія въ окрестности д. Мурзихи, не затопляемыя весенними разливами, и лѣсистая мѣстность къ западу отъ с. Болохчина и д. Городка, занимающая пространство въ верстѣ 12 въ длину и въ верстѣ 6 въ ширину, и поднимающаяся въ видѣ острова среди широкой заливной равнины Камы.

