

## Часть вторая.

### ТЕПЛОТА ГОРѢНІЯ И КОНСТИТУЦІЯ <sup>1)</sup>.

1.—Пользуясь точными опредѣленіями теплоты горѣнія органическихъ соединений, нѣкоторые ученые пытались вычислить данныя, позволяющія выразить въ калоріяхъ теплоту, соотвѣтствующую связи между различными атомами, входящими въ составъ молекулы, и на основаніи этихъ данныхъ опредѣлить самое строеніе органическихъ соединений. Уже въ 1869 г. L. Hermann <sup>2)</sup>, профессоръ фізіологіи въ Цюрихскомъ университетѣ, сдѣлалъ первую попытку въ этомъ направленіи. Онъ основывалъ свои выводы на существовавшемъ въ то время довольно ограниченномъ опытномъ матеріалѣ, почти исключительно на работахъ Фавра и Зильбермана, и потому, конечно, не могъ, придти ни къ какимъ положительнымъ результатамъ. Такъ какъ характеръ его разсужденій представляетъ много оригинальнаго, и въ этомъ отношеніи работа его является предшественницею болѣе извѣстныхъ работъ Томсена, то считаю не лишнимъ довольно подробно остановиться на ней.

L. Hermann основываетъ свои разсмотрѣнія на слѣдующихъ положеніяхъ: 1) онъ принимаетъ вмѣстѣ съ большинствомъ современныхъ химиковъ, что матерія состоитъ изъ молекулъ, а эти послѣднія изъ атомовъ. Далѣе онъ признаетъ, что въ каждой молекулѣ атомы связаны въ опредѣленномъ порядкѣ, такъ что

<sup>1)</sup> Въ послѣдующемъ изложеніи употребляются большія калоріи, такъ что 0·58, 96·96 и т. д. означаютъ 580 мал. кал. (cal), 96960 мал. кал. или 0,580 Cal, 96,960 Cal и т. д.

<sup>2)</sup> Vierteljahreschrift der Naturf. Ges. in Zürich, 1869, S. 36. Centr. Bl. 1869, № 34, 35.



двѣ молекулы одинаковаго химическаго состава могутъ отличаться другъ отъ друга вслѣдствіе различія въ связи атомовъ между собою (изомерныя соединенія). Сила, съ которою атомы, составляющіе молекулу, связаны между собою, можетъ быть выражена черезъ извѣстное количество работы или тепла, необходимаго для разрыва связи между атомами. Нерманн называетъ эту теплоту *Atomhaftwärme*, или *интрамолекулярной* теплотой сцѣпленія атомовъ въ молекулѣ. Но и молекулы связаны между собою определенной силою, которая измѣняется съ измѣненіемъ агрегатнаго состоянія матеріи. Эта сила также можетъ быть выражена извѣстнымъ количествомъ тепла, необходимымъ для отдѣленія молекулъ другъ отъ друга; Нерманн называетъ эту величину *интермолекулярной* теплотой сцѣпленія.

2) Принявъ эти обозначенія, мы, на основаніи извѣстнаго принципа механической теоріи тепла, получаемъ, что количество тепла  $v$ , которое развивается при какомъ-нибудь химическомъ процессѣ, равно суммѣ всѣхъ теплотъ сцѣпленія ( $\Sigma W_p$ ) химическихъ продуктовъ, имѣющихся послѣ процесса, безъ суммы всѣхъ теплотъ сцѣпленія химическихъ продуктовъ, имѣвшихся до реакціи ( $\Sigma W$ ); слѣд.,  $v = \Sigma W_p - \Sigma W$ . Если эта разность отрицательна, то во время реакціи поглощается тепло. Называя  $\Sigma W_{ap}$ ,  $\Sigma W_{aj}$  *интрамолекулярными* теплотами сцѣпленія, а  $\Sigma W_{mp}$ ,  $\Sigma W_{mj}$  *интермолекулярными* теплотами сцѣпленія, получаемъ:

$$\begin{aligned} v &= (\Sigma W_{ap} + \Sigma W_{mp}) - (\Sigma W_{aj} + \Sigma W_{mj}) = \\ &= (\Sigma W_{ap} - \Sigma W_{aj}) + (\Sigma W_{mp} - \Sigma W_{mj}). \end{aligned}$$

Первый членъ послѣдняго выраженія, т. е.  $\Sigma W_{ap} - \Sigma W_{aj}$ , означаетъ количество тепла, выдѣляющееся вслѣдствіе измѣненія положенія атомовъ въ молекулѣ; въ разсматриваемомъ случаѣ это—интрамолекулярная теплота горѣнія. Второй членъ означаетъ количество тепла, выдѣляющееся вслѣдствіе измѣненія напряженія силъ, дѣйствующихъ между молекулами.

3) Нерманн полагаетъ, что только для интрамолекулярныхъ теплотъ горѣнія  $W$  можно надѣяться найти нѣкоторыя правильности, потому для полученія послѣднихъ надобно выдѣлить



это количество  $W$  изъ теплоты горѣнія, данной опытомъ, именно изъ  $v$ . Производя это выдѣленіе, авторъ разбираетъ слѣдующіе случаи: а) если, какъ начальные, такъ и конечные, продукты реакціи газообразны и занимаютъ одинаковый объемъ, а также и температура одна и таже въ началѣ и концѣ опыта, что приблизительно имѣетъ мѣсто при калориметрическихъ опредѣленіяхъ, то  $\Sigma W_{mp} - \Sigma W_{mj} = 0$  и тогда  $W = v$ . б) Когда начальные продукты газообразны, но объемъ при одинаковой температурѣ и давленіи измѣняется, т. е. измѣняется число молекулъ, то выраженіе  $\Sigma W_{mp} - \Sigma W_{mj}$  можетъ быть  $>$  или  $< 0$ . Въ томъ случаѣ, когда теплоемкость начальныхъ и конечныхъ продуктовъ одна и таже, называя объемъ газа при  $0^\circ$  для начальной системы тѣлъ черезъ  $X$ , а для конечной черезъ  $X'$ , будемъ имѣть такое выраженіе при давленіи 760 mm. и температурѣ  $t$ :  $(X_1 - X) 0,02449. (1 + 0,003665t) \text{ Cal} = \Sigma W_{mj} - \Sigma W_{mp} \dots 1$ . Объемъ газа легко получается, какъ увидимъ далѣе, изъ уравненія горѣнія, въ которомъ каждая молекула представляетъ столько граммовъ, сколько молекулярный вѣсъ имѣетъ единицъ, и при  $0^\circ$  занимаетъ 22.320 L (объемъ одной молекулы, или 2 гр. водорода). Если  $a$ —число молекулъ до сожженія,  $a_1$ —послѣ сожженія, то измѣненіе объема вслѣдствіе горѣнія будетъ равно:  $X_1 - X = (a_1 - a) 22.32$ , а дѣлая вычисленіе для 1 грамма вещества, котораго молекулярный вѣсъ  $= m$ , получимъ  $X_1 - X = \left( \frac{a_1 - a}{m} \right) 22.32$ . Вводя это выраженіе въ уравненіе 1), получаемъ:  $\Sigma W_{mj} - \Sigma W_{mp} = \frac{a_1 - a}{m}$ , и, полагая  $t = 15^\circ$ , будемъ имѣть:

$$\Sigma W_{mj} - \Sigma W_{mp} = \frac{a_1 - a}{m} \times 576,6.$$

Хотя это выраженіе имѣетъ мѣсто только для того случая, когда теплоемкости начальныхъ и конечныхъ тѣлъ равны, но его можно примѣнять и во всѣхъ остальныхъ случаяхъ, ибо происходящая при этомъ погрѣшность ничтожна въ сравненіи съ другими погрѣшностями опыта. с) Если начальные и конечные продукты будутъ жидкими или твердыми, то  $\Sigma W_{mj} - \Sigma W_{mp} = \frac{a_1 - a}{m} \times 576,6 + L_j -$



—  $L_p$ , гдѣ  $L_j$  означаетъ количество тепла, необходимаго для обращенія въ паръ негазиобразныхъ продуктовъ первоначальной системы тѣль, а  $L_p$  — количество тепла, которое выдѣляется при переходѣ конечныхъ продуктовъ реакціи изъ парообразнаго состоянія въ жидкое или твердое. d) Если теплоту горѣнія 1 гр. вещества мы выразимъ черезъ  $v$ , то интрамолекулярная теплота горѣнія ( $W$ ) будетъ выражаться такъ:  $W = v + \frac{a_1 - a}{m} \times 576,6 + L_j - L_p$ .

При помощи этой формулы авторомъ вычислены интрамолекулярныя теплоты горѣнія для веществъ, теплоты горѣнія которыхъ были опредѣлены Фавромъ и Зильберманомъ; за температуру принята  $15^\circ$  (какъ средняя температура опытовъ Ф. и З.). Величины  $L_j$ , не опредѣленные экспериментально, вычислены на основаніи эмпирическаго правила, что скрытыя теплоты испаренія пропорціональны (приблизительно) плотностямъ паровъ. Какъ основаніе для вычисленія, бралась скрытая теплота испаренія соединенія, близкаго по химическому характеру къ изслѣдуемому; скрытыя теплоты плавленія твердыхъ соединеній отброшены, какъ сравнительно ничтожныя по своей величинѣ.

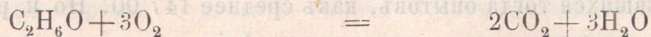
4) Кромѣ этого эмпирическаго способа опредѣленія интрамолекулярной теплоты горѣнія  $W$  можно вычислить и теоретическое значеніе ея, основываясь на слѣдующихъ соображеніяхъ: интрамолекулярная теплота (теплота связей) представляетъ сумму теплотъ связей каждой насыщенной пары эквивалентов<sup>1)</sup>, причемъ каждой такой парѣ соответствуетъ особая теплота сщѣпленія и при томъ постоянная во всѣхъ случаяхъ для каждой отдѣльной пары эквивалентовъ.

Вычислимъ, напр., интрамолекулярную теплоту горѣнія молекулы этилового спирта  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ . Называя черезъ  $ch$ ,  $ss$  и т. д. теплоты образованія различныхъ паръ эквивалентовъ, какъ  $C - H$

<sup>1)</sup> Во всѣхъ дальнѣйшихъ разсужденіяхъ Л. Негманн называетъ эквивалентомъ часть общепринятаго атомнаго вѣса, которая насыщается атомомъ водорода; такимъ образомъ, эквивалентомъ  $C$  будетъ  $\frac{1}{4} \cdot 12$ , т. е. 3, ибо 4 атома водорода насыщаютъ 1 атомъ  $C$ .



C — C и т. п., получимъ слѣдующее выраженіе для теплоты горѣнія этиловаго алкоголя:



интрамолекулярная теплота сѣйленія  
для первой части равенства: то же для второй части равенства:

$$5\text{ch} + \text{cc} + \text{co} + \text{ho} + 6\text{oo} \qquad 8\text{co} + 6\text{ho}.$$

Интрамолекулярную теплоту горѣнія W получимъ отсюда, какъ разность между вторымъ и первымъ выраженіемъ:

$$\begin{aligned} W &= (8\text{co} + 6\text{ho}) - (5\text{ch} + \text{cc} + \text{co} + \text{ho} + 6\text{oo}) = \\ &= 5(\text{co} + \text{ho} - \text{ch} - \text{oo}) + (2\text{co} - \text{cc} - \text{oo}). \end{aligned}$$

Называя  $\text{co} + \text{ho} - \text{ch} - \text{oo}$  черезъ u, а  $2\text{co} - \text{cc} - \text{oo}$  черезъ v, получимъ для интрамолекулярной теплоты горѣнія 46 гр. (т. е. молекулы) этиловаго алкоголя слѣдующее выраженіе:  $W = 5u + v$ . Очевидно, что u есть теплота горѣнія пары эквивалентовъ C—H, а v — теплота горѣнія пары C—C. Дѣйствительно, теплота горѣнія C—H будетъ равняться теплотѣ горѣнія эквивалентовъ C и H безъ теплоты соединенія ихъ между собою и теплоты соединенія эквивалентовъ кислорода, служившихъ для горѣнія OH; слѣдовательно, теплота горѣнія C—H равна  $\text{co} + \text{ho} - \text{ch} - \text{oo}$ . Подобнымъ же образомъ легко доказать, что v представляетъ теплоту горѣнія C—C. Примѣняя ту же терминологию и тотъ же способъ вычисленія можно опредѣлить интрамолекулярную теплоту горѣнія любого органическаго соединенія. Нетрудно также вычислить и общія формулы интрамолекулярныхъ теплотъ горѣнія для различныхъ рядовъ органическихъ соединеній, что и сдѣлалъ Негманн въ своей статьѣ. Такъ, напр., для ряда одноатомныхъ алкоголей  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$  общая формула будетъ такая:  $(2n+1)u + (n-1)v = W$ . Подставляя различныя значенія для n, мы получимъ теплоту горѣнія любого одноатомнаго предѣльнаго алкоголя.

Теплота горѣнія въ каждомъ гомологическомъ рядѣ измѣняется на  $2u + v$ , какъ въ этомъ можно убѣдиться изъ разсмотрѣнія общихъ формулъ.



5) Для  $2u + v$ , т. е. для разности между теплотами горѣнія двухъ рядомъ стоящихъ гомологовъ, Негманн принимаетъ на основаніи имѣвшихся тогда опытовъ, какъ среднее 147·00. Но  $u$  равно половинѣ разности между теплотами горѣнія молекулы этилового алкоголя ( $5u + v$ ) и молекулы уксусной кислоты ( $3u + v$ ); слѣдовательно, численная величина  $u$  этимъ самымъ опредѣляется; а зная  $u$ , не трудно опредѣлить численную величину и для  $v$ . Для  $u$  и  $v$  Негманн получилъ такимъ образомъ слѣдующія величины:  $u = 5·50$ ,  $v = 37·00$ .

6) Однако эти выводы, какъ находитъ и самъ авторъ, не могутъ считаться вполне точными, такъ какъ въ нѣсколькихъ, хотя и немногочисленныхъ случаяхъ, замѣчаются значительныя отклоненія теоретическихъ чиселъ отъ данныхъ опыта Фавра и Зильбермана.

7) Вслѣдствіе этихъ неправильностей авторъ заключаетъ, что теплота соединенія данныхъ 2 эквивалентовъ зависитъ не отъ одной только натуры послѣднихъ и кромѣ того не имѣетъ во всѣхъ случаяхъ одной и той же величины, какъ въ началѣ выводовъ имъ было допущено, но что на эту теплоту вліяютъ и постороннія причины. Для простоты Негманн предполагаетъ, что эта теплота зависитъ только отъ тѣхъ элементовъ (не группъ), которые насыщаютъ остающіяся сродства одного изъ элементовъ данной пары эквивалентовъ. Такимъ образомъ, теплота образованія этилового алкоголя  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  будетъ выражаться слѣдующимъ образомъ:  $3c_{\text{ch}_2}h + 2c_{\text{c}_2\text{h}_5}h + c_{\text{ss}} + c_{\text{ch}_2}o + h_o$ . Объяснимъ значеніе этого выраженія. Углеродъ группы  $\text{CH}_2\text{OH}$  будемъ называть черезъ  $C$ , а группы  $\text{CH}_3$  черезъ  $C_2$ . Принимая въ соображеніе строеніе этилового алкоголя, не трудно убѣдиться, что вліяніе на теплоты соединенія каждой пары  $\text{CH}$ , согласно допущенію Негманн'а, различно, смотря по тому, будемъ-ли имѣть дѣло съ группой  $\text{CH}_2\text{OH}$  или  $\text{CH}_3$ . Въ первомъ случаѣ теплота соединенія пары эквивалентовъ  $\text{ch}$  находится подъ вліяніемъ углерода группы  $\text{CH}_3$  и  $\text{H}$  и  $\text{O}$  группы  $\text{CH}_2\text{OH}$ ; тогда какъ во второмъ случаѣ вліяніе на теплоту образованія  $\text{ch}$  оказываютъ 2Н группы



$\text{CH}_3$  и  $\text{C}$  группы  $\text{CH}_2\text{OH}$ . Это авторъ и выражаетъ формулами  $c_{c_2h_6}h$  для перваго и  $c_{ch_2}h$  для втораго случая. Согласно этому, теплота горѣнія этиловаго спирта будетъ выражаться такимъ образомъ:  $8c_{o_3}o - c_{ch_2}o + 5ho - c_{ch_2}h - 2c_{c_2h}h - cc - 600$ . Полагая теперь, что  $c_{o_3}o + ho - c_{c_2h}h - oo = u$ , а  $2c_{o_3}o - cc - oo = v$ , причемъ  $u$  выражаетъ теплоту горѣнія  $ch$ , а  $v$  — теплоту горѣнія  $cc$  при новыхъ допущеніяхъ, получимъ слѣдующее выраженіе для интрамолекулярной теплоты горѣнія этиловаго алкоголя:  $5u + v + (c_{o_3}o - c_{ch_2}o) + 3(c_{c_2h}h - c_{ch_2}h)$  вмѣсто прежняго  $5u + v$ . Подобнымъ путемъ нетрудно вычислить интрамолекулярныя теплоты для другихъ соединений, а также и общія формулы для различныхъ рядовъ органической химіи. Приведемъ для примѣра общую формулу теплотъ горѣнія одноатомныхъ предѣльныхъ алкоголей:  $(2n+1)u + (n-1)v + (c_{o_3}o - c_{ch_2}o) + 3(c_{c_2h}h - c_{ch_2}h)$ .

Изъ этихъ формулъ нетрудно убѣдиться, что для каждаго ряда существуетъ постоянная величина <sup>1)</sup>, вліяніе которой на теплоту горѣнія 1 гр. вещества будетъ тѣмъ меньше, чѣмъ больше молекулярный вѣсъ даннаго соединения.

8) Затѣмъ авторъ дѣлаетъ предположеніе, состоящее въ томъ, что теплота образованія  $ch$  измѣняетъ свою величину на  $\beta$  подъ вліяніемъ каждаго атома  $H$ , связаннаго съ эквивалентомъ  $C$ , а величина  $so$  измѣняется на  $\alpha$  отъ каждаго эквивалента  $O$ , присоединяющагося къ  $C$ . Такимъ образомъ, авторъ получаетъ слѣдующія значенія для различныхъ постоянныхъ:

1)  $c_{o_3}o - c_{ch_2}o = +3\alpha$ ; 2)  $c_{c_2h}h - c_{ch_2}h = -\beta$ ; 3)  $c_{o_3}o - c_{ho_2}o = +\alpha$ .

Объяснимъ значеніе перваго равенства, такъ какъ значеніе остальныхъ будетъ понятно уже само собою. Первая часть этого равенства представляетъ разность теплотъ образованія эквивалентовъ  $so$ , причемъ въ одномъ случаѣ  $so$  находится подъ вліяніемъ  $3o$ , какъ наприм. въ  $\text{CO}_2$ , а въ другомъ подъ вліяніемъ  $ch_2$ , какъ напр. въ  $\text{CH}_2\text{OH}$ . Авторъ предполагаетъ, что теп-

<sup>1)</sup> Для алкоголей она равна  $(c_{o_3}o - c_{ch_2}o) + 3(c_{c_2h}h - c_{ch_2}h)$ .



лота образованія со увеличивается на  $\alpha$  отъ каждого эквивалента О, подѣ влияніемъ котораго находится группа СО, не измѣняясь отъ присутствія другихъ группъ, а такъ какъ въ данномъ случаѣ группа СО находится подѣ влияніемъ 3 эквивалентовъ О, то теплота образованія ея должна, по Герману, увеличиться на  $3\alpha$ . Вводя эти выраженія въ общія формулы, авторъ получаетъ болѣе простыя выраженія для теплотъ горѣнія каждаго ряда; напр. для спиртовъ  $C_n H_{2n+1} OH$  будетъ:  $(2n+1)u + (n-1)v + 3\alpha - 3\beta$ .

Для полученія величины  $\beta$  возьмемъ теплоту горѣнія метана  $CH_4$ , равную, на основаніи разсужденій, аналогическихъ предыдущимъ,  $4u - 8\beta = 4u + 4(c_{c_h}h - c_{h_h}h)$ . Такъ какъ эта теплота горѣнія извѣстна, а также извѣстна и величина  $u$ , то нетрудно вычислить и значеніе для  $\beta$ ; оно оказывается равнымъ 4.00;  $\alpha$  вычисляется подобнымъ же образомъ изъ теплоты горѣнія алкоголя  $C_2H_5OH$ , подставляя въ уравненіе для его теплоты горѣнія соответствующія величины, а также и только что вычисленное значеніе величины  $\beta$ . Нерманн находитъ такимъ образомъ  $\alpha = 3.50$ . Благодаря введенію этихъ поправокъ уклоненіе теоретическихъ чиселъ отъ экспериментальныхъ данныхъ въ значительной степени уменьшается.

9) Авторъ пытается также вычислить теплоты горѣнія и непредѣльныхъ соединений. Для этого можно сдѣлать два предположенія: 1) или принимать свободныя средства, 2) или же такъ наз. двойныя и т. п. связи. Теплоты горѣнія въ первомъ случаѣ будутъ больше на  $ss$ , чѣмъ во второмъ, т. е. на теплоту соединенія двухъ эквивалентовъ С и С.  $ss$  можно вычислить, пользуясь слѣдующими равенствами:

теплота горѣнія  $CO = 2c_{o_2}o - oo + 4\alpha = 67.004$  и  $v = 2c_{o_2}o - ss - oo = 3.70$ ; принимая въ соображеніе, что  $\alpha = 3.50$ , и рѣшая эти уравненія, получимъ  $ss = 16.00$ . Первое предположеніе вполне согласуется съ опытными данными Фавра и Зильбермана, что и заставляетъ автора склоняться на сторону гипотезы свободного средства. На основаніи подобныхъ же разсужденій авторъ



приходить къ заключенію, что въ бензолѣ имѣется 6 свободныхъ единицъ сродства или же двойныя связи тождественны съ простыми связями, если принимать формулу Кекуле.

Какъ мы видѣли выше, авторъ даетъ абсолютную величину теплоты образованія  $ss$ , или — иначе — значеніе простой связи. Что касается до опредѣленія другихъ подобныхъ же абсолютныхъ величинъ, какъ напр.,  $ho$ ,  $hcl$ ,  $ch$ , то Германъ полагаетъ, что имѣвшійся въ его распоряженіи опытный матеріалъ еще недостаточно полонъ, чтобы можно было сдѣлать соотвѣтствующія сопоставленія и вычислить искомыя величины.

Останавливаясь на теоретической сторонѣ работы Нерманн'а, укажемъ на значеніе, а также и на главные недостатки его теоріи. Неоспоримое достоинство статьи Нерманн'а состоитъ въ томъ, что авторъ ея вполне точно опредѣлилъ, изъ какихъ элементовъ составляется теплота горѣнія, органическаго соединенія опредѣленнаго химическаго строенія; однимъ словомъ, онъ первый далъ полное уравненіе теплоты горѣнія, принимая во вниманіе не только составъ, но и строеніе вещества. До него Бертелло въ своей классической работѣ 1865 г. хотя и далъ уравненіе теплоты горѣнія, но не ввелъ въ него термическаго значенія сѣвленія между атомами, не разсматривалъ молекулы относительно ихъ строенія. Результатомъ воззрѣнія Нерманн'а на теплоты горѣнія явилась попытка выразить въ тепловыхъ единицахъ и составные элементы теплоты горѣнія, а именно теплоты, соотвѣтствующія сѣвленію между отдѣльными атомами, — попытка, впрочемъ, менѣе удачная. Мы видѣли, что авторъ по мѣрѣ развитія своей теоріи долженъ былъ все болѣе и болѣе усложнять свои предположенія относительно вліянія на теплоту образованія данной группы элементовъ другихъ составныхъ частей молекулы. Отвергнувъ первоначальное свое простѣйшее предположеніе, именно — полное постоянство теплоты сѣвленія между атомами, и признавъ зависимость этихъ послѣднихъ отъ составныхъ частей молекулы, онъ ограничилъ это вліяніе только сферой дѣйствія одного атома, — предпо-



ложение, полную несостоятельность котораго не трудно доказать, такъ какъ теперь уже стало неоспоримымъ фактомъ, что характеръ всякаго химическаго индивидуума, а слѣдовательно и отдѣльныхъ составныхъ частей, обусловливается вообще всѣми составными элементами молекулы; только одни элементы (а также и группы) оказываютъ болѣе сильное, другіе менѣе сильное вліяніе, и это вліяніе простирается не только на элементы, находящіеся въ тѣсной связи съ вышеназваннымъ элементомъ или группой, но и на такіе, которые значительно удалены отъ него. Достаточно вспомнить, что вся ароматическая химія представляетъ почти сплошной примѣръ этого взаимнаго вліянія атомовъ въ частицѣ. Далѣе, для полученія большаго совпаденія вычисленныхъ результатовъ съ данными опыта Нерманн дѣлаетъ дополнительное предположеніе, что термическое значеніе  $C=O$  измѣняется на величину  $\alpha$  отъ вліянія каждаго эквивалента  $O$ , соединеннаго съ  $C$ , что точно также термическое значеніе  $CN$  измѣняется на величину  $\beta$  подъ вліяніемъ каждаго атома  $N$ , связаннаго съ  $C$ . Предположеніе это чисто искусственно, и тотъ фактъ, что изъ данныхъ опыта Нерманн выводитъ численное значеніе для  $\alpha$  и  $\beta$ , нисколько не говоритъ въ пользу его, ибо, принявъ инныя опытные числа (а мы знаемъ, что опыты Фавра и Зильбермана часто нуждаются въ повѣркѣ), мы получили бы для  $\alpha$  и  $\beta$  другія величины, которыя могли бы быть положительными или отрицательными, или даже равны нулю. Составивъ таблицу на основаніи своего первоначальнаго предположенія, основываясь только на выводахъ величинъ  $u$  и  $v$ , Нерманн во многихъ случаяхъ получилъ числа, близкія къ даннымъ опытовъ, не нуждающіяся, слѣдовательно, вовсе или мало нуждающіяся въ исправленіи, что показываетъ во всякомъ случаѣ, что величины  $\alpha$  и  $\beta$  непостоянны. Иначе былъ бы поставленъ вопросъ, если бы Нерманн могъ на основаніи какихъ-нибудь другихъ фактовъ дѣйствительно утверждать, что термическое значеніе для  $CO$  и  $CN$  измѣняется въ указанномъ направленіи. Очевидно, что система, построенная на столь шаткихъ основаніяхъ, недостаточна для того, чтобы при помощи ея можно было дѣлать какіе-нибудь выводы относительно строе-



нія молекулы. Очевидно, что, принимая инныя значенія для  $\alpha$ ,  $\nu$ ,  $\alpha$  и  $\beta$ , онъ пришелъ бы къ инымъ заключеніямъ, напр., относительно строенія бензола.

2.—Вслѣдъ за работами Германа начали появляться изслѣдованія Томсена въ томъ же направленіи. Изслѣдованія эти, основанныя на его опытахъ и напечатанныя первоначально въ *Journal für pract. Chem.* [2], **23**, 157 и въ *Ber. der Deut. Chem. Ges.* **13**, 1321, онъ помѣстилъ въ вполнѣ обработанной формѣ въ четвертомъ томѣ его термохимическихъ изысканій вслѣдъ за описаніемъ опытовъ опредѣленія теплотъ горѣнія изслѣдованныхъ имъ въ этомъ направленіи органическихъ соединений. Мы вкратцѣ передадимъ сущность этихъ изысканій.

Однимъ изъ основныхъ своихъ положеній Томсенъ считаетъ равенство въ термическомъ отношеніи 4 единицъ сродства углерода. Онъ основывается на данныхъ таблицы 11-й, помѣщенной въ 4-мъ томѣ *Thermoch. Untersuch.* на стр. 242-й. Таблица эта, составленная изъ опытныхъ данныхъ Томсена, показываетъ, что во всѣхъ приведенныхъ имъ случаяхъ теплоты горѣнія двухъ гомологовъ постоянно разнятся на одно и тоже число, приблизительно равное 157·87. Разсматривая въ этомъ отношеніи гомологи, происходящіе вслѣдствіе замѣщенія въ метанѣ 1-го, 2-го, 3-го и 4-го атомовъ Н группой  $\text{CH}_3$ , мы видимъ, что теплоты горѣнія происшедшихъ такимъ образомъ углеводородовъ постоянно разнятся на одно и тоже число, что не могло бы имѣть мѣста, если бы сродства 4 замѣщаемыхъ водородовъ не были бы равны между собою. Къ тому же заключенію приводитъ Томсена и разсмотрѣніе теплотъ горѣнія галогидныхъ соединений, напр., хлорзамѣщенныхъ углеводородовъ. Сравнивая, напр., хлористый аллил  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$  и охлоренный пропиленъ, находимъ, что теплота горѣнія первого равна 442·50, а второго 441·19; слѣдовательно теплоты горѣнія можно считать тождественными, хотя хлоръ замѣщаетъ въ этихъ двухъ соединеніяхъ различные атомы водорода, и физическія, а



также и химическія свойства разсматриваемыхъ соединенийъ различны. Тоже самое мы видимъ при сравненіи хлористаго этилена  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$  и хлористаго этилидена  $\text{CH}_3-\text{CHCl}_2$ ; теплота горѣнія перваго равна 272·005 а втораго 272·05. На основаніи этихъ и подобныхъ фактовъ Томсенъ приходитъ къ заключенію, что 4 сродства углерода имѣютъ одинаковое термическое значеніе.

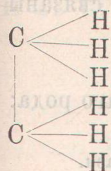
1) Томсенъ начинаетъ съ опредѣленія того вліянія, которое производитъ на теплоту горѣнія насыщенныхъ углеводовъ присоединеніе къ нимъ одного атома углерода. Въ слѣдующей таблицѣ помѣщаются теплоты горѣнія параффиновъ и происшедшихъ изъ нихъ чрезъ присоединеніе 1 атома С олефиновъ:

Соединенія	Молек. форм.	Теплот. гор. при 18° (газ.)	Разн.
метанъ	$\text{CH}_4$	211·93	121·42
этиленъ	$\text{C}_2\text{H}_4$	333·35	
этанъ	$\text{C}_2\text{H}_6$	370·44	122·30
пропиленъ	$\text{C}_3\text{H}_6$	492·72	
пропанъ	$\text{C}_3\text{H}_8$	529·21	121·41
бутиленъ	$\text{C}_4\text{H}_8$	650·62	

Изъ этой таблицы видно, что вслѣдствіе присоединенія одного атома С теплота горѣнія происшедшаго соединенія увеличивается сравнительно съ первоначальнымъ тѣломъ приблизительно на 121·40. Эти 121400 калорій представляютъ разность между противоположными термхимическими дѣйствіями, а именно: при горѣніи молекулы съ присоединеннымъ атомомъ С послѣдній выдѣляетъ нѣкоторое количество тепла, соединаясь съ О и образуя  $\text{CO}_2$ ; съ другой стороны затрачивается нѣкоторое количество тепла для отдѣленія этого атома углерода отъ молекулы, а потому найденное число, 121·40, и представляетъ именно эту разность между названными химическими дѣйствіями. Кромѣ того мы знаемъ, что при полномъ горѣніи 12 частей по вѣсу аморфнаго С выдѣляется 96·96, т. е. меньше, нежели при горѣніи атома С, входящаго въ составъ, напр., этилена. Различіе, очевидно, проис-



ходить отъ того, что на отдѣленіе атома С отъ аморфнаго углерода тратится большее количество тепла, нежели при отдѣленіи того же атома С отъ молекулы этилена. На основаніи своихъ опытовъ Томсень утверждаетъ, что увеличеніе теплоты горѣнія приблизительно на 121·00 есть явленіе общее, встрѣчающееся при присоединеніи атома С къ насыщеннымъ соединеніямъ во всѣхъ химическихъ рядахъ. Разсмотримъ, что происходитъ въ молекулахъ съ простыми связями, когда къ ней присоединяется атомъ С, что происходитъ, напр., въ этомъ случаѣ съ этаномъ



Присоединенный атомъ С вноситъ въ эту молекулу

двойную связь съ однимъ изъ атомовъ углерода, такъ какъ полу-



чается пропиленъ такого строенія  $\begin{array}{c} \text{CH} \\ || \\ \text{CH}_3 \end{array}$ , причемъ число про-

стыхъ связей въ молекулахъ не измѣняется. При горѣнии пропилена эта двойная связь разрывается вслѣдствіе соединенія съ кислородомъ атомовъ углерода, ее образующихъ; прочія теплотныя явленія остаются тѣже, что и при горѣнии этана. Мы видѣли, что разность между теплотами горѣнія пропилена и этана равна 121·40; что число это должно представлять теплоту горѣнія атома С въ газообразномъ состояніи (ибо атомъ этотъ входитъ въ составъ газообразнаго пропилена) безъ теплоты, потраченной на отдѣленіе этого атома С отъ молекулы пропилена, что, какъ мы видѣли, соотвѣтствуетъ разрыву двойной связи между атомами С. Называя количество тепла, которое на это расходуется черезъ  $v_2$ , получаемъ уравненіе:  $121\cdot40 = \text{тепл. гор. газ. ат. C} - v_2$ . Томсень называетъ для краткости теплоту горѣнія газообразныхъ соединеній черезъ  $f$ ; слѣдовательно,  $121\cdot40 = f\text{C} - v_2$ , или 1)  $f\text{C} = 121\cdot40 + v_2$ .



2) Для опредѣленія вліянія присоединенія атомовъ Н на теплоты горѣнія Томсенъ начинаетъ съ сравненія теплотъ горѣнія олефиновъ и параффиновъ и другихъ группъ тѣлъ. Такъ, напр., онъ сравниваетъ теплоту горѣнія этилена и этана и находитъ между ними разность, равную 37.09, тогда какъ разность между теплотами горѣнія альдегида и *этильнаго алкоголя* равняется 58.63. Но въ послѣднемъ случаѣ присоединенные атомы водорода связаны съ молекулою иначе, нежели въ первомъ, а именно—тогда какъ въ первомъ случаѣ эти атомы связаны исключительно съ углеродомъ, во второмъ случаѣ они связаны отчасти и съ кислородомъ.

Слѣдующая таблица содержитъ рядъ примѣровъ перваго рода:

Соединенія.	Молек. форм.	Тепл. гор. для газ. при 18°	Разн.
Этиленъ	$C_2H_4$	333.35	37.09
Этанъ	$C_2H_6$	370.44	
Пропиленъ	$C_3H_6$	492.74	36.47
Пропанъ	$C_3H_8$	529.21	
Бутиленъ	$C_4H_8$	650.62	36.57
Бутанъ	$C_4H_{10}$	687.19	
Амиленъ	$C_5H_{10}$	807.63	39.48
Пентанъ	$C_5H_{12}$	847.11	
Хлористый виниль	$C_2H_3Cl$	286.16	35.77
Хлор. этиль	$C_2H_5Cl$	321.93	
Охлор. пропиленъ	$C_3H_5Cl$	441.19	39.01
Хлор. пропиль	$C_3H_7Cl$	480.20	
Хлор. аллиль	$C_3H_5Cl$	442.50	37.70
Хлор. пропиль	$C_3H_7Cl$	480.20	
Бромист. аллиль	$C_3H_5Br$	462.12	37.17
„ пропиль	$C_3H_7Br$	499.29	



Соедин.      Молек. форм.      Тепл. гор. для газ.      Разн.

при 18°.

Окись этилена . . . . .	$\text{CH}_2\text{O CH}_2^1)$	312·55	} 36·81.
Метильн. эфиръ . . . . .	$\text{CH}_3\text{O CH}_3$	349·36	

Мы видимъ изъ этой таблицы, что вслѣдствіе присоединенія 2Н къ С теплота горѣнія увеличивается въ среднемъ на 37·34. Сравнимъ теплоты горѣнія этилена и этана. Назовемъ черезъ  $v_1$  теплоту, соотвѣтствующую простой связи между атомами углерода, и черезъ  $r$  теплоту, соотвѣтствующую присоединенію атома Н къ С; получимъ:

$$f\text{C}_2\text{H}_4 = 2f\text{C} + 2f\text{H}_2 - v_2 - 4r;$$

$$f\text{C}_2\text{H}_6 = 2f\text{C} + 3f\text{H}_2 - v_1 - 6r \text{ или}$$

$$2) f\text{C}_2\text{H}_6 - f\text{C}_2\text{H}_4 = f\text{H}_2 - v_1 + v_2 - 2r = 373·40.$$

Но мы уже знаемъ, что теплота горѣнія отъ присоединенія одного атома углерода увеличивается на  $121·09 = f\text{C} - v_2$ , а отъ присоединенія атома С и 2Н, что соотвѣтствуетъ переходу отъ одного гомолога къ другому высшему, теплота горѣнія должна увеличиться на  $f\text{H}_2 - v_1 + v_2 - 2r + f\text{C} - v_2 = f\text{H}_2 + f\text{C} - 2r - v_1$ . Выраженіе это, соотвѣтствующее разности теплотъ горѣнія двухъ гомологовъ, Томсенъ принимаетъ, на основаніи своихъ опытныхъ данныхъ, постоянно равнымъ 158·0 во всѣхъ рядахъ органическихъ соединений; слѣдовательно:

$$3) f\text{H}_2 + f\text{C} - 2r - v = 158·0.$$

Число это почти совпадаетъ съ тѣмъ, которое выведено Томсеномъ при разсмотрѣніи вліянія присоединенія отдѣльно

атома С      121·09

и 2Н      37·34

$\text{C} + \text{H}_2$       158·43

До сихъ поръ выводы Томсена построены на фактическомъ основаніи, принимая, какъ онъ дѣлаетъ, что разность теплотъ

<sup>1)</sup> Авторъ даетъ приведенную формулу окиси этилена на основаніи теплотъ горѣнія.



горѣнія гомологовъ постоянна во всѣхъ рядахъ органическихъ соединений и, разумѣется, принимая за основаніе теорію строенія. Но онъ оставляетъ этотъ строгій методъ разсужденій, дѣлая попытку опредѣлить численное значеніе  $fC$ , т. е. теплоту горѣнія газообразнаго углерода. Для этого онъ прибѣгаетъ къ слѣдующему приему: мы видѣли изъ предыдущаго, что вслѣдствіе присоединенія одного атома  $C$  къ насыщенному соединенію послѣднее обращается въ соединеніе ненасыщенное, т. е. съ двойною связью между атомами углерода, причемъ теплота горѣнія полученнаго соединенія увеличивается на  $121.09$ , и что—дальше—теплота эта равняется теплотѣ горѣнія изолированнаго газообразнаго атома углерода, уменьшенной на теплоту, соотвѣтствующую термическому значенію двойной связи, т. е.  $fC - \gamma_2 = 121.09$  Томсенъ разсматриваетъ молекулу  $CO_2$ , какъ насыщенную молекулу. Еслибы эта молекула была въ состояніи присоединить атомъ углерода, то произошло бы по предыдущему соединеніе  $OC=CO$ , и теплота горѣнія этой новой молекулы была бы на  $121.09$  болѣе той, изъ которой она произошла, т. е. болѣе теплоты горѣнія молекулы  $CO_2$ . Но въ дѣйствительности отъ присоединенія 1 ат. углерода молекула  $CO_2$  распадается на 2 молекулы  $CO$  съ уничтоженіемъ двойной связи и съ увеличеніемъ объема въ два раза; на это расширеніе, по Томсену, затрачивается  $0.58$  (Therm. Unters., T. II, S. 101).

Мы имѣли  $f(OC=CO) - fCO_2 = 121.09$ , или, такъ какъ теплота горѣнія  $CO_2 = 0$ ,  $f(OC=CO) = 121.09$ . Но такъ какъ молекула  $OC=CO$  распадается на 2 мол.  $CO$ , причемъ двойная связь исчезаетъ, то  $2f(CO)$  должны быть болѣе  $121.09$  на количество тепла, соотвѣтствующее двойной связи, ибо при сгораніи 2 мол.  $CO$  не расходуется тепла на разрывъ двойной связи, тогда какъ въ первоначальное равенство  $f(OC=CO) = 121.09$  входило тепло для разрыва этой связи; слѣдовательно,  $2fCO = 121.09 + \gamma_2$ . Дальше, какъ мы уже замѣтили, при распаденіи гипотетической молекулы  $OC=CO$  на двѣ молекулы окиси углерода объемъ, занимаемый газами, увеличивается, на что затрачивается, какъ мы уже указали,  $0.58$ . Итакъ, окончательно,  $2fCO = 121.09 +$



$+v_2 = 0.58$ . Мы знаемъ изъ опыта, что теплота горѣнія 2 мол.  $\text{CO} = 135.92$ ; слѣдовательно, получаемъ:  $2f\text{CO} = 135.92 = 121.09 + +v_2 - 0.58$ , откуда  $v_2 = 135.92 - 121.09 + 0.58 = 14.25$  .... 4) Раньше мы имѣли 1)  $f\text{C} = 121.09 + v_2$ ; подставляя вмѣсто  $v_2$  его численную величину, получимъ  $f\text{C} = 121.09 + 14.25 = 135.34$ . Такимъ образомъ Томсенъ получаетъ численное значеніе двухъ основныхъ величинъ, входящихъ въ изученіе теплотъ горѣнія, а именно: теплоту горѣнія газообразнаго атома углерода,  $f\text{C}$ , и теплоту, соотвѣтствующую двойной связи,  $v_2$ . Имѣя эти данныя, ему не трудно получить всѣ остальные. Онъ опредѣляетъ теплоту, необходимую для отдѣленія атома газообразнаго  $\text{C}$  отъ молекулы аморфнаго углерода. На основаніи его опытовъ теплота горѣнія 12 частей по вѣсу аморфнаго углерода равняется 96960 к.; теплота же горѣнія тѣхъ же 12 частей по вѣсу газообразнаго углерода равна, какъ мы видѣли, 135.34. Разность между этими числами соотвѣтствуетъ количеству тепла, которое расходуется для отдѣленія атомовъ углерода отъ молекулы аморфнаго углерода и перевода его въ газообразное состояніе; количество это, обозначаемое имъ черезъ  $d$ , равно  $135.34 - 96.96 = 38.38$ . Тоже количество тепла должно быть выдѣлено при соединеніи атомовъ газообразнаго углерода въ молекулу аморфнаго углерода. Если послѣдняя состоитъ изъ  $n$  атомовъ, то при этомъ должно выдѣлиться  $nd$  кал.  $= n \cdot 38.38$ . Мы знаемъ изъ опыта, что теплоты горѣнія различныхъ видовъ углерода, алмаза и аморфнаго угля, различны; изъ приведеннаго выше разсужденія Томсена мы видимъ, что на отдѣленіе отъ алмаза отдѣльныхъ атомовъ газообразнаго углерода должно затрачиваться большее количество тепла, чѣмъ при отдѣленіи ихъ отъ аморфнаго углерода, и что поэтому превращеніе аморфнаго углерода въ алмазъ должно сопровождаться выдѣленіемъ тепла. Явленіе это не представляетъ ничего исключительнаго; напротивъ, мы знаемъ, что переходъ, напр., сѣры, селена и фосфора изъ одного аллотропическаго состоянія въ другое, сопровождающійся увеличеніемъ удѣльнаго вѣса и уменьшеніемъ теплоемкости, сопровождается также выдѣленіемъ тепла. Опредѣливъ такимъ образомъ теплоту отдѣленія



газообразнаго атома углерода отъ молекулы аморфнаго углерода, Томсенъ имѣетъ возможность дать новое выраженіе для теплотъ образованія органическихъ соединеній.

Теплота образованія соединеній изъ элементовъ равна, какъ извѣстно, теплотѣ горѣнія элементовъ, образующаго это соединеніе, безъ теплоты горѣнія самаго соединенія.

Она вычисляется для *извѣстнаго* агрегаціоннаго состоянія, для котораго дана теплота горѣнія. Всѣ данныя Томсена вычислены для газообразнаго состоянія при  $18^{\circ}$ . Теплота образованія негазообразныхъ тѣлъ, т. е. жидкихъ или твердыхъ, выводится изъ теплотъ горѣнія ихъ пара при помощи вычисленія, приведеннаго на 37 стр. 4-го т. *Thermoch. Unters.* Поэтому цѣлесообразно переводить теплоты горѣнія составныхъ элементовъ на тоже газообразное состояніе, ибо такимъ образомъ избѣгается вліяніе физическаго состоянія элементовъ на теплоту образованія. Такъ, напримѣръ, мы получаемъ различныя теплоты образованія, если будемъ ихъ вычислять, принимая за теплоту горѣнія углерода теплоту горѣнія алмаза, графита или аморфнаго углерода. Томсенъ вычисляетъ теплоты образованія всѣхъ изслѣдованныхъ имъ соединеній, исходя изъ аморфнаго углерода. Если, напр., теплота образованія метана принимается равной  $27\cdot17$ , то это означаетъ количество тепла, выдѣленнаго при образованіи молекулы  $\text{CH}_4$  изъ аморфнаго углерода и 2 молек. водорода, происходящее при  $18^{\circ}$  безъ измѣненія объемовъ составныхъ частей. Но въ данномъ примѣрѣ происходитъ сокращеніе объемовъ 2 молекулъ водорода въ одну молекулу образованнаго метана, а потому теплота образованія метана, полученная чрезъ вычитаніе теплоты его горѣнія изъ теплоты горѣнія его составныхъ частей, должна быть уменьшена на  $0\cdot58$ . Опредѣливъ теплоту горѣнія *изолированнаго* атома углерода, цѣлесообразно вычислить теплоту образованія тѣлъ изъ изолированнаго атома углерода. Это производится такимъ образомъ, что къ теплотамъ образованія, вычисленнымъ обыкновеннымъ способомъ, прибавляется  $38\cdot38$  на каждый атомъ углерода, входящаго въ молекулу, т. е. количество тепла, необходимое для того, чтобы отдѣлить газообразный



атомъ углерода отъ аморфнаго углерода. Теплота образованія метана получается равной 59·55, и это количество тепла выдѣляется при соединеніи изолированнаго газообразнаго атома углерода съ двумя молекулами водорода. Такимъ же образомъ получается теплота образованія этилена, содержащаго 2 атома С, прибавляя  $2 \times 38\cdot38$  къ полученной обыкновеннымъ способомъ теплотѣ образованія этилена равной — 3·29. Теплота образованія этилена, такимъ образомъ вычисленная, равна 73·47. Теплоты образованія метана и этилена, такимъ образомъ опредѣленные, могутъ быть непосредственно сравниваемы между собою; оба содержатъ 4 атома водорода, но въ этиленѣ два атома углерода связаны двойной связью; теплоты образованія этихъ двухъ тѣлъ должны поэтому разниться на теплотное значеніе этой двойной связи, равной, какъ мы видѣли выше, 14·25. Но  $73\cdot47 - 14\cdot25 = 59\cdot22$ ; число это равно теплотѣ присоединенія 2 молек. водорода къ двумъ атомамъ углерода, тогда какъ при образованіи метана, т. е. при соединеніи  $2\text{H}^2$  съ газообразнымъ атомомъ углерода выдѣляется, какъ мы видѣли, 59·55. Числа эти должно считать тождественными, и надобно признать, что отъ присоединенія атомовъ водорода выдѣляется одинаковое количество тепла, присоединяются ли они къ одному и тому же углероду, или къ отдѣльнымъ атомамъ его. Томсенъ обозначаетъ черезъ С теплоту образованія соединений, вычисленную на старомъ основаніи, и черезъ с—на новомъ; теплоты образованія всегда приводятся къ одинаковому объему составныхъ частей и самаго соединенія. Мы узнали такимъ образомъ значеніе 2r, т. е. теплоту соединенія молекулы водорода съ атомомъ углерода, и нашли его равнымъ въ одномъ случаѣ 29·61 (изъ  $\text{CH}_4$ ) и 29·775 (изъ  $\text{C}_2\text{H}_4$ ). Для полученія простой связи между 2 ат. С нужно сравнить теплоты образованія метана и этана:

$$(\text{C}, \text{H}_4) = 59\cdot55 = 4r$$

$$(\text{C}_2, \text{H}_6) = 104\cdot16^1) = 6r + v_1.$$

<sup>1)</sup> Теплота образованія  $\text{C}_2\text{H}_6$  выведена Томсеномъ на основаніи вышеприведенныхъ соображеній.



Изъ этихъ уравненій, рѣшая ихъ, получаемъ для  $v_1$  значеніе 14·835. Тоже значеніе для  $v_1$  Томсенъ выводитъ изъ сравненія теплоты образованія бензола и этана, содержащихъ одинаковое число атомовъ водорода и различное число атомовъ С, причемъ авторъ принимаетъ въ бензолѣ 9 простыхъ связей между атомами углерода:

$$(C^6, H^6) = 216\cdot74 = 6r + 9v_1$$

$$(C^2, H^6) = 104\cdot16 = 6r + v_1.$$

Отсюда находимъ  $v_1 = 14\cdot073$ , а  $2r = 30\cdot029$ , между тѣмъ какъ изъ сравненія метана и этана мы получили  $v_1 = 14\cdot835$ , а  $2r = 29\cdot775$ . Довольно значительное различіе между величинами  $v_1$ , вычисленными различными способами, Томсенъ объясняетъ погрѣшностями опыта. Для полученія большей точности Томсенъ вычислилъ значеніе  $v_1$  и  $2r$  изъ таблицы, помѣщенной на страницѣ 268-й 4 тома *Therm. Unters.*,—именно изъ теплотъ образованія 5 парафиновъ и бензола. Онъ принимаетъ такимъ образомъ  $2r = 30\cdot130$ , а  $v_1 = 14\cdot560$ . Термическое значеніе двойной связи, вычисленное Томсеномъ какъ среднее изъ 14 опредѣленій, найдено равнымъ 14·25, т. е. столь близкимъ къ теплотѣ образованія простой связи, что Томсенъ считаетъ ихъ тождественными. Для опредѣленія значенія тройной связи между атомами углерода, которую Томсенъ обозначаетъ черезъ  $v_3$ , авторъ сравниваетъ теплоты образованія ацетилена, аллилена и дипропаргила. Теплота образованія ацетилена  $C\equiv C$  равна  $2r + v_3 = 28\cdot99$ , откуда, вставляя значеніе  $2r$ , получаемъ  $v_3 = -1\cdot14$ . Разсматривая такимъ же точно образомъ теплоту образованія аллилена  $C\equiv C-CH_2$ , равную  $4r + v_1 + v_3 = 74\cdot61$ , и подставляя значеніе для  $r$  и  $v_1$ , получаемъ  $v_3 = +0\cdot29$ . Подобнымъ же образомъ исходя изъ дипропаргина  $C\equiv C-CH_2-CH_2-C\equiv C$ , находимъ  $v_3 = +0\cdot261$ .

Среднее изъ этихъ трехъ значеній равно—81 к. и такъ незначительно, что имъ можно пренебрегать и вывести заключеніе, что такъ называемая тройная связь между атомами углерода равна 0 и образуется, слѣдовательно, безъ выдѣленія тепла.



Изъ приведенныхъ разсужденій Томсенъ выводитъ слѣдующее заключеніе, противорѣчащее даннымъ теоріи строенія. Онъ выводитъ, какъ мы видѣли, изъ термохимическихъ изслѣдованій и принятыхъ имъ гипотезъ, что теплоты, соотвѣтствующія простой и двойной связи, равны между собою, а что соединеніе двухъ атомовъ углерода съ образованіемъ между ними такъ называемой тройной связи происходитъ безъ выдѣленія тепла. Итакъ, перечислимъ добытые Томсеномъ результаты; онъ нашелъ:  $fc=135.34$ ;  $d=38.34$ ;  $2r=30.13$ ;  $v_1=14.56$ ;  $v_2=v_1$ ;  $v_3=0$ .

Изложивъ основныя положенія теоріи Томсена, укажемъ на нѣсколько случаевъ ея примѣненія къ опредѣленію строенія химическихъ соединеній. Остановимся прежде всего на тѣхъ выводахъ, которые были сдѣланы Томсеномъ по отношенію къ строенію бензола,—вопросу, еще не рѣшенному окончательно и до настоящаго времени.

Начнемъ для ясности съ вывода общей формулы теплотъ горѣнія углеводородовъ, данной Томсеномъ. Теплота образованія соединенія  $C_aH_{2b}$  изъ изолированныхъ атомовъ углерода на основаніи предыдущихъ разсужденій выражается такой формулою:

$$(C_aH_{2b}) = 2b.r + \sum V^1) = b.30000 + n^2) \times 14200 \text{ к.}$$

Если бы мы захотѣли перевести теплоту образованія даннаго соединенія изъ изолированныхъ атомовъ углерода на теплоту образованія его изъ аморфнаго углерода, то для этой цѣли, какъ было уже сказано, мы должны были бы изъ теплоты образованія, выраженной вышеприведеннымъ равенствомъ, вычесть 38380 к. для каждаго атома углерода, входящаго въ молекулу  $C_aH_{2b}$ , такъ какъ это число означаетъ ту теплоту, которую нужно затратить для отдѣленія атома углерода отъ молекулы аморфнаго угля. Такимъ образомъ, для теплоты образованія соединенія  $C_aH_{2b}$  изъ

<sup>1)</sup>  $\sum V$  представляетъ термическое значеніе всѣхъ связей между атомами углерода, находящихся въ молекулѣ  $C_aH_{2b}$ .

<sup>2)</sup>  $n$ —число простыхъ и двойныхъ связей, которыя, по Томсену, равны между собою.



аморфнаго углерода при постоянномъ объемѣ получится такое выраженіе:  $C_a H_{2b} = b \cdot 30 \cdot 00 + n \cdot 14 \cdot 20 - a \cdot 38 \cdot 38$ .

Для того чтобы перейти къ теплотѣ образованія при постоянномъ давленіи, нужно ко второй части предыдущаго равенства прибавить количество тепла, которое выдѣляется при сокращеніи объема первоначальной системы тѣлъ во время реакціи образованія даннаго соединенія. Объемъ первоначальной системы тѣлъ, принимая объемъ молекулы водорода за единицу, равенъ  $b$ , такъ какъ объемомъ твердаго углерода можно пренебречь. При соединеніи  $C_a$  и  $H_{2b}$  получается молекула  $C_a H_{2b}$ ; слѣдовательно, объемъ дѣлается равнымъ 1. Поэтому, сокращеніе объема во время реакціи равно  $b-1$ , чему соотвѣтствуетъ выдѣленіе  $(b-1) 580$  к. Отсюда для теплоты образованія молекулы  $C_a H_{2b}$  при постоянномъ давленіи получимъ такое выраженіе:

$$a) (C_a H_{2b}) = b \cdot 30 \cdot 00 + n \cdot 14 \cdot 20 - a \cdot 38 \cdot 38 + (b-1) 0 \cdot 58.$$

Для опредѣленія теплоты горѣнія  $C_a H_{2b}$  нужно изъ теплоты горѣнія составныхъ элементовъ,  $C_a$  и  $H_{2b}$ , вычесть теплоту образованія даннаго соединенія  $C_a H_{2b}$ . Называя теплоту горѣнія 1 ат. С и молекулы Н черезъ  $(C, O^2)$  и  $(H^2, O)$ , получимъ для теплоты горѣнія углеводородовъ формулы  $C_a H_{2b}$  такое выраженіе:

$$f. C_a H_{2b} = a(C, O^2) + b(H^2, O) - (C_a H_{2b}).$$

Подставляя вмѣсто  $(C, O^2)$  и  $(H^2, O)$  величины 96·96 и 68·36, а также вмѣсто  $(C_a H_{2b})$  величину, выведенную выше изъ уравненія а, получаемъ слѣдующее выраженіе для теплоты горѣнія углеводорода  $C_a H_{2b}$ :

$$f. C_a H_{2b} = a \cdot 135 \cdot 34 + b \cdot 37 \cdot 78 - n \cdot 14 \cdot 20 + 0 \cdot 58.$$

Примѣнимъ эту формулу къ вычисленію теплоты горѣнія углеводородовъ общей формулы  $C_6 H_6$ . Не разбирая всѣхъ возможныхъ формулъ строенія для углеводородовъ съ вышеприведенной эмпирической формулой, мы остановимся только на трехъ, именно на формулѣ строенія дипропаргила, формулѣ бензола по Кекуле и, наконецъ, на формулѣ бензола съ 9 простыми связями, къ каковому случаю относятся формулы Ладенбурга и Клауса. Для фор-



мулы  $C_6H_6$  изъ предыдущаго равенства получаемъ такую общую формулу теплотъ горѣнія:

f.  $C_6H_6 = 925.96 - n. 14.20$ , гдѣ  $n$  означаетъ, какъ мы раньше уже говорили, число простыхъ и двойныхъ связей между атомами водорода, такъ какъ значеніе  $v_2 = 0$ .

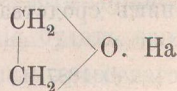
Вычислимъ теплоту горѣнія, соотвѣтствующую формулѣ строенія динпропаргила  $C\equiv C-CH_2-CH_2-C\equiv C$ . Эта формула содержитъ 3 простыхъ связи и двѣ тройныхъ, а такъ какъ значеніе послѣднихъ равно 0, то теплота горѣнія такого тѣла выразится слѣдующей формулой:

$$925.96 - 3. 14.20 = 883.36.$$

Это число соотвѣтствуетъ теплотѣ горѣнія динпропаргила, которая, по опытамъ Томсена, равна 882.88, тогда какъ теплота горѣнія бензола равна 799.35. По формулѣ Кекуле бензолъ содержитъ 3 простыхъ и 3 двойныхъ связей; слѣдовательно вычисленная теплота горѣнія согласно такой формулѣ будетъ выражаться слѣдующимъ образомъ:

$925.96 - 6.14.20 = 840.76$ , что опять не соотвѣтствуетъ теплотѣ горѣнія бензола, определенной Томсеномъ. Наконецъ, определяя теплоту горѣнія, соотвѣтствующую формулѣ бензола съ 9 простыми связями, получаемъ слѣдующее выраженіе для теплоты горѣнія бензола:  $925.96 - 9.14.20 = 798.16$ . Число это почти совпадаетъ съ опытнымъ числомъ Томсена 799.35. Эти выводы, а также и разсмотрѣніе всѣхъ другихъ возможныхъ формулъ строенія бензола, приводятъ Томсена къ заключенію, что строеніе его должно выражаться формулой съ 9 простыми связями.

Приведемъ еще нѣсколько примѣровъ опредѣленія строенія тѣла на основаніи термическихъ данныхъ. Для теплоты горѣнія окиси этилена авторъ получилъ число 93.98, на основаніи котораго Томсенъ даетъ окиси этилена слѣдующую формулу:  $CH_2.O.CH_2$ , ибо теплота горѣнія, вычисленная на основаніи этой формулы, ближе подходитъ къ опытному числу, нежели теплота горѣнія, вычисленная исходя изъ общепринятой формулы





основаніи подобныхъ же разсужденій Томсенъ приходитъ къ заключенію, что альдегиды представляютъ непредѣльные соединенія формулы  $R.C \equiv (OH)$ , тогда какъ общепринятый взглядъ на строеніе послѣднихъ выражается такой формулой  $R.C \equiv \underline{OH}$ .

Теоретическіе выводы Томсена, которые мы только что изложили, были приняты химиками съ нѣкоторымъ недовѣріемъ. Одинъ изъ критиковъ теоріи Томсена, Brühl, выражаетъ слѣдующимъ образомъ общее впечатлѣніе, ими произведенное:

„Всѣ физическіе методы, которые до сихъ поръ примѣнялись для изученія молекулярнаго строенія тѣлъ, не разработаны еще въ такой мѣрѣ, какъ химическіе, надъ созиданіемъ которыхъ трудятся многіе химики въ теченіе полустолѣтія. Результаты, добытые при помощи физическихъ методовъ, нуждаются еще въ контролѣ и подтвержденіи путемъ химическаго опыта. Когда методъ изслѣдованія, находящійся на первой ступени своего развитія, приводитъ къ результатамъ относительно строенія тѣлъ, которые во многихъ случаяхъ противорѣчатъ воззрѣніямъ, основаннымъ на химическихъ свойствахъ тѣлъ, то подобная теорія едва-ли будетъ возбуждать довѣріе и едва-ли будетъ его заслуживать. Сказанное вполнѣ относится къ теоріи Юл. Томсена относительно теплоты образованія органическихъ соединеній, а потому и весьма желательно внимательно провѣрить всю эту теорію“.

Брюль, дѣйствительно, подвергъ ее весьма обстоятельной критикѣ и изложилъ свои взгляды на нее въ двухъ работахъ, помѣщенныхъ въ *Journ. für. pract. Chemie* <sup>1)</sup>.

Основаніемъ всѣхъ выводовъ Томсена служить положеніе о термическомъ равенствѣ всѣхъ четырехъ единицъ сродства углерода,—положеніе, основанное на эмпирическомъ законѣ, состоящемъ въ томъ, что въ гомологическихъ рядахъ разница на  $CH_2$  постоянно соотвѣтствуетъ одному и тому же приращенію теплоты горѣнія, равному приблизительно 157870 к. Химическое равенство 4 единицъ сродства углерода признано большинствомъ, и до сихъ поръ

<sup>1)</sup> 1887 г., стр. 181 и 209.



нѣтъ никакого основанія его отрицать. Особенно рѣзко проявляется это равенство при разсмотрѣннй продуктовъ замѣщенія водорода метана группой  $\text{CH}_3$ . Но хотя въ этомъ отношеніи Томсенъ и приводитъ большое число данныхъ, тѣмъ не менѣе противъ его правила можно представить многочисленныя исключенія, основанныя на его же опытныхъ данныхъ. Такъ напримѣръ, хотя разница между теплотами горѣнія бензола и толуола приблизительно и равна числу, приводимому Томсеномъ (156330), но различіе между толуоломъ и его гомологами иное:

		Тепл. гор.	Разн. на $\text{CH}_2$ .
мезитилень	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$	1282·31	} 2.163·315
толуоль	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$	955·68	
псевдокумоль	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$	1281·51	} 2.162·915

Въ другихъ рядахъ мы найдемъ болѣе рѣзкія отклоненія, въ подтвержденіе чего Брюль приводитъ нѣкоторыя данныя въ формѣ таблицы, изъ которой заимствуемъ (стр. 183-я и 184-я) слѣд. примѣры:

		Тепл. гор.	Разн. на $\text{CH}_2$ .
пропіоновая кислота	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	400·00	} 146·51
метильн. эф. пропіонов. к.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	546·57	
пропиламинъ	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	575·74	} 149·62
изобутиламинъ	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$	725·36	

Изъ приведеннаго мы видимъ, что разница въ каждой группѣ, соотвѣтствующая прибавленію  $\text{CH}_2$ , сильно отличается отъ 157870 к., которыя Томсенъ даетъ, какъ среднее для этихъ величинъ. Особеннаго вниманія въ этомъ отношеніи заслуживаетъ группа предѣльныхъ спиртовъ жирнаго ряда.

Хотя теплота горѣнія этильнаго алкоголя, происшедшаго изъ метильнаго черезъ замѣщеніе водорода группой  $\text{CH}_3$ , дѣйствительно, и увеличивается на 158300 к., но при замѣщеніи втораго водорода группы  $\text{CH}_3$  метильной группой прибавленіе теплоты горѣнія значительно меньше; это увеличеніе теплоты горѣнія будетъ еще меньше, если мы всѣ три водорода метильной группы древеснаго



спирта замѣстимъ метилами. Если же мы въ триметилкарбиноль введемъ метильную группу, то получимъ, напротивъ, значительное увеличеніе теплоты горѣнія сравнительно съ числомъ, даннымъ Томсеномъ, именно на 21000 к. Изъ этихъ разсмотрѣній вытекаетъ, что различные атомы водорода, связанные съ углеродомъ, далеко не имѣютъ одного и того же термическаго значенія. Къ тому же заключенію приводитъ и разсмотрѣніе теплотъ горѣнія тѣлъ, въ которыхъ водородъ замѣщенъ вмѣсто метила хлоромъ.

Для опредѣленія теплоты отдѣленія газообразнаго атома углерода отъ аморфнаго, — опредѣленія, на которомъ основанъ выводъ всѣхъ основныхъ данныхъ Томсена, имъ принята найденная предварительно величина f. c. Для вывода же значенія f. c. необходимо было сравнить  $\text{CO}_2$  съ такими группами тѣлъ, для которыхъ Томсеномъ было принято термическое равенство четырехъ единицъ сродства углерода, изъ чего слѣдуетъ, что Томсенъ долженъ принять слѣдующее положеніе: теплота, выдѣляемая при образованіи углекислоты изъ изолированнаго атома С, ровно вдвое болѣе количества тепла, выдѣляемаго при образованіи той же углекислоты изъ окиси углерода, въ которой атомъ С уже на половину насыщенъ кислородомъ, или же что теплота выдѣляемая при соединеніи изолированнаго атома С съ первымъ атомомъ О и теплота соединенія полученной такимъ образомъ окиси углерода со вторымъ атомомъ О равны между собою. Но мы не имѣемъ никакихъ доказательствъ въ пользу этого предположенія. Далѣе Брюль заключаетъ, что, помимо этого недоказаннаго предположенія, весьма неудобно выводить всѣ основныя данныя, относящіяся до теплотъ горѣнія, изъ небольшого числа опредѣленій теплотъ горѣнія окиси углерода, что гипотеза о термическомъ тождествѣ 4 единицъ сродства углерода не подтверждается, какъ мы видѣли выше, и что потому нѣтъ никакого основанія переносить ее на теплоты соединенія углерода съ кислородомъ. Брюль указываетъ, впрочемъ, что самъ Томсенъ не всегда придерживается этого правила и принимаетъ для теплоты образованія  $\text{C}—\text{O}—\text{C}$  различныя значенія въ простыхъ эфирахъ и эфирахъ кислотъ, а для карбонила  $\text{CO}$  раз-



личныя значенія въ кетонахъ и кислотахъ. Брюль замѣчаетъ также, что количество тепла, соотвѣтствующее двойной связи,  $v_2$ , вполне зависитъ отъ абсолютной величины, приписываемой теплотѣ горѣнія газообразнаго атома углерода, который, вводя двойную связь, переводитъ насыщенное соединеніе въ ненасыщенное. Томсенъ полагаетъ, что это количество тепла равняется въ среднемъ 121090 к.; Брюль же доказываетъ, что во многихъ случаяхъ число это значительно разнится отъ предыдущаго. Такъ, напримеръ, разница между теплотами горѣнія диэтильнаго и диаллильнаго эфировъ равна не 2.121090 к., а 2.125750 к., т. е. она превышаетъ среднее данное Томсена на 4660 к. для каждого введеннаго съ двойною связью углерода. Разница между теплотами горѣнія этиламина и аллиламина равна 115610 к., т. е. на 5480 к. менѣе средней Томсена. Если мы вмѣсто 121090 к. введемъ въ первую часть равенства  $121090 + v_2 = 135340$  к. величину на 4660 к. большую, что соотвѣтствуетъ сравненію диэтильнаго и диаллильнаго эфировъ, то получимъ  $v_2 = 9590$  к. Если же принять для теплоты горѣнія гипотетическаго соединенія  $OC=CO$  величину на 5000 к. меньшую, нежели 121090 к., что подходитъ къ приведенному сравненію между этил- и аллиламинами, то найдемъ  $v_2 = 19250$  к.; величины эти разнятся болѣе, чѣмъ на 100%. Мы видимъ изъ этого изложенія, какъ непрочно тѣ данныя, на основаніи которыхъ Томсенъ опредѣлилъ термическое значеніе двойной связи  $v_2$  и нашелъ его равнымъ 14250 к. Неудивительно поэтому, что теорія, построенная на столь шаткихъ основаніяхъ, привела къ результатамъ, противорѣчающимъ даннымъ химическаго строенія.

При опредѣленіи теплоты, затрачиваемой на отдѣленіе газообразнаго атома углерода отъ молекулы аморфнаго углерода, Томсенъ пользуется выраженіемъ  $f.c$ , которое вычисляется на основаніи  $v_2$ . Но Брюль показалъ, какъ мы видѣли выше, что численное значеніе  $v_2$ , данное Томсеномъ, не заслуживаетъ никакого довѣрія, а слѣдовательно и  $d$ , т. е. теплота отдѣленія газообразнаго углерода отъ аморфнаго, остается для насъ величиной неизвѣстной. А такъ какъ значеніе для  $2g$ , тождество между  $v_1$  и  $v_2$ ,



наконецъ, нулевое значеніе  $v_3$ ,—все выведено изъ таблицы <sup>1)</sup> теплотъ образованія, данной Томсеномъ, гдѣ подъ Р означены теплоты образованія, вычисленныя—принимая значеніе  $d=38380$  к., то изъ сказаннаго слѣдуетъ, что нельзя ни считать доказаннымъ равенство  $v_1$  и  $v_2$ , ни признать, что  $v_3=0$ .

Брюль подвергъ строгой критикѣ спеціальныя выводы Томсена относительно теплотъ образованія различныхъ группъ органическихъ соединеній; мы укажемъ въ этомъ отношеніи лишь на то, что Брюль говоритъ относительно углеводовъ. Теплоты образованія изслѣдованныхъ Томсеномъ параффиновъ опредѣляются съ достаточной точностью, ибо постоянныя, служащія для ихъ опредѣленія, выведены изъ ихъ же теплотъ горѣнія. Тоже относится къ олефинамъ и углеводородамъ ацетиленоваго рода. Болѣе интересенъ тотъ фактъ, что для бензола и трехъ изслѣдованныхъ гомологовъ его результаты вычисленій совпадаютъ съ теплотой образованія Р, данной въ вышеупомянутой таблицѣ, только тогда, когда принимается 9 простыхъ связей между атомами углерода и не допускается присутствія двойныхъ связей. Изъ этого факта можно было бы вывести точное представленіе о строеніи молекулы бензола, но, разумѣется, только въ томъ предположеніи, что теорія Томсена примѣнима и къ другимъ тѣламъ, относительно молекулярнаго строенія которыхъ не существуетъ сомнѣнія.

Однако, дѣло далеко не обстоитъ такимъ образомъ, и уже при разсмотрѣніи углеводовъ мы наталкиваемся на непобѣдимое противорѣчіе. Мы беремъ для примѣра триметиленъ, открытый Фрейндомъ, теплота образованія котораго не подходитъ ни подъ одну изъ тѣхъ, которыя могутъ быть вычислены на основаніи данныхъ Томсена, принимая различныя формулы для этого углеводорода. Если для триметилена принимать законную группировку  $\overline{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2}$ , то теплота образованія этого соединенія должна равняться  $3v_1+6r$ , т. е. она должна быть болѣе теплоты образованія пропилена на  $v_1=14200$  к., ибо теплота образованія пропилена  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$

<sup>1)</sup> Стр. 268-я 4-го т. Thermoch. Unters.



равна  $v_1 + v_2 + 6r = 2v_1 + 6r$ . Если же принять для триметилена формулу  $—CH_2—CH_2—CH_2—$ , то теплота образования его должна равняться  $2v_1 + 6r$ , т. е. быть тождественной теплотѣ образования пропилена, ибо, по теоріи, свободныя сродства не производятъ никакого термическаго эффекта. Но теплота образования триметилена не равна теплотѣ образования пропилена, а также не меньше ея на 14200 к., но напротивъ на 6690 к. болѣе,—фактъ, прямо противорѣчащій теоріи Томсена. При этихъ обстоятельствахъ вполнѣ теряетъ всякое значеніе тотъ фактъ, что теплоты образования бензола и гомологовъ его только тогда совпадаютъ съ вычисленными на основаніи теоріи Томсена величинами, когда для строенія бензола принимается не формула Кекуле, а какая-либо иная формула строенія, допускающая 9 простыхъ связей между углеродами. Тѣже самыя противорѣчія Брюль находитъ и при разсмотрѣніи всѣхъ другихъ группъ органическихъ соединеній, на которыя Томсенъ распространилъ свои выводы.

Почти одновременно съ Брюлемъ появилась въ *Philosophical Magazine*, февр., 1887 г., стр. 73, большая статья англійскаго химика Генри Армстронга, озаглавленная „Опредѣленіе строенія углеродистыхъ соединеній, выведенное на основаніи термохимическихъ данныхъ“. Въ очень пространномъ введеніи авторъ излагаетъ всѣ теоретическіе выводы Томсена и указываетъ на тотъ странный фактъ, что, по Томсену, въ ацетиленѣ нѣтъ не только тройной связи, но что между атомами углерода этого соединенія нѣтъ никакой связи, что альдегиды представляютъ гидроксильныя соединенія и что метиловый эфиръ ортомуравьиной кислоты принадлежитъ къ ряду алкоголей, что амины должно разсматривать, какъ производныя пятиатомнаго азота и, наконецъ, что пиридины не аналогичны въ своемъ строеніи съ бензоломъ, а представляютъ производныя пентаметилена. Армстронгъ допускаетъ, что внимательное разсмотрѣніе химическихъ данныхъ можетъ привести къ признанію справедливости выводовъ Томсена въ небольшомъ числѣ случаевъ, но никоимъ образомъ не приведетъ къ признанію ихъ въ большинствѣ случаевъ. Мы не можемъ допустить, что въ окиси этилена нѣтъ связи между атомами углерода.



Точно также всякій химикъ долженъ считать формулу Томсена для аминовъ весьма невѣроятной. Далѣе Армстронгъ говоритъ, что тотъ методъ, посредствомъ котораго опредѣляется строеніе тѣлъ, подобныхъ окиси этилена и аминовъ, есть общій методъ опредѣленія строенія вообще всѣхъ органическихъ соединений. Если поэтому мы признаемъ полностью всѣ заключенія Томсена, то результаты, къ которымъ приводитъ точное примѣненіе обыкновеннаго химическаго метода опредѣленія строенія тѣлъ, должны быть признаны въ одномъ случаѣ и отвергнуты въ другомъ; но если мы допустимъ это, то тѣмъ самымъ признаемъ, что вся наша система формулъ строенія основана на ложномъ представленіи, разъяснить которое мы не имѣемъ возможности. Приходится поэтому искать какого-нибудь объясненія этой аномаліи, и первымъ вопросомъ, на который нужно отвѣтить, будетъ слѣдующій: имѣемъ-ли мы основаніе считать число 135340 к. за выраженіе истинной теплоты горѣнія газообразнаго атома углерода?

При опредѣленіи этой численной величины Томсенъ принимаетъ слѣдующія положенія: когда молекула кислорода входитъ въ соединеніе съ 2 мол. газообразной окиси углерода, то должно развиваться то же самое количество тепла, которое выдѣляется при соединеніи молекулы кислорода и 1 атома углерода, принимая, разумѣется, во вниманіе измѣненіе объемовъ. Но мы не имѣемъ никакихъ данныхъ для того, чтобы судить о справедливости этого положенія и признавать, что при соединеніи съ атомомъ углерода перваго и втораго атомовъ кислорода выдѣляется одинаковое количество тепла. Армстронгъ не находитъ возможнымъ принять это положеніе Томсена и думаетъ, что, напротивъ, разсмотрѣніе свойствъ окиси углерода приводитъ скорѣе къ предположенію, что при полномъ образованіи углекислоты наибольшее количество тепла выдѣляется при соединеніи углерода съ первымъ атомомъ кислорода. Армстронгъ говоритъ, что надобно особенно обратить вниманіе на то, что окись углерода вовсе нельзя считать за тѣло рѣзко ненасыщенное, ибо она соединяется лишь съ ограниченнымъ числомъ другихъ веществъ, и, какъ общее правило, только при нѣкоторыхъ специальныхъ условіяхъ.



Но если признать это, то выводы Томсена должны подвергнуться существенному измѣненію; 135340 к. будетъ величиною слишкомъ малою для  $fC_1$  <sup>1)</sup>, и Армстронгъ полагаетъ, что  $fC_1$ , должно равняться 135340 к. +  $x$ .

Постараемся съ своей стороны объяснить это. Полагая, что  $f(OC=CO) - f(CO_2) = 121090$  к., мы сравниваемъ это уравненіе со слѣдующимъ:  $f(C_2H_4) - f(CH_4) = 121090$  к.; но это сравненіе возможно только въ томъ случаѣ, если теплота присоединенія къ атому углерода перваго атома О и присоединеніе къ СО втораго атома О одинаковы. Если же этого нѣтъ, если, какъ предполагаетъ Армстронгъ,  $f(CO) > f(CO.O)$ , то не можетъ существовать и равенства  $f(CO=CO) - fCO_2 = 121090$  к., а должно быть  $f(OC=CO) - fCO_2 = 121090 - x$ , такъ какъ значеніе  $f(OC=CO)$  менѣе того, которое она должна бы имѣть, принимая, что 1-й атомъ кислорода соединяется съ выдѣленіемъ такого же количества тепла, какъ и второй. Армстронгъ полагаетъ возможнымъ доказать фактами, что  $x$  — величина весьма значительная. Принимая это послѣднее равенство и вводя въ уравненіе Томсена новое значеніе для  $f(CO=CO)$ , получаемъ:  $2fCO = 121090 + v_2 - x + 580 = 135920$ , или  $v_2 - x = 14250$  к., — иначе:  $v_2 = 14250 + x$ ; слѣдовательно,  $fC = 121090 + v_2 + x = 121090 + 14250 + x = 135340 + x$ .

Это коренное измѣненіе отражается и на всѣхъ остальныхъ выводахъ Томсена. Опредѣлимъ вліяніе этого измѣненія на значеніе  $2r$ . Значеніе для  $2r$  было выведено Томсеномъ изъ теплоты образованія метана изъ газообразнаго углерода и 2 мол. водорода. Оно равняется теплотѣ образованія метана изъ аморфнаго углерода + теплота диссоціаціи газообразнаго углерода. Но эта теплота диссоціаціи, вычисленная какъ разность изъ теплоты горѣнія газообразнаго и аморфнаго атомовъ углерода, должна быть также увеличена на  $x$ ; слѣдовательно, и теплота образованія метана также должна быть увеличена на  $x$ , и такъ какъ она равняется  $4r$ , то получаемъ, что  $4r = 60000 + x$ , откуда  $2r =$

<sup>1)</sup> Армстронгъ означаетъ черезъ  $fC_1$  теплоту горѣнія газообразнаго углерода, а черезъ  $fC$  — теплоту горѣнія аморфнаго.



$=30000+x/2$ , т. е. термическое значеніе  $2g$  перестаетъ быть извѣстнымъ для насъ числомъ. Значеніе  $v_3$  также должно быть измѣнено соотвѣтственно значенію для  $2g$ . Дѣйствительно, теплота образованія ацетилена, равная  $2g+v_3$ , должна быть измѣнена слѣдующимъ образомъ: такъ какъ молекула ацетилена содержитъ два атома С, то данная Томсеномъ теплота образованія его должна быть увеличена на  $2x$ , а потому мы будемъ имѣть слѣдующее равенство для его теплоты образованія:  $2g+x+v_3=28990+2x$ ;  $30000+v_3=28990+1\frac{1}{2}x$ ; отсюда  $v_3=-1010+1\frac{1}{2}x$ . Такимъ образомъ  $v_3$  можетъ быть даже весьма большой величиной, смотря по величинѣ  $x$ .

Конецъ статьи Армстронга посвященъ общему разсмотрѣнію строенія тѣлъ; мы его не приводимъ, какъ не относящійся непосредственно къ нашему предмету.

Относительно критики Армстронга можно замѣтить, что главный пунктъ ея сводится на непризнаніе равенства теплотъ, выделяемыхъ при соединеніи перваго и втораго атомовъ кислорода съ газообразнымъ углеродомъ. Относительно этого вопроса мы не имѣемъ никакихъ положительныхъ данныхъ. При отсутствіи ихъ, конечно, представляется невѣроятнымъ существованіе равенства, данного Томсеномъ. Доказательства, приведенныя выше Брюлемъ, противъ термическаго равенства единицъ сродства углерода относительно водорода, конечно, говорятъ противъ этого закона; но, признавъ такимъ образомъ до нѣкоторой степени справедливость введенія величины  $x$  въ выраженіе для  $fC$ , мы все же не имѣемъ никакихъ данныхъ для того, чтобы признавать ее положительной и при томъ очень большой величиной. Во всякомъ случаѣ со введеніемъ Армстронгомъ этой величины  $x$ , какая бы она ни была, данныя Томсеномъ величины теряютъ свое численное значеніе.

Надо замѣтить, впрочемъ, что сущность критики Армстронга, была, какъ мы уже сказали, высказана Брюлемъ.

Другой англійскій же химикъ Пиккерингъ въ томъ же номерѣ *Philos. Magaz.* сдѣлалъ очень интересную замѣтку на предыдущее



сообщение. Онъ принимаетъ вмѣстѣ съ Армстронгомъ, какъ основное положеніе, что теплота присоединенія перваго атома кислорода къ атому С болѣе теплоты присоединенія втораго атома кислорода къ образованному такимъ образомъ соединенію. По Томсену,  $v_2 = fC_1 - 121090$  к...I), причемъ это послѣднее число представляетъ среднюю разность между теплотами горѣнія насыщенныхъ и ненасыщенныхъ соединеній. Пиккерингъ вычисляетъ  $v_2$  изъ разности теплотъ горѣнія  $C_2H_4$  и  $CH_4$  и получаетъ близкое къ предыдущему число,  $v_1$  выводится изъ теплоты образованія этана  $(2C, 3H_2) = 6r + v_1$ ; эта теплота образованія равна теплотѣ горѣнія составныхъ элементовъ этана безъ теплоты горѣнія самаго этана:

$3(H_2, \frac{1}{2}O_2) + 2fC_1 - (C_2H_6, \frac{7}{2}O_2)$ , (причемъ выраженія, помѣщенные въ скобкахъ, означаютъ теплоты горѣнія элементовъ или группъ; потребное для горѣнія число атомовъ кислорода включается имъ въ скобки). Вставляя численныя значенія для соответствующихъ величинъ, заключенныхъ въ скобки, получаемъ:

$$3.68360 + 2f.C_1 - 370440 = 6r + v_1 \dots II).$$

Въ уравненіе это вставляется выраженіе для  $r$ , выведенное изъ теплоты образованія метана:

$$(C, 2H_2) = 4r = 2(H_2, \frac{1}{2}O_2) + f.C_1 - (CH_4, 2O_2) = 2.68360 + fC_1 - 211930.$$

Вставляя въ уравненіе II выведенное отсюда выраженіе для  $r$ , получаемъ:

$$3.68360 + 2f.C_1 - 370440 = 3.68360 + \frac{3f.C_1 - 3.211930}{2} + v_1; \text{ откуда}$$

$$v_1 = \frac{f.C_1 - 370440 + 3.211930}{2} \dots III).$$

А комбинируя уравненіе I) съ уравненіемъ III), мы получаемъ выраженіе для разности между  $v_2$  и  $v_1$ , совершенно не зависящее отъ величины  $f.C_1$ , а зависящее исключительно отъ величинъ, определенныхъ экспериментально, а именно:  $2v_1 - v_2 = 13920$  к. Подобные же результаты можно получить и съ  $v_3$ .



Принимая мнѣніе Армстронга, что величины  $f, C$ , данная Томсеномъ, должна быть увеличена на нѣкоторое количество  $x$ , нужно признать, что вмѣсто величины  $r$  приходится поставить  $r + \frac{x}{4}$ ; мы видѣли изъ вывода Армстронга, что при этомъ  $v_2$  обращается въ  $v_2 + x$ , а  $v_3$  въ  $v_3 + \frac{3x}{2}$ . Подобнымъ же образомъ можно вывести и значеніе для  $v_1$ ; для этого возьмемъ выраженіе для теплоты образованія этана:

$$v_1 + 6\left(r + \frac{x}{4}\right) = 2fC + 2x + 3fH_2 - f(C_2H_6); \text{ откуда}$$

$$v_1 = 2fC - f(C_2H_6) + 3fH_2 - 6r + 2x - 1\frac{1}{2}x = (2fC - f(C_2H_6) + 3fH_2 - 6r) + \frac{1}{2}x.$$

Но выраженіе, заключенное въ скобкахъ, обозначаетъ у Томсена первоначальное значеніе  $v_1$ , вмѣсто котораго приходится поставить теперь  $v_1 + \frac{x}{2}$ . Принимая численныя значенія Томсена для  $v_1, v_2, v_3$  получимъ для настоящаго значенія простой, двойной и тройной связей такія величины:

$$v_1 = 14056 + \frac{x}{2}; \quad v_2 = 14250 + x; \quad v_3 = -81 + \frac{3x}{2}.$$

Пиккерингъ придаетъ этимъ величинамъ большое значеніе. Если признать вмѣстѣ съ нимъ, что  $x$  есть число значительно большее 14000 к., то можно сказать, что теплота, развивающаяся при соединеніи 2 атомовъ углерода, будетъ приблизительно, но не вполнѣ пропорціональна числу связей между ними, что Пиккерингъ считаетъ весьма вѣроятнымъ. При этомъ возрѣніи не приходится утверждать, какъ то дѣлаетъ Томсень, что атомы углерода могутъ соединиться между собою только простой связью и что соединенія, содержащія тройную связь, не суть соединенія вовсе. Заключенія Томсена клонились къ разрушенію теоріи связей, тогда какъ результаты его, изученные съ точки зрѣнія Армстронга и Пиккеринга, не только подтверждаютъ, но мнѣнію послѣдняго, эту теорію, но даже впервые даютъ ей ясное кинетическое значеніе.

Мы должны здѣсь повторить то, что уже сказали относительно выводовъ Армстронга, а именно—что мы не имѣемъ ника-



кихъ данныхъ для того, чтобы судить, что  $x$  есть величина положительная и даже очень большая. А безъ этого допущенія падаетъ и допущеніе Пиккеринга, что теплота, соответствующая связямъ, приблизительно пропорціональна числу ихъ.

Въ послѣднее время Томсенъ <sup>1)</sup> подъ вліяніемъ приведенныхъ выше критикъ вновь обратился къ разсмотрѣнію своихъ опытныхъ результатовъ и сдѣлалъ изъ нихъ новые выводы, избѣгая, по возможности, всякихъ гипотезъ. Онъ началъ свои новые выводы съ разсмотрѣнія теплотъ горѣнія углеводородовъ. Теплота горѣнія молекулы углеводорода состоитъ несомнѣнно изъ 2 частей: съ одной стороны—количества тепла, необходимаго для того, чтобы разложить молекулу на отдѣльные атомы, съ другой—количества тепла, выделяемаго при соединеніи этихъ атомовъ съ кислородомъ съ образованіемъ  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Разность между послѣдней и первой изъ этихъ величинъ представляетъ теплоту горѣнія при постоянномъ давленіи. Ни та, ни другая изъ этихъ величинъ, т. е. ни теплота, необходимая для отдѣленія атомовъ отъ молекулы, ни теплота горѣнія отдѣльныхъ атомовъ С и Н намъ неизвѣстна и можетъ быть выведена съ помощью болѣе или менѣе вѣроятныхъ гипотезъ. Тѣмъ не менѣе можно признать, по его мнѣнію, за несомнѣнное: 1) что всѣ 4 сродства атомовъ С равны между собою въ термическомъ отношеніи, по крайней мѣрѣ относительно водорода, и что, слѣдовательно, атомы водорода въ молекулахъ углеводорода всѣ связаны съ одинаковой силой съ атомами углерода, и 2) что атомы углерода могутъ быть связаны различнымъ образомъ, или—какъ говорятъ теорія строенія, посредствомъ простой, двойной и тройной связей. Самымъ простымъ представляется строеніе предѣльныхъ углеводородовъ, атомы углерода которыхъ связаны простыми связями и въ которыхъ, слѣдовательно, всѣ сродства атомовъ углерода насыщены или атомами водорода, или атомами углерода. Къ этой группѣ относятся, напр., парафины, съ которыхъ Томсенъ и начинаетъ свои разсмотрѣнія. Молекула углеводорода выражается общей формулой  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Если

<sup>1)</sup> Zeitschr. für phys. Chem. т. 1, стр. 369.



молекула эта насыщена, т. е. содержит лишь простые связи, то изъ  $4a$  единиц сродства углерода  $2b$  затрачиваются на связь съ атомами водорода, остальное же число единиц сродства атомовъ углерода служить для взаимной связи между атомами С, и число простыхъ связей между ними будетъ равняться:

$$\alpha = \frac{4a - 2b}{2} = 2a - b \dots\dots\dots (1).$$

Если мы черезъ  $v$  обозначимъ количество работы, необходимой для разрыва двухъ атомовъ углерода, связанныхъ простою связью, то количество работы, необходимой для того, чтобы разорвать связи между всѣми  $a$  атомами С, будетъ равняться:

$$(2a - b)v \dots\dots\dots (2).$$

Обозначимъ далѣе черезъ  $r$  количество работы, необходимой для отдѣленія атома водорода отъ атома углерода; тогда количество работы, необходимой для отдѣленія всѣхъ  $2b$  атомовъ Н отъ атомовъ углерода, будетъ равняться  $2br$ ..... (3).

А количество работы, необходимой для отдѣленія другъ отъ друга всѣхъ атомовъ, составляющихъ эту молекулу, будетъ равняться:  $(2a - b)V + 2br$ ..... (4).

Означая далѣе черезъ  $fc$  теплоту горѣнія изолированного атома углерода, черезъ  $f.h_2$  теплоту горѣнія двухъ изолированныхъ атомовъ водорода,—теплота горѣнія всѣхъ изолированныхъ атомовъ будетъ равняться:  $a.fc + b.fh_2$ ..... (5); а разность между величинами (5) и (4), т. е. теплота горѣнія молекулы, будетъ  $fC_{aH_{2b}} = a(fc - 2v) + b(fh_2 - 2r + v)$ .... (6).

Это есть выраженіе для теплоты горѣнія при постоянномъ объемѣ. Но для сжиганія газообразной молекулы  $C_aH_{2b}$  требуется  $a + \frac{b}{2}$  молекулъ кислорода, причемъ получается  $a$  молекулъ газообразной углекислоты и  $b$  молек. жидкой воды. Слѣдовательно, до горѣнія мы имѣли  $1 + a + \frac{b}{2}$  об., а продукты горѣнія занимаютъ только  $a$  объемовъ, что равносильно уменьшенію объема на  $1 + \frac{b}{2}$  объем., а этому соотвѣтствуетъ выдѣленіе тепла



580 + b.290 к. Прибавляя эту величину къ выраженію (6), получаемъ выраженіе для теплоты горѣнія при постоянномъ давленіи:

$$f.C_nH_{2n} = a(fC - 2v) + b(f.h_2 - 2r + v + 290) + 580 \dots (7).$$

Это выраженіе должно быть равно величинѣ, даваемой опытомъ. Такъ какъ выраженія, находящіеся въ скобкахъ, могутъ быть приняты постоянными для всѣхъ углеводородовъ этой группы, то, обозначивъ ихъ черезъ  $x$  и  $y$ , получимъ для теплоты горѣнія при постоянномъ давленіи простое выраженіе:

$$f.C_nH_{2n} = ax + by + 580 \dots \dots \dots (8) ^1).$$

Теплоты горѣнія всѣхъ насыщенныхъ углеводородовъ, между атомами углеродовъ котораго существуютъ только простыя связи, могутъ быть вычислены по формулѣ (8) изъ теплотъ горѣнія двухъ такихъ углеводородовъ, причемъ нѣтъ надобности знать ни теплоты горѣнія газообразнаго атома  $C$ , ни атома  $H$ . Томсенъ получилъ для теплотъ горѣнія слѣдующихъ 5 параффиновъ такіа опытные числа:

метанъ	$CH_4$	211930 к.
этанъ	$C_2H_6$	370440 "
пропанъ	$C_3H_8$	529210 "
триметилметанъ	$C_4H_{10}$	687190 "
тетраметилметанъ	$C_5H_{12}$	847110 "

Изъ этихъ пяти чиселъ можно вычислить для постоянныхъ  $x$  и  $y$  формулы (8) десять различныхъ значеній, а по способу наименьшихъ квадратовъ получаютъ изъ всѣхъ наблюденій:  $x=106170$  к.;  $y=52530$  к.

Томсенъ, вставляя эти величины въ выраженіе (8), вычисляетъ съ помощью ихъ теплоты горѣнія 5 параффиновъ, причемъ получаетъ числа, весьма близкія къ даннымъ опыта, такъ что пригодность для параффиновъ формулы (8) Томсенъ считаетъ доказанною.

<sup>1)</sup> Разумѣется, это относится только къ газообразнымъ углеводородамъ.



Формула (8) применима только къ насыщеннымъ углеводородамъ, содержащимъ, слѣдовательно, только простыя связи; поэ-тому она даетъ средство судить о томъ, содержатся-ли въ молекулѣ углеводорода иныя связи, кромѣ простыхъ. Въ приведенной далѣ таблицѣ показаны теплоты горѣнія углеводородовъ олефиноваго ряда, содержащихъ, кромѣ простыхъ, еще и двойныя связи, а рядомъ помѣщены теплоты горѣнія, вычисленныя по формулѣ (8):

Названія.	Формула.	a	b	Теплоты горѣнія по форм. (8)	Теплоты горѣнія опытн.	Разность.	Число двой- ныхъ связ.
Этиленъ	$C_2H_4$	2	2	317980	333500	15370	1
Пропиленъ	$C_3H_6$	3	3	476680	492740	16060	1
Изобутиленъ	$C_4H_8$	4	4	635380	650620	15240	1
Изоамиленъ	$C_5H_{10}$	5	5	794080	807630	13550	1
Диаллилъ	$C_6H_{12}$	6	6	900250	932820	32570	2

Теплота горѣнія углеводородовъ олефиноваго ряда, слѣдовательно, болѣе теплоты горѣнія тѣхъ такого же состава, но при допущеніи въ нихъ только однихъ простыхъ связей, и приблизи-тельно на 15465 к. на каждую двойную связь. Значеніе этого числа Томсенъ выводитъ слѣдующимъ образомъ: формула (1) даетъ число простыхъ связей въ насыщенномъ соединеніи вида  $C_aH_{2b}$ ; но если въ углеводородѣ имѣются двойныя связи, то чи-сло простыхъ должно уменьшить и именно на 2 для каждой двой-ной связи. Число простыхъ связей для связыванія атомомъ водо-рода уменьшается и атомы углерода могутъ связывать уже не  $2b$  атомовъ H, а  $2b - 2$ , т. е. на 2 водорода меньше для каждой двойной связи. Называя черезъ  $\alpha$  число простыхъ связей между атомами C, а  $\beta$  — число двойныхъ связей, — число всѣхъ связей между атомами углерода будетъ  $\alpha + \beta$ . Но число *простыхъ* свя-зей уменьшается, какъ было сказано, на 2 для каждой двойной связи, а для  $\beta$  двойныхъ связей оно уменьшится на  $2\beta$ . Число свя-зей между атомами углерода предѣльнаго углеводорода равнялось  $4a - 2b$ ; но число это равняется числу простыхъ связей между атомами углерода, слѣдовательно  $2\alpha$ , + число двойныхъ связей,



связывающих также между собою атомы углерода, на что расходуется  $4\beta$  простых связей. Итакъ, мы имѣемъ равенство:

$$4a - 2b = 2\alpha + 4\beta \text{ или } 2a - b = \alpha + 2\beta \dots\dots\dots (9).$$

Для того, чтобы отдѣлить другъ отъ друга всѣ атомы С, надобно, слѣдовательно, уничтожить  $\alpha$  простых связей и  $\beta$  двойныхъ. Выше было обозначено черезъ  $v$  количество работы, потребное для уничтоженія простой связи; теперь Томсенъ обозначаетъ черезъ  $u_2$  количество работы, необходимой для разъединенія атомовъ углерода, соединенныхъ двойною связью. Для разъединенія же всѣхъ атомовъ углерода потребуется количество тепла, равное  $\alpha v + \beta u_2$ ; но изъ уравненія (9) мы имѣемъ:  $\alpha = 2a - b - 2\beta$ , или, вставляя это значеніе для  $\alpha$  въ предыдущее выраженіе, получаемъ количество тепла, необходимое для раздѣленія всѣхъ атомовъ углерода равнымъ:

$$(2a - b)v - \beta(2v - u_2) \dots\dots\dots (10).$$

Выраженіе это на  $\beta(2v - u_2)$  менѣе, нежели то количество тепла, которое, по уравненію (2), необходимо для отдѣленія другъ отъ друга всѣхъ атомовъ углерода, образующихъ молекулу предѣльнаго углеводорода, и которое было найдено равнымъ  $(2a - b)v$ . А потому теплота горѣнія  $C_n H_{2n}$ , содержащаго  $\beta$  двойныхъ связей, будетъ на  $\beta(2v - u_2)$  болѣе, нежели если бы это соединеніе было насыщенное. Число связей между атомами Н и С, конечно, одинаково въ обоихъ случаяхъ. Для углеводородовъ, содержащихъ  $\beta$  двойныхъ связей, получается для полной теплоты горѣнія при постоянномъ давленіи слѣдующее выраженіе, которое соотвѣтствуетъ выраженію (7) для углеводородовъ  $C_n H_{2n}$  съ простыми связями:

$$f.C_n H_{2n} = a(fC - 2v) + b(f.h_2 - 2r + 290) + 580 + \beta(2v - u_2) \dots\dots\dots (11),$$

или, такъ какъ постоянныя остаются тѣ же, что и выше, то получаемъ теплоту горѣнія равной:

$$f.C_n H_{2n} = ax + by + 580 + \beta(2v - u_2) \dots\dots\dots (12).$$

Но теплоты горѣнія углеводородовъ, содержащихъ двойныя связи, по приведенной выше таблицѣ, болѣе теплоты горѣнія углеводо-



родовъ, содержащихъ только простыя связи, на 15465 к. для каждой двойной связи. А такъ какъ мы нашли выше, что теплоты горѣнія при введеніи одной двойной связи увеличились на  $2v - u_2$  то получаемъ слѣдующее равенство:  $2v - u_2 = 15465 \text{ к.} \dots (13)$ , т. е. что при образованіи двойной связи между 2 атомами углерода выделяется на 15465 кал. меньше, чѣмъ при образованіи двухъ простыхъ связей, или же, что при сдѣленіи двухъ атомовъ углерода двойною связью выделяется на 15465 к. менѣе, чѣмъ при соединеніи трехъ атомовъ углерода 2-мя простыми связями. Для опредѣленія вліянія тройной связи въ углеводородахъ Томсенъ прибѣгаетъ къ приему, совершенно аналогичному съ тѣмъ, который сейчасъ былъ изложенъ. Имъ была опредѣлена теплота горѣнія трехъ углеводородовъ этого типа, а именно: ацетилена, аллилена и дипропаргила. Если вычислить ихъ теплоты горѣнія по формулѣ (8), выведенной для насыщенныхъ углеводородовъ, и сопоставить съ опытными данными, то получимъ слѣдующую таблицу:

	а	б	Теплоты горѣнія по форм. (8) найденныя.		Разность.	Число тройныхъ связей.
Ацетиленъ $C_2H_2$	2	1	265450	310050	44600	1
Аллиленъ $C_3H_4$	3	2	424150	467550	43400	1
Дипропаргиль $C_6H_6$	6	3	795190	882880	87690	2

Таблица эта показываетъ, что теплоты горѣнія, опредѣленныя опытомъ, болѣе теплотъ горѣнія, выведенныхъ по формулѣ (8) для углеводородовъ съ одними простыми связями, и болѣе въ среднемъ на 43922 к. для каждой введенной тройной связи. Разсуждая какъ и въ предыдущемъ случаѣ и называя черезъ  $\gamma$  число тройныхъ связей, а черезъ  $\alpha$  число простыхъ, получаемъ число всѣхъ связей между атомами С въ молекулѣ:

$$4a - 2b = 2\alpha + 6\gamma, \text{ или } 2a - b = \alpha + 3\gamma \dots (14).$$

Количество работы, необходимой для разрыва простой связи между атомами С, мы назвали чрезъ  $v$ , а необходимое для разрыва тройной связи черезъ  $w_3$ . Количество работы, необходимой для разрыва всѣхъ связей между атомами С, какъ простыхъ, такъ и



тройныхъ, будетъ равняться:  $\alpha v + \gamma w_3$ , или, вставляя въ это выраженіе значеніе  $\alpha$ , выведенное изъ (14), получаемъ для количества работы, необходимой для разрыва всѣхъ связей между атомами С, слѣдующее выраженіе:

$$(2a - b) v - \gamma (3v - w_3) \dots \dots \dots (15);$$

для теплоты же горѣнія соединенія  $C_3H_{2b}$  съ одной тройной связью получимъ, слѣлавъ вычисленіе, подобное тому, которое привело насъ къ выраженію (12), слѣдующее равенство:

$$f. C_3H_{2b} = ax + by + 580 \text{ к.} + \gamma (3v - w_3) \dots \dots \dots (16).$$

Изъ равенства этого слѣдуетъ что теплота горѣнія углеводорода, содержащаго тройныя связи, болѣе теплоты горѣнія предѣльнаго углеводорода на значеніе выраженія  $3v + w_3$  для каждой тройной связи; но изъ приведенной выше таблицы видно, что теплота горѣнія углеводородовъ, вычисленная на основаніи формулы (8), принимая лишь простыя связи, менѣе той, которую даетъ опытъ для углеводородовъ, содержащихъ тройныя связи, именно на 43922 к. для каждой тройной связи, откуда слѣдуетъ:

$$3v + w_3 = 43922 \text{ к.} \dots \dots \dots (17).$$

Изъ этого выраженія мы находимъ, что выдѣленіе тепла, соответствующее тройной связи, на 43922 к. менѣе того, которое соответствуетъ тремъ простымъ связямъ, т. е. что при сдѣленіи двухъ атомовъ углерода тройною связью выдѣляется на 43922 кал. менѣе, нежели при соединеніи 4 атомовъ С тремя простыми связями.

Изъ выведенныхъ такимъ образомъ результатовъ видно то вліяніе, которое оказываетъ различный характеръ связи между атомами углерода, входящими въ составъ молекулы. Результаты эти выведены непосредственно изъ опытныхъ данныхъ Томсена, касающихся теплотъ горѣнія углеводородовъ, причемъ въ вычисленіе не вводятся никакія гипотезы, кромѣ общепринятаго, по мнѣнію Томсена, положенія, что 4 единицы сродства углерода въ углеводородахъ имѣютъ одинаковое термическое значеніе относи-



тельно атомовъ водорода. Томсенъ обѣщалъ въ будущей работѣ примѣнить полученные имъ результаты къ уясненію строенія такихъ углеводородовъ, какъ бензолъ, триметилеиъ и нафталинъ, что имъ недавно и сдѣлано, какъ увидимъ ниже.

Мы не можемъ привести лучшей критики теоретическихъ воззрѣній Томсена, выведенныхъ изъ теплотъ горѣнія, какъ послѣдней работы самого Томсена. И дѣйствительно, изъ всѣхъ первоначальныхъ положеній, до которыхъ онъ достигъ въ своей первоначальной работѣ, изложенной въ 4-мъ томѣ *Thermoch. Unter.*, не остается ровно ничего. Онъ основывается, правда, и во второй своей работѣ на термическомъ равенствѣ 4 единицъ сродства углерода относительно водорода, но и это положеніе ставитъ въ тѣсныя рамки однихъ только углеводородовъ, не примѣняя къ сродству углерода съ кислородомъ. Нѣтъ болѣе рѣчи о количественномъ опредѣленіи теплотъ горѣнія изолированного атома углерода, давшемъ поводъ вѣскимъ возраженіямъ Брюля и Армстронга; не говорится о нулевомъ значеніи тройной связи между атомами углерода; не утверждается равенство двойной и простой связи между ними; наконецъ, вмѣсто численнаго опредѣленія ихъ значенія Томсенъ ограничивается опредѣленіемъ только численнаго значенія ихъ разности, и въ этомъ отношеніи послѣдняя работа его представляетъ много общаго съ выводами Пиккеринга. Такъ, Пиккерингъ для разности между значеніемъ удвоенной простой связи и двойною даетъ равенство:  $2v_1 - v_2 = 13920$  к., тогда какъ Томсенъ для той же самой разности выводитъ такое выраженіе:  $2v - u_2 = 15465$  к.

Чтобы быть исторически вѣрными, мы должны раньше 2-ой статьи Томсена познакомиться съ работою Диффенбаха, — работою, которая, повидимому, окончательно побудила Томсена поторопиться исполненіемъ даннаго имъ обѣщанія.

Объяснивъ мотивы предпринятаго имъ труда <sup>1)</sup>, а также указавъ на тѣ данныя, которыя онъ кладетъ въ основаніе своихъ разсужденій, и на тѣ причины, которыя такой выборъ обусло-

<sup>1)</sup> Во всемъ послѣдующемъ изложеніи употребляются большія калоріи. — Шрифты разбитый и жирный принадлежать авторамъ, курсивъ же — мнѣ.



вили, Диффенбахъ <sup>1)</sup> разыскиваетъ теплоту образования связей—простой, двойной и тройной, и затѣмъ приступаетъ къ выводу теплотъ горѣнія изолированного углероднаго и связаннаго съ углеродомъ водороднаго атомовъ. Для всѣхъ этихъ вычислений онъ исходитъ изъ слѣдующихъ уравненій:

$$\int C_n H_{2n+2} = n \cdot \int C + (2n+2) \int H_c - (n-1)v_1$$

$$\int C_n H_{2n} = n \cdot \int C + 2n \int H_c - v_2 - (n-2)v_1$$

$$\int C_n H_{2n-2} = n \cdot \int C + (2n-2) \int H_c - v_3 - (n-2)v_1$$

Здѣсь, какъ не трудно догадаться, введенныя обозначенія имѣютъ такой смыслъ:  $\int C$ —теплота горѣнія изолированного атома углерода,  $\int H_c$ —тоже для водороднаго атома, прикрѣпленнаго къ атому углерода, а  $v_1$ ,  $v_2$  и  $v_3$  суть теплоты образования связей.

Изъ перваго выраженія, подставляя въ лѣвую часть теплоты горѣнія метана, этана и пропана, почерпнутыя изъ работъ Ю. Томсена (только его данными Д. и пользуется), Диффенбахъ при помощи метода наименьшихъ квадратовъ находитъ:

$$a) \int C = 105.97 + 2v_1$$

$$b) \int H_c = 26.19 - \frac{v_1}{2}$$

Иначе—словами:

теплота горѣнія **изолированного** углероднаго атома равна 105.97, увеличеннымъ на тепло образования двухъ простыхъ связей; теплота горѣнія **соединеннаго съ углеродомъ** водороднаго атома равна 26.19, уменьшеннымъ половиною тепла образования простой связи.

Установка же этихъ двухъ положеній и примѣненіе ихъ къ углеводородамъ этиленнаго и ацетиленнаго ряда даютъ возможность получить слѣдующія соотношенія:

$$2) \quad v_2 = 2v_1 - 15.19.$$

<sup>1)</sup> Zeitsch. f. phys. Chem., 5 (1890), 566.



т. е. тепло образованія двойной связи двухъ углеродныхъ атомовъ на  $15 \cdot 19$  меньше тепла образованія двухъ простыхъ связей, и

$$3) \quad v_3 = 3v_1 - 44 \cdot 86,$$

т. е. тепло образованія тройной связи двухъ углеродныхъ атомовъ на  $44 \cdot 86$  меньше тепла образованія трехъ простыхъ связей.

Такъ какъ, далѣе, теплота горѣнія *триметилена*, по измѣреніямъ Томсена, оказывается болѣею теплоты горѣнія пропилена, то Диффенбахъ и заключаетъ, что тепло образованія триметиленной связи меньше тепла образованія простой (ибо для пропилена теплота образованія связей  $= v_1 + v_2$  или [на основаніи (2)]  $= 3v_1 - 15 \cdot 19$ , тогда какъ теплота образованія связей триметилена будетъ  $= 3v_1$ . Обозначивъ тепло образованія триметиленной связи черезъ  $w$ , изъ уравненія:

$$\int C_3H_6 = 3 \int C + 6 \int H_c - 3w$$

находится

$$4) \quad w = v_1 - 7 \cdot 64,$$

т. е. тепло образованія связи двухъ углеродныхъ атомовъ въ триметиленномъ кольцѣ на  $7 \cdot 64$  меньше тепла образованія простой связи.

Сравнивая затѣмъ  $2w = 2v_1 - 15 \cdot 28$  съ  $v_2 = 2v_1 - 15 \cdot 19$ , Диффенбахъ выводитъ, что тепло образованія триметиленной связи **вдвое меньше** тепла образованія связи этиленной (двойной).

Послѣ установки этихъ, такъ сказать „основныхъ“, положеній, Диффенбахъ переходитъ къ обсужденію конституціи бензола, нафталина и гидробензола <sup>1)</sup>.

Сравненіе теплоты горѣнія (по Томсену) бензола  $786 \cdot 5$  съ величиною  $9v_1 + 792 \cdot 97$ , получаемую по схемѣ  $6 \int C + 6 \int H_c$  при посредствѣ равенствъ (1), даетъ Диффенбаху основаніе считать

<sup>1)</sup> L. c., 573.



общепринятую для бензола формулу Кекулэ невозможно, так какъ въ послѣднемъ случаѣ разность (на основаніи равенства 2) была бы  $9v_1 - 45.58$  вмѣсто только что указанной  $9v_1 + 6.4$ . А такъ какъ  $6.4$  въ сравненіи  $9v_1$  (принимая, что  $v_1$  — по Д. — не можетъ быть менѣе  $15.0$ ) представляетъ величину малую (ок.  $4.4\%$ ), то и ясенъ выводъ: тепло образованія всѣхъ связей въ бензолѣ равно теплу образованія девяти простыхъ связей.

Съ нафталиномъ дѣло сначала затрудняется тѣмъ обстоятельствомъ, что теплота горѣнія его опредѣлена лишь для твердаго состоянія. Но Д. путемъ умозаключеній (по аналогіи съ бензоломъ) находитъ возможнымъ экспериментально найденную другими исследователями теплоту горѣнія этого тѣла, а именно  $1240.5$  увеличить на  $20.5$  (т. е. ок.  $1.4\%$ ) и затѣмъ сравниваетъ полученное такимъ образомъ число  $1261.0$  съ даваемымъ схемою (по рав. 1)  $10fC + 8fH_c$ . Это приводитъ къ разности  $16v_1 + 8.24$ , откуда, снова пренебрегая  $8.24$  (ок.  $3.3\%$  сравнительно съ  $16v_1$ ), Д. заключаетъ, что нафталиновое ядро заключаетъ 16 простыхъ связей.

Считаю должнымъ сейчасъ же оговориться: Д. пренебрегаетъ  $6.4$  при бензолѣ и  $8.24$  при нафталинѣ, такъ какъ они представляютъ незначительныя величины („noch nicht ein Prozent“ — стр. 573, стр. 4 сн. и стр. 576, стр. св. 10) сравнительно съ теплотами горѣнія соответственныхъ углеводородовъ, — способъ сравненія, собственно говоря, не совсѣмъ правильный.

Теплота горѣнія гексагидробензола не опредѣлена; но Лугининъ сжегъ гексагидротолуолъ и нашелъ  $1095.0$ , а Штоманъ установилъ постоянную въ  $156.0$  для жидкихъ ароматическихъ углеводородовъ гомологическаго ряда. Слѣдовательно, теплоту горѣнія жидкаго гексагидробензола можно положить равною  $939.0$ , а для теплоты его испаренія можно принять, по соображеніямъ Диффенбаха, ту же, какъ и для бензола, т. е.  $8.0$ . Тогда схема  $6fC + 12fH_c$  дастъ съ выведеннымъ такимъ способомъ числомъ —  $947.0$  — разность  $6v_1 + 3.1$ , а значитъ — въ гексагидробензолѣ 6 простыхъ связей.



Покончивъ съ конституціею вышеназванныхъ трехъ углеводовъ, Д. въ слѣдующихъ главахъ занимается рѣшеніемъ вопросовъ: 1) о „предѣльныхъ значеніяхъ“, внутри которыхъ должны лежать теплоты образованія различныхъ углеродныхъ связей, 2) о теплотѣ горѣнія „изолированного“ углероднаго атома и кстати о теплотѣ образованія двухъ стадій окисленія углерода, и, наконецъ, заручившись такимъ матеріаломъ, переходитъ къ важнѣйшему вопросу 3) объ „абсолютныхъ значеніяхъ“ теплоты образованія различныхъ углеродныхъ связей.

Было бы утомительно для читателя шагъ за шагомъ слѣдить за ходомъ всѣхъ относящихся сюда соображеній Диффенбаха, а потому я позволю себѣ выжать, если можно такъ выразиться, сущность его разсужденій, чтобы перейти затѣмъ къ обсужденію достоинствъ—или скорѣе недостатковъ—этой работы.

Согласно ур. (3):  $v_3 = 3v_1 - 44.86$ ; поэтому, предположивъ (?), что  $3v_1$  не можетъ быть  $> 44.86$ , а лишь равно или меньше этой величины, Д. получаетъ  $v_3 \leq 0$  и тотчасъ же отказывается признать возможность такихъ случаевъ; такъ какъ (выразимся его словами) „es ist schwer zu begreifen, das eine Bindung existieren sollte, zu deren Lösung keine Arbeit erforderlich ist, der mithin auch keine Kraftwirkung entspricht“ (стр. 578, стр. св. 18). Это разсужденіе относится къ случаю  $v_3 = 0$ ; также мало вѣроятнымъ („etwas unmögliches“—стр. св. 27) представляется Диффенбаху случай  $v_3 < 0$ . А изъ этого слѣдуетъ, что  $v_3 > 0$  или  $v_1 > 15.0$ .

Въ подкрѣпленіе такого вывода Д. приводитъ два соображенія, а именно, что ацетиленъ  $\text{CH} \equiv \text{CH}$  только при ярко-красномъ каленіи переходитъ въ бензолъ (слѣд., тройная связь весьма прочна) и что для *одной молекулы*, начинающей распадаться уже при  $500^\circ$ , количество сообщеннаго для полнаго ея распада тепла должно, по вычисленіямъ Больцмана, быть не менѣе 28,5.

Такъ опредѣляется для  $v_1$  нижній предѣлъ; но какъ опредѣлить верхній? Для этой цѣли Д. пользуется, по существу, тѣмъ же приемомъ, за который былъ осужденъ раньше Томсентъ, по адресу котораго все за тотъ же приемъ посылаетъ упрекъ и Д. (стр. 581, стр. 6 св.). Дѣло заключается въ слѣдующемъ. Вы-



ведя изъ сравненія теплотъ горѣнія  $\text{COS}$  и  $\text{CO}$  теплоту присоединенія атома сѣры къ углероду (но — замѣтите — окисленному) — 63·05, Д. принимаетъ тоже число и для теплоты присоединенія атома сѣры къ группѣ  $\text{CS}$ , почему на долю послѣдней остается (изъ  $\text{CS}^2 + 264·55$ ) только 201·50. Слѣдовательно, теплота горѣнія изолированнаго атома углерода должна быть меньше этого числа, а потому (по ур. 1)  $v_1 < 48·0$ .

Разъ найдены предѣлы для  $v_1$ , при помощи (2) и (3) опредѣляются они и для  $v_2$  и  $v_3$ .

Положивъ, далѣе, въ силу этихъ выводовъ,  $v_1 = 15·0 + x$ , Д. получаетъ (по ур. 1)

$$\int \text{C} = 105·97 + 2x,$$

т. е. величину значительно (?) большую противъ выведенной Томсеномъ.

Тутъ же приводятся соображенія относительно теплоты присоединенія перваго атома кислорода къ углероду (по Д.  $68·6 + 2x$ ) и теплоты образованія связи углеродныхъ атомовъ въ аморфномъ углѣ (по Д.  $39·0 + 2x$ ).

Наконецъ, Д. приступаетъ къ опредѣленію „абсолютной величины“ теплоты образованія связей. Для этого онъ полагаетъ  $v_1 = 15·15, 15·15 \times 2$  и  $15·15 \times 3$  (высшій предѣлъ), причемъ ур. (2) и (3) даютъ соотвѣтствующія значенія для  $v_2$  и  $v_3$ .

Такъ какъ при  $v_1 = 15·15$  оказывается, что  $v_2 = 15·15$  и  $v_3 = 0$ , то Д. отказывается принять такую возможность — „denn es wurde gezeigt, dass die Wärmewerthe, um die es sich hier handelt, beträchtlich höhere sein müssen“ (по Д.  $v_2 \geq \frac{15·0}{81·0}$  и  $v_3 \geq \frac{0}{99·0}$  соотвѣтственно верхнему и нижнему предѣламъ для  $v_1$ ).

Но и третій случай (т. е.  $v_1 = 15·15 \times 3$ ) невозможенъ по Д. потому, что  $v_1$  должно быть гораздо меньше 48·0, а не такъ близко. Выводъ ясенъ: должно принять  $v_1 = 15·15 \times 2$ , откуда (при помощи ур. 2, 3, 4) опредѣляются величины  $v_2, v_3$  и  $w$ , что даетъ Диффенбаху возможность выставить слѣдующія положенія: тепло образованія двойной связи равно теплу образованія тройной и каждая изъ этихъ величинъ равна  $\frac{3}{2}$



тепла образованія простой связи; тепло образованія триметиленной связи представляет  $\frac{3}{4}$  тепла образованія простой (или  $\frac{1}{2}$  двойной).

Центръ тяжести этихъ выводовъ покоится на величинѣ  $v_1$ ; поэтому-то Д. и пробуетъ подтвердить принятую для  $v_1$  величину инымъ путемъ. Онъ пользуется для этого сравненіемъ теплоты горѣнія уксуснаго альдегида, найденной опытно, съ теплотою горѣнія этого тѣла, выводимой по его схемѣ. Результатъ получается удовлетворительный:  $v_1$  оказывается равнымъ 32.0 (т. е. на 7% больше первоначально принятой, что Д. приписываетъ неточности числа, даннаго Томсеномъ, для уксуснаго альдегида).

Послѣ этого легко уже находится, что

$$\int C = 166.57$$

$$\text{и } \int H_c = 11.04,$$

а на основаніи этихъ данныхъ вычисляется и цѣлая таблица теплотъ горѣнія различныхъ углеводовъ.

И хотя совпаденіе вычисленныхъ величинъ съ найденными опытно оказывается болѣе, чѣмъ удовлетворительно, Д. скромно замѣчаетъ: „Dieses günstige Ergebniss kann allerdings nicht als Beweis für die Richtigkeit der Theorie angesehen werden, denn zu ganz ähnlichen Resultaten würden wir kommen, wenn wir zur Berechnung der Verbrennungswärmen die unbestimmten Werthverhältnisse benutzen, welche durch die Gleichungen 1 a) und b), 2), 3) 4)... ausgedrückt werden“.

Такова сущность этой довольно длинной работы. Не соглашаясь съ нѣкоторыми приемами разсужденій и основанными на нихъ выводами автора, я позволю себѣ теперь указать, какіе именно пункты мнѣ кажутся слабыми.

Мнѣ прежде всего кажется, что при выводѣ какихъ бы то ни было постоянныхъ никогда не слѣдуетъ пользоваться начальными членами гомологическихъ рядовъ, во чемъ уже упоминалось мною на стр. 30 и 43, и метанъ является въ этомъ отношеніи тѣмъ болѣе неудобнымъ, что число Бертелло для его тепло-



ты горѣнія—213·5 замѣтно разнится (ок. 0,8%) отъ числа Томсена—211·9.

Но допустимъ на время, что ни то, ни другое изъ этихъ обстоятельствъ не имѣютъ существеннаго значенія и что, слѣд., константы Диффенбаха въ извѣстной мѣрѣ вѣроятны. Однако, слѣдуетъ ли изъ этого, чтобы константы эти, выведенныя на примѣрахъ жирнаго ряда, сохраняли то же численное значеніе и для ряда ароматическаго? Мнѣ это представляется невѣроятнымъ. И Д., казалось-бы, долженъ былъ такъ думать, послѣ того какъ самъ же онъ вывелъ, что тепло образованія триметиленной связи вдвое меньше тепла образованія двойной и на 7·6 меньше противъ простой. А между тѣмъ, переходя къ обсужденію конституціи бензола, Д. беретъ уравненіе открытой цѣпи  $9v_1 + 792·4$ , т. е. не придаетъ никакого значенія ни замыканію 6-ти углеродовъ въ кольцо, ни образованію внутри послѣдняго трехъ совсѣмъ своеобразныхъ связей.

Такой же упрекъ—и еще въ большей мѣрѣ—можно сдѣлать Диффенбаху и по поводу обсужденія имъ конституціи нафталина, не говоря уже о довольно произвольномъ увеличеніи теплоты горѣнія этого тѣла на цѣлыхъ 20·5.

Самый же разительный фактъ непоследовательности разсужденій имѣетъ мѣсто въ отношеніи гексагидробензола. Не трудно припомнить, что, пользуясь константою, даваемою Штоманомъ для *ароматическихъ* гомологовъ, Д. изъ теплоты горѣнія гексагидротолуола выводитъ теплоту горѣнія гексагидробензола. Прежде всего гексагидробензолъ есть гексаметиленъ, а для полиметиленовъ константа (если бы и дѣйствительно она существовала) не выведена. Кромѣ того на основаніи того, что мною говорилось (стр. 41) о теплотѣ горѣнія нонафтаеновъ, должно думать, что кавматомодуль гомологій для этихъ тѣлъ долженъ колебаться около 145·0.

Далѣе, гексагидротолуолъ не представляетъ въ строгомъ смыслѣ гомолога гексагидробензола; онъ есть метилированный гексагидробензолъ, и скорѣе должно бы пользоваться „константою“ метилированія.



Наконецъ, самая схема горѣнія гексагидробензола, въ виду опять-таки соображеній самого же Диффенбаха относительно триметилена, должна быть иною, а именно:

$$\int C_6H_{12} = 6 \int C + 12 \int H_c - 6w,$$

или, на основаніи (1):

$$\int C_6H_{12} = 950 \cdot 10 + 6v_1 - 6w.$$

Если, затѣмъ, примемъ во вниманіе (4), тогда получимъ:

$$\int C_6H_{12} = 996 \cdot 0,$$

— число, до 5% разнящееся отъ принятаго (947·0) Диффенбахомъ. Впрочемъ послѣднее число не внушаетъ особеннаго довѣрія какъ потому, что для вывода его принята „постоянная“—156·0, такъ и потому также, что теплота испаренія гексагидробензола принята равною теплотѣ испаренія бензола безъ достаточныхъ основаній.

Перейдемъ теперь къ вопросу объ абсолютной теплотѣ образованія связей. Диффенбахъ не допускаетъ, чтобы  $v_3$  могло быть  $< 0$ , т. е. эндотермично, находя это невозможнымъ. Но вѣдь если держаться такой аргументаціи, то придется отказать въ существованіи цѣлымъ десяткамъ эндотермическихъ соединеній! А между тѣмъ они существуютъ.

Ссылки его на ацетиленъ и іодъ, по моему мнѣнію, крайне неудобны: въ отношеніи перваго — потому, что, какъ всѣмъ извѣстно, превращеніе ацетилена въ бензолъ идетъ весьма нечисто и въ самомъ маломъ размѣрѣ, въ отношеніи же втораго — по полному отсутствію чего либо подобнаго углероднымъ связямъ.

Искусственною представляется также и установка верхняго предѣла для  $v_1$ , а подкрѣпленіе принятаго числа примѣромъ уксуснаго альдегида еще болѣе страдающимъ отсутствіемъ обоснованности, такъ какъ при этомъ теплота образованія СО гипотетически принимается равною  $38 \cdot 3 + 2v_1$ .

Разъ же это такъ, то объ абсолютныхъ значеніяхъ связей не можетъ быть рѣчи, а слѣд. и теплоты горѣнія  $\int C$  и  $\int H_c$ , выводимыя при помощи такихъ шаткихъ основаній, являются не заслуживающими довѣрія.



Что же касается даваемой въ концѣ таблицы горѣнія различныхъ углеводородовъ, то она по достоинству оцѣнена Томсеномъ, какъ это мы увидимъ немного далѣе.

Обратимся теперь ко второй (последней) статьѣ Ю. Томсена<sup>1)</sup>.

Разсмотрѣніе углеводородовъ жирнаго ряда привело этого ученаго къ выводу слѣдующаго общаго уравненія:

$$f. C_a H_{2b} = a. \alpha + b. \beta + 0.58, \quad (1)$$

для котораго имъ же найдены слѣдующія значенія постоянныхъ: (2)  $\alpha = 106.17$  и  $\beta = 52.35$ , причемъ онъ выяснилъ, что  $\alpha$  представляетъ *разность* теплотъ горѣнія изолированнаго атома углерода и двухъ простыхъ связей между углеродными атомами, а  $\beta$  есть *сумма* теплоты горѣнія двухъ прикрѣпленныхъ къ углероду водородныхъ атомовъ и тепла образованія простой связи между двумя углеродами. Это можетъ быть выражено такими равенствами:

$$\begin{aligned} \alpha &= 106.17 = x - 2v_1 \\ \beta &= 52.53 = 2y + v_1. \end{aligned} \quad (4)$$

Въ той же первой статьѣ Ю. Томсенъ установилъ соотношенія между теплотами образованія различныхъ связей въ видѣ отношеній—

$$\begin{aligned} 2v_1 - v_2 &= 15.47 \\ 3v_1 - v_3 &= 43.92 \end{aligned} \quad (3)$$

Здѣсь  $v_1$ ,  $v_2$  и  $v_3$  имѣютъ тотъ же смыслъ, какъ и у Диффенбаха.

Послѣ этого Ю. Томсенъ переходитъ къ обобщенію формулы (1). Для этого онъ подставляетъ вмѣсто  $\alpha$  и  $\beta$  ихъ значенія, изъ (4), а членъ, содержащій общимъ множителемъ  $v_1$ , замѣняетъ  $\Sigma v$ , чрезъ что вопросъ о характерѣ связей остается открытымъ.

Такъ получаютъ слѣдующія основныя выраженія:

$$f C_a H_{2b} = ax + 2by - \Sigma v + 0.58 \quad (6)$$

<sup>1)</sup> Zeits. f. phys. Chem., 7 (1891), 55.



$$\left. \begin{aligned} 2\gamma &= 105.62 - \frac{x}{2} \\ -v_1 &= 53.08 - \frac{x}{2} \\ -v_2 &= 121.63 - x \\ -v_3 &= 203.18 - \frac{3}{2}x \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Совокупность этих равенств обладает слѣдующимъ интереснымъ свойствомъ: при вычисленіи теплоты горѣнія какого либо углеводорода (Ю. Томсенъ приводитъ въ примѣръ дипропаргиль  $C^6H^6$ , мною это провѣрено на діацетиленъ  $C^4H^2$ , амиленъ  $C^3H^{10}$  и пропанъ  $C^3H^8$ ) членъ, содержащій  $x$ , дѣлается равнымъ 0, а слѣдовательно теплота горѣнія углеводорода опредѣляется независимо отъ теплоты горѣнія изолированного углероднаго атома.

При этомъ случаѣ Ю. Томсенъ, отрицая возможность вывода теплоты горѣнія изолированного атома углерода изъ рассмотрѣнія теплотъ горѣнія углеводородовъ (въ противоположность Диффенбаху), заявляетъ (стр. 57, стр. 20 сн.), что онъ позже покажетъ вѣроятность гипотетическаго для  $x$  числа 135.34 (изъ сравненія  $CO^2$  и  $CO$ ). По поводу же работы Диффенбаха онъ высказывается слѣдующимъ весьма рѣшительнымъ образомъ:

„Diese Uebereinstimmung“—рѣчь идетъ о данной Диффенбахомъ таблицѣ опытно найденныхъ и вычисленныхъ теплотъ горѣнія—„bietet aber nicht den entferntesten Beweis für die Zuverlässigkeit seiner Zahl, denn die berechnete Verbrennungswärme des Moleküls ist ganz von dem angenommenen numerischen Werte der Verbrennungswärme des isolierten Kohlenatoms unabhängig. Man mag dieselbe gleich Null oder 100000 setzen, das Resultat bleibt doch dasselbe“.

Затѣмъ Ю. Томсенъ задается вопросомъ—приложима-ли непосредственно формула (6) къ углеводородамъ замкнутой цѣпи? Оказывается, что нѣтъ: вычисленная для триметилена, величина сильно (ок. 3.3%) разнится отъ опытной (499.4—Th). Въ виду этого, пользуясь этою послѣднею, Томсенъ находитъ, что  $\Sigma v = \frac{3}{2} v_2$ , т. е. каждая изъ трехъ связей триметилена<sup>1)</sup> равна по-

<sup>1)</sup> Въ статьѣ Томсена (по опечаткѣ?) сказано пропилена.



ловинѣ двойной связи; слѣд., какъ нетрудно припомнить, выводъ тотъ же, который полученъ и Диффенбахомъ.

Изъ того факта, что теплота горѣнія триметилена (опытная) оказывается равна  $\frac{3}{2}$  теплоты горѣнія (также опытной) этилена, Томсенъ заключаетъ, что такъ называемая двойная связь состоитъ дѣйствительно изъ двухъ простыхъ связей,—только тепло образованія каждой изъ этихъ послѣднихъ въ этомъ случаѣ на 7.73 меньше, чѣмъ при предѣльномъ насыщеніи<sup>1)</sup>.

Пока все это представляло лишь пополненіе первой статьи; теперь же начинается рѣшеніе новой задачи.

Штоманомъ опредѣлены теплоты горѣнія нѣкоторыхъ углеводородовъ гомологическаго ряда. Но такъ какъ сожженные имъ тѣла были или тверды, или жидки, то Т. формулу (6) замѣняетъ болѣе короткою—не содержащую члена 0.58. При этомъ возникаетъ вопросъ: если для газообразныхъ углеводородовъ-гомологовъ разность теплотъ горѣнія была 158.7 и если затѣмъ для жидкихъ и твердыхъ она достигаетъ только величины около 155, то какъ же въ этомъ случаѣ  $u$  и  $v$  выразятся въ  $x$ ?

Томсенъ полагаетъ для этого достаточнымъ разыскать теплоту горѣнія метана въ твердомъ или жидкомъ состояніи. Для этой цѣли онъ разсматриваетъ теплоты горѣнія бензола, нафталина, антрацена, фенантрена и хризена, заимствуя числа у Штомана:

$C^6H^6$	777.3	— 455.1
$C^{10}H^8$	1232.4	— 461.5
$C^{14}H^{10}$	1693.9 <sup>2)</sup>	— 446.4
$C^{18}H^{12}$	2140.3	

При этомъ отступленіе (ок.  $\frac{1}{2}\%$ ) разности (461.5) между нафталиномъ и антраценомъ отъ разности между нафталиномъ и бен-

<sup>1)</sup> Напомню по этому поводу, что изъ равенства (2) Диффенбаха, въ томъ же предположеніи равнозначности составныхъ простыхъ связей, получается:  $\frac{1}{2}v_2 = v_1 - 7.59$ , т. е. и здѣсь совпаденіе, какъ при триметиленѣ. Это служить лучшимъ подтвержденіемъ приведенныхъ выше словъ Томсена.

<sup>2)</sup> Томсенъ беретъ среднюю (?) теплоту горѣнія антрацена—1694.3 и фенантрена—1693.5.



золомъ (455·1) или послѣднимъ и хризеномъ ( $3 \times 454·3$ ) заставляетъ Томсена считать антраценъ и фенантренъ не принадлежащими къ этой группѣ (!), а слѣд. и связи между углеродными атомами въ этихъ пяти соединеніяхъ не всѣ имѣютъ одну и ту же величину—иначе было бы постоянство разностей. Говорить ли что либо за это? Какже: наибольшее количество связей для этихъ соединеній соотвѣтственно 9, 16, 23 и 30—все на одну и ту же величину—7—разнятся, а теплоты, какъ мы видѣли, не даютъ постоянной разности (!).

Кромѣ того при *простыхъ* только связяхъ рѣшеніемъ уравненій (6) теплоты горѣнія бензола, нафталина и антрацена относительно  $x + 4y$ , т. е. теплоты горѣнія твердаго метана, получаются для этой величины невѣроятныя числа 224·2 или 219·4, тогда какъ даже для газообразнаго Томсенъ нашелъ только 211·8.

Если затѣмъ допустить *двойкаю* рода связи, тогда получаются уравненія

$$C^6H^6 = 777·3 = 6x + 6y - \Sigma v$$

$$C^{10}H^8 = 1231·8^1 = 10x + 8y - \Sigma'v$$

$$C^{14}H^{10} = 1693·9 = 14x + 10y - \Sigma''v,$$

гдѣ имѣются три неизвѣстныхъ— $y$ ,  $v_1$  и  $v_2$  ( $x$  исключается, какъ было раньше указано), опредѣленіе которыхъ Т. находитъ, однако, неудобнымъ вслѣдствіе сильной зависимости ихъ отъ точности опытныхъ данныхъ.

Какъ же рѣшить вопросъ о томъ, сколько простыхъ и сколько двойныхъ связей въ каждомъ изъ этихъ тѣлъ принять? Вотъ отвѣтъ Томсена; „Von den vielen möglichen Kombinationen habe ich nur eine gefunden, die zulässige Resultate liefert, d. h. dass die für  $y$  und  $v$  abgeleiteten Werte der Warscheinlichkeit entsprechen, besonders darf, wie schon oben besprochen, der Wert  $x + 4y$  nicht die Verbrennungswärme des gasförmigen Methans erreichen“.

<sup>1)</sup> Томсенъ беретъ это число вмѣсто 1232·4, принимая разность равною 454·3.



Комбинація эта такава:

$$C^6H^6 = 777.3 = 6x + 6y - 3v_1 - 3v_2$$

$$C^{10}H^8 = 1231.8 = 10x + 8y - 8v_1 - 4v_2$$

$$C^{14}H^{10} = 1693.9 = 14x + 10y - 11v_1 - 6v_2$$

и она даётъ:

$$f. CH^4 = x + 4y = 209.9.$$

Это число удовлетворяетъ Томсена, и онъ рѣшается подтвердить его инымъ путемъ (auf anderem Wege eine Bestätigung..... zu suchen—стр. 64).

Замѣтивъ кстати, что только что приведенныя уравненія даютъ возможность вывести соотношеніе  $2v_1 - v_2 = 7.6$ , тогда какъ для непредѣльных углеводородовъ жирнаго ряда имѣлось  $2v_1 - v_2 = 15.46$ , т. е. двойная связь у ароматическихъ углеводородовъ крѣпче, Томсенъ сопоставляетъ теплоты горѣнія трехъ фенилированныхъ метановъ: толуола (жидк.)—933.8, дифенилметана (тв.)—1655.7 и трифенилметана (тв.)—2380.4. Если затѣмъ принять, по Т., теплоту плавленія твердаго толуола равною т. плав. бензола, т. е. 2.2, причемъ теплота горѣнія толуола въ этомъ состояніи станетъ равною 931.6, тогда теплота горѣнія всѣхъ этихъ трехъ углеводородовъ можетъ быть выражена такимъ общимъ уравненіемъ:

$$f. CH^4 + n(f. C^6H^6 - 2y - v),$$

такъ какъ составъ всѣхъ ихъ можно представить  $CH^4 + n(C^6H^6 - H^2)$ . При этомъ для твердаго метана получается

$$f. CH^4 = 4y + x = 207.2.$$

По этому поводу Томсенъ замѣчаетъ, что совпаданіе (?) обѣихъ вычисленныхъ для твердаго метана теплотъ горѣнія (209.9 и 207.2) должно считать весьма удовлетворительнымъ, принимая во вниманіе особенно то обстоятельство, что *погрѣшность въ опредѣленіи теплоты горѣнія толуола только въ 0,18% даётъ измѣненіе теплоты горѣнія твердаго метана на 2.5.*

Изъ приведенныхъ результатовъ слѣдуетъ (и это весьма любопытно), что взятые для вычисленія теплоты горѣнія 8 выше-сказанныхъ тѣлъ не содержатъ большихъ неточностей (keine grössere Ungenauigkeiten—стр. 65), т. е., исходя изъ опытно



полученныхъ чиселъ, Т. провѣряетъ вычисленіемъ эти же самыя числа!

При помощи средней изъ двухъ вычисленныхъ для метана теплотъ горѣнія Т. устанавливаетъ значеніе постоянныхъ  $2u$ ,  $v_1$ ,  $v_2$ , а также константы фенилированія ( $f.C^6H^6 - 2u - v = 723 \cdot 7$ ) и сопоставляетъ затѣмъ въ таблицѣ вычисленныя и опытыя теплоты горѣнія все тѣхъ же 8 тѣлъ; согласіе получается удовлетворительное.

Сравненіе постоянной фенилированія съ теплотою горѣнія бензола даетъ Томсену  $v = -50 \cdot 7 + \frac{x}{2}$ , тогда какъ для того же  $v$  въ бензоловомъ ядрѣ онъ же раньше вывелъ  $-49 \cdot 1 + \frac{x}{2}$ ; слѣд., заключаетъ Т., простыя связи въ ядрѣ и внѣ его различны. Подтвержденіе такому выводу Т. находитъ (стр. 67) въ слѣдующихъ случаяхъ:

а) Дибензилъ — 2 бензола  $= 1811 \cdot 3 - 1554 \cdot 6 = 256 \cdot 7 = 2x + 2u - 3v$  при установленныхъ Томсеномъ постоянныхъ даетъ  $v = -50 \cdot 8 + \frac{x}{2}$ ,

и б) *Гептанъ* (?), для котораго Лугининъ нашелъ 1137·4, принявъ для него тѣ же постоянныя, доставляетъ  $v = -50 \cdot 5 + \frac{x}{2}$  (стр. 67).

Выведенныя имъ постоянныя Т. пробуетъ провѣрить слѣдующимъ образомъ. Онъ беретъ рядъ метилированныхъ въ разной степени бензоловъ и сравниваетъ въ таблицѣ найденныя для нихъ Штоманомъ теплоты горѣнія съ вычисленными изъ теплоты горѣнія бензола. Для вычисленія же Т. пользуется постоянною разностью теплотъ горѣнія гомологовъ въ 155·0, которая необходимо вытекаетъ изъ уравненія  $x + 2u - v = 155 \cdot 0$  въ виду данныхъ имъ значеній  $u$  и  $v$ . Однако, результаты этого сравненія не удовлетворяютъ Томсена; но онъ даже не рѣшается сказать, зависятъ ли эти несогласія (для двухъ членовъ 0,5—0,6%) отъ неточности экспериментальныхъ данныхъ или же — „einen anderen Ursprung haben“ (стр. 67). Затѣмъ слѣдуетъ, наконецъ, заключительная часть статьи, состоящая изъ пяти положеній.



1.—Если теплота горѣнія соединенія  $C_a H_b$  можетъ быть выражена уравненіемъ

$$f. C_a H_b = a \cdot x + 2b \cdot y - \Sigma \cdot v,$$

тогда изъ ряда чиселъ—

бензолъ, крист. 777.3

нафталинъ 1232.4

антраценъ 1694.3

фенантрень 1693.5

хризенъ 2140.3

толуолъ, жидк. 933.8

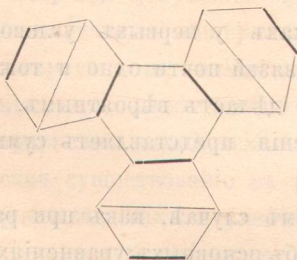
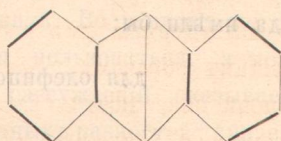
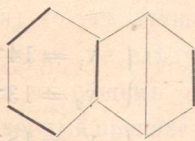
дифенилметанъ 1655.7

трифенилметанъ 2380.4

слѣдуетъ, что антраценъ и фенантрень не примыкаютъ непосредственно къ той-же группѣ, какъ бензолъ, нафталинъ и хризенъ.

2.—Четыре типическихъ ароматическихъ углеводорода—бензолъ, нафталинъ, антраценъ и хризенъ—содержать связи неодинаковаго значенія (противоположное допущеніе приводитъ къ выводу—„zu dem unsinnigen Resultate“—что твердый метанъ обладаетъ болѣею теплотою горѣнія, чѣмъ газообразный.

3.—Формулы строенія этихъ четырехъ углеводородовъ будутъ таковы:





4.—Теплоты горѣнія ихъ будутъ:

$$f. C^6H^6 = 6x + 6y - 3v_1 - 3v_2$$

$$f. C^{10}H^8 = 10x + 8y - 8v_1 - 4v_2$$

$$f. C^{14}H^{10} = 14x + 10y - 11v_1 - 6v_2$$

$$f. C^{18}H^{12} = 18x + 12y - 18v_1 - 6v_2,$$

причемъ постоянныя будутъ имѣть слѣдующія значенія:

$$2y = 104.30 - 0,5x$$

$$-v_1 = 49.09 - 0,5x$$

$$-v_2 = 105.47 - x.$$

5.—Такъ какъ для газообразныхъ углеводородовъ съ открытою цѣпью эти постоянныя были

$$2y = 105.62 - 0,5x$$

$$-v_1 = 53.08 - 0,5x$$

$$-v_2 = 121.63 - x,$$

то это показываетъ, что образованіе связей въ твердыхъ углеводородахъ сопровождается бѣльшимъ отдѣленіемъ тепла. Особенно это относится къ двойнымъ связямъ, которыя въ ароматическихъ тѣлахъ гораздо труднѣе разрушаются, чѣмъ въ другихъ тѣлахъ.

Если бы при этомъ для  $x$  приняли величину, данную Томсеномъ раньше, а именно

$$x = 135.34,$$

тогда имѣли бы:

$$\text{для олефиновъ.....} \left\{ \begin{array}{l} v_1 = 14.59 \\ v_2 = 13.71 \end{array} \right.$$

$$\text{для аромат. углеводор.} \left\{ \begin{array}{l} v_1 = 18.58 \\ v_2 = 29.87 \end{array} \right.$$

Слѣд., въ то время какъ у первыхъ углеводородовъ тепловое значеніе обоого рода связей почти одно и тоже, у вторыхъ—значительно разное, а это дѣлаетъ вѣроятнымъ, что двойная связь ароматическаго соединенія представляетъ сумму неравныхъ простыхъ связей.

Оставляя и въ этомъ случаѣ, какъ при разсмотрѣніи работы Диффенбаха, вопросъ объ основныхъ уравненіяхъ въ сторонѣ (какъ тѣ, такъ и другія суть эмпирическія формулы, построенныя въ



предположеніи ритмически правильнаго измѣненія функціи), мы обратимъ въ настоящее время наше вниманіе на иного рода вопросъ. Принимая въ соображеніе физическое состояніе ароматическихъ углеводовъ, Томсенъ не ограничивается опущеніемъ въ своей формулѣ (6) члена  $0.58$ , но считаетъ должнымъ дать и новыя значенія постояннымъ уравн. (7). Для этого онъ полагаетъ достаточнымъ разыскать теплоту горѣнія *твердаго* метана. Я уже выше говорилъ, почему мнѣ казалось бы желательнымъ не обосновывать своихъ выводовъ на свойствахъ начальныхъ членовъ гомологическаго ряда и въ частности—метана, и какъ неестественно наблюденное на жирномъ рядѣ переносить безъ оговорокъ на ароматическій. Здѣсь образуется кромѣ того въ своемъ родѣ *сегсіе* *вісіе*х. Въ самомъ дѣлѣ: чтобы установить постоянныя для ароматическихъ углеводовъ, надо найти теплоту горѣнія твердаго метана, которая въ свою очередь находится изъ данныхъ для тѣхъ же ароматическихъ углеводовъ!

Отсутствіе постоянства разности въ теплотахъ горѣнія углеводовъ, отличающихся въ своемъ составѣ на  $C^4H^2$  (даже и не гомологовъ) я считаю аргументомъ, недостаточнымъ для того, чтобы антраценъ и фенантренъ выключать изъ этой группы; въ этомъ отношеніи химическія данныя (напр., случаи синтетическаго образованія) могутъ лучше послужить. Во всякомъ же случаѣ, исключивъ ихъ, не слѣдуетъ ими пользоваться, а между тѣмъ у Томсена въ общемъ оборотѣ разсужденій оказывается исключеннымъ покорный правилу „постоянныхъ разностей“ хризень.

Тотъ фактъ, что, при допущеніи *простыхъ* только связей, для твердаго метана получается невѣроятная теплота горѣнія, можетъ быть интерпретированъ не только въ смыслѣ неправильности такого допущенія; его также удобно можно разсматривать, какъ результатъ неправильно взятой исходной точки. Оказывается, однако, что, допуская существованіе въ разсматриваемыхъ углеводородахъ какъ простыхъ, такъ и двойныхъ связей, мы встречаемся еще съ необходимостью *подыскать* такого рода число связей каждаго рода, при которомъ бы принятая нами формула да-



вала результаты, близкіе къ даннымъ опыта. Едва ли послѣ этого можно отрицать, что при этихъ соображеніяхъ не отведено значительнаго мѣста произволу.

Подыскавъ, затѣмъ, комбинаціи связей, при которыхъ его формула даетъ удовлетворительные результаты, Томсенъ вычисляетъ теплоту горѣнія метана, причемъ она оказывается равною 209·9. Какъ добросовѣстный изслѣдователь, онъ находитъ необходимымъ, раньше пользованія этимъ числомъ, провѣрить его. Это дѣлается двумя путями.

При первомъ, такъ сказать, прямомъ—для чего служатъ фенил-, дифенил- и трифенилметанъ, для метана (въ томъ же состояніи) получается 207·2, что почти что влагаетъ въ уста Томсена упрекъ малой точности экспериментальнаго метода (!) и съ другой стороны побуждаетъ для послѣдующихъ вычисленій брать среднюю—208·6.

Второй путь—круговой: это—сравненіе величинъ  $v$ . Курьезнѣе всего при этомъ то, что Томсенъ, выводя  $v$  изъ „постоянной“ фенилированія, привелъ въ примѣръ и *иптанъ*! Но когда затѣмъ тѣже постоянныя Томсенъ пробуетъ повѣрить сопоставленіемъ вычисленныхъ имъ съ найденными Штоманомъ теплотами горѣнія фенилированныхъ бензоловъ, то оказываются несогласія, и Томсенъ затрудняется объяснить это. И не мудрено: вѣдь вычисленныя теплоты горѣнія несутъ на себѣ всю сумму вліаній различныхъ неточностей и въ измѣреніяхъ, и въ особенности—допущеній. Этимъ фактомъ хорошо, на мой взглядъ, иллюстрируется та скользкость почвы, съ которою даже такой опытный изслѣдователь, какъ Томсенъ, не всегда въ состояніи справиться.

Такъ или иначе, съ той или другой стороны, но каждая изъ разсмотрѣнныхъ нами попытокъ представляетъ свои слабыя стороны. Въ этомъ всѣ онѣ сходятся, что и понятно, такъ какъ всѣмъ имъ присуща одна общая черта: это—исключительный эмпиризмъ.

При такомъ методѣ нельзя и ожидать широкихъ и строгихъ обобщеній, особенно же въ томъ случаѣ, когда имѣется предвзятая мысль. Одною изъ такихъ идей, красною нитью проходящихъ



черезъ всѣ изслѣдованія Томсена, является представленіе о теплотѣ горѣнія органическаго соединенія, какъ о періодической функціи 3-хъ переменныхъ — числа атомовъ углерода ( $n$ ), числа атомовъ водорода ( $n'$ ) и связей ( $\Sigma v$ ).

По всей вѣроятности, однако, функція эта сложнѣе; такъ, весьма возможно, что въ составъ ея входитъ и переменная  $\frac{\Delta m}{n+n'}$ .

При послѣднемъ допущеніи стало бы понятнымъ, почему колебанія кавматомодуля, въ началѣ болѣе значительныя, по мѣрѣ восхожденія въ ряду гомологовъ становятся меньшими и ложатся въ предѣлы погрѣшностей опыта. И мы видѣли такіе примѣры, хотя бы на рядѣ двусосновыхъ кислотъ щавелеваго ряда или на рядѣ жирныхъ кислотъ, какъ это замѣтилъ еще Бертело.

Возможно также, что (особенно въ случаѣ не углеводовъ, а ихъ производныхъ) этотъ, такъ сказать, „возмущающій“ членъ функціи въ своемъ дѣйствіи суммируется съ нѣкоторымъ новымъ факторомъ, скажемъ  $\varepsilon$ , зависящимъ отъ перераспределенія интрамолекулярныхъ силъ. Потому то, я склоняюсь думать, что теплота горѣнія могла бы быть выражена такъ:

$$K = f\left(n, n', \frac{\Delta m}{n+n'}, \varepsilon\right).$$

И подобно тому, какъ термодинамическій принципъ  $L - ST > 0$  для множества химическихъ реакцій превращается, благодаря ничтожной величинѣ энтропіи  $S^1$ ) въ болѣе простое правило максимума работы, такъ и въ разсматриваемомъ вопросѣ — для нѣкоторыхъ случаевъ, гдѣ вліяніе „возмущающаго“ члена ничтожно, функція была бы ясно періодическою, въ другихъ же противоположныхъ — этого бы не было.

Въ виду только что сказаннаго нельзя не радоваться попыткамъ подойти къ рѣшенію вопросовъ о теплѣ реакцій и въ частности о теплотѣ горѣнія, исходя для этого изъ тѣхъ или иныхъ общихъ соображеній. Одну изъ такихъ попытокъ представляетъ не-

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [67], 27 (1892), 566 (Le Chatelier) и 569 (Berthelot).



давно появившаяся въ печати брошюра проф. Умова—„Опытъ изысканія законовъ тепловой энергіи химическихъ реакцій“.

Установивъ два вида энергіи системы тѣлъ—энергіи *самодѣйствія* и энергіи *взаимодѣйствія*, проф. Умовъ дѣлаеть въ отношеніи химическихъ явленій допущеніе, что и при нихъ, подобно другимъ родамъ явленій, силы пропорціональны массамъ взаимодействующихъ частицъ. А вслѣдствіе этого общимъ уравненіемъ начальнаго состоянія (I) системы будетъ такое:

$$A_{11} m_1^2 + A_{12} m_1 m_2 + A_{22} m_2^2,$$

гдѣ  $m_1$  и  $m_2$ —массы взаимодействующихъ частицъ,  $A_{11}$  и  $A_{22}$ —коэффициенты *самодѣйствія*, а  $A_{12}$ —коэффициентъ *взаимодѣйствія*.

Если система эта затѣмъ перешла въ состояніе

$$A'_{11} m_1^2 + A'_{12} m_1 m_2 + A'_{22} m_2^2,$$

тогда полагая,  $A'_{11} - A_{11} = a_{11}$ ,  $A'_{12} - A_{12} = a_{12}$ ,  $A'_{22} - A_{22} = a_{22}$ , измѣненіе энергіи системы выразится слѣдующимъ образомъ:

$$a_{11} m_1^2 + a_{12} m_1 m_2 + a_{22} m_2^2. \quad (7)$$

При этомъ экзотермичность или эндотермичность этого процесса будетъ опредѣляться суммою  $a_{11} + a_{12} + a_{22}$ ; но и отдѣльныя значенія этихъ коэффициентовъ будутъ указывать на увеличеніе *связи* тѣхъ частицъ, къ которымъ рассматриваемый коэффициентъ относится. Однако, принимая во вниманіе, что не всегда сближеніе дѣйствующихъ массъ влечетъ за собою увеличеніе устойчивости (примѣръ—скрученная упругая пружина, стр. 5), авторъ предлагаетъ вмѣсто *связи* употреблять иной терминъ—уплотненіе. При этомъ уплотненіе, обусловленное дѣйствіемъ внутреннихъ силъ, увеличиваетъ устойчивость системы; если же оно было вызвано силами внѣшними, оно понижаетъ устойчивость системы.

Кромѣ основной гипотезы, на которую было уже указано, проф. Умовъ при развитіи своихъ соображеній пользовался еще слѣдующими двумя правилами (стр. 17):

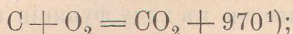
1) Измѣненіе коэффициентовъ дѣйствія должно представляться числами столь же простыми, какъ числа атомовъ, входящихъ въ химическія соединенія.



2) Тепловыя энергіи химическихъ реакцій одной и той же группы элементовъ и въ различныхъ группахъ находятся между собою въ простыхъ соотношеніяхъ.

Уравненіе (7) даетъ возможность автору разсчитать тепло образованія ряда соединений, пользуясь функціями, „видъ которыхъ получается не изъ общихъ принциповъ механики и законовъ химическихъ силъ, а составляется по термохимическимъ даннымъ“ (стр. 12).

Для поясненія приведу подробно изложенный авторомъ примѣръ образованія  $\text{CO}_2$ . Изъ термохиміи извѣстно:



согласно воззрѣніямъ автора для этого случая составляется функція втораго порядка, именно:

$$\frac{1}{2}(\text{C} + 2\text{O})^2 = \frac{1}{2}(44)^2 = \frac{1}{2} \cdot 1936 = 968,$$

или, примѣняя <sup>2)</sup> ур. (7)., подробнѣе:

$$[\text{C}, \text{O}_2] = \frac{1}{2}\text{C}^2 + \text{C} \times 2\text{O} + \frac{1}{2}(2\text{O})^2 = 968.$$

Въ этомъ послѣднемъ видѣ уравненіе даетъ возможность сдѣлать заключенія относительно измѣненій коэффициентовъ взаимодѣйствія и самодѣйствія. Такъ измѣненіе энергіи самодѣйствія кислорода выразится:

$$\frac{1}{2}(2\text{O})^2 = \frac{1}{2}(\text{O} + \text{O})^2 = \frac{1}{2}\text{O}^2 + \text{O} \times \text{O} + \frac{1}{2}\text{O}^2,$$

т. е. измѣненіе энергіи самодѣйствія каждаго атома кислорода равно  $\frac{1}{2}$ , а измѣненіе коэффициента взаимодѣйствія одного кислорода на другой равно 1 или  $2 \times \frac{1}{2}$ .

Путемъ подобныхъ разсужденій проф. Умовъ приходитъ къ вычисленію теплотъ образованія воды—580, окиси углерода—288 и т. д.

Принимая, затѣмъ, уплотненіе свободнаго элемента равнымъ нулю, авторъ получаетъ возможность при помощи развитыхъ функцій образованія различныхъ соединений составить таблицу (стр. 11) уплотненій въ кислородныхъ соединеніяхъ азота. При этомъ обна-

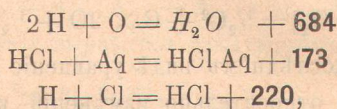
<sup>1)</sup> Проф. Умовъ употребляетъ обозначеніе, предлагаемое Оствальдомъ, такъ что 970 относится къ 100 grm. воды.

<sup>2)</sup> При этомъ  $m$  и  $m_1$  будутъ отвѣчать атомнымъ вѣсомъ.



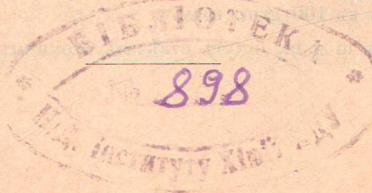
руживается, что эндотермичность окиси азота, по Томсену зависящая отъ расщепленій азота и кислорода, можетъ быть объяснена различіемъ силъ, вызывающихъ уплотненіе каждаго изъ составляющихъ элементовъ окиси азота: въ то время какъ уплотненіе кислорода вызвано силами внутренними, для азота оно зависитъ отъ силъ внѣшнихъ.

Далѣе авторъ, указавъ, что въ случаѣ большаго избытка одного изъ реагентовъ (напр. раствореніе  $\text{HCl}$  въ большой массѣ воды) функція энергій можетъ стать линейною, но что и въ этомъ случаѣ ее можно привести къ виду функціи втораго порядка, показываетъ, что и для случая двойнаго обмѣна функція сохраняетъ свои характерныя черты. Наконецъ, опираясь на приведенныя выше два правила и составивъ функцію энергій для 15 различныхъ случаевъ, проф. Умовъ показываетъ, какъ при посредствѣ только 3-хъ изъ нихъ, а именно:



могутъ быть разысканы остальные, связанныя съ ними тѣми или другими общими частями (рѣчь идетъ объ образованіи окисловъ хлора и хлорокислородныхъ кислотъ). Примѣняя тотъ же пріемъ, авторъ даетъ также таблицу для соединеній брома (стр. 26).

Заканчивая свою брошюру, проф. Умовъ между прочимъ говоритъ: „Нѣкоторая произвольность въ составленіи функцій, которая будетъ чувствоваться каждымъ при ихъ изысканіи, частью устранится болѣе точными термохимическими данными, частью будетъ соответствовать различной роли одного и того же тѣла, его различному строенію въ различныхъ химическихъ явленіяхъ“. При соединяясь къ этому взгляду, я могу только привѣтствовать попытку серьезнаго русскаго физика заняться интереснымъ и важнымъ, хотя и не всегда благодарнымъ вопросомъ. Въ болѣе обстоятельное разсмотрѣніе теоріи проф. Умова я не войду уже по тому одному, что непосредственно вопроса, мною разбираемаго, она не касается.





Складъ изданія въ конторѣ типографіи Адольфа Дарре,  
въ Харьковѣ.

Цѣна 1 р. 20 к.

12к

Въ продажѣ имѣются слѣдующія изданія:

- И. Осиповъ.* Матеріалы по вопросу объ изомеріи фумаровой и малеиновой кислотъ . . . . . Ц. 1 руб.
- Ремзенъ.* Принципы теоретической химіи, перев. съ англійскаго Ив. Осипова. . . . . Ц. 90 коп.
- Монселизъ.* Молекула газообразнаго состоянія, перев. съ итальянскаго Ив. Осипова. . . . . Ц. 40 коп.
- Гульдбергъ и Вааге.* Исслѣдованія силъ химическаго сродства, перев. съ франц. студ. Кремьянскаго, подъ редакцію И. П. Осипова . . . . . Ц. 1 р. 25 к.