

III. ТЕПЛОТА ГОРѢНІЯ И ИЗОМЕРІЯ.

1. Опытныя данныя.

Вычисленіе нижеслѣдующихъ опытовъ производилось при помощи формулы Реньо-Пфаундлера, дающей, какъ извѣстно, поправку на охлажденіе въ такой формѣ:

$$C = nv + \frac{v' - v}{t' - t} \left[\sum_{n=1}^1 \Theta + \frac{\Theta_0 + \Theta_n}{2} - nt \right],$$

причемъ имѣются слѣдующія обозначенія:

- t —средняя температура *начальной* періода (предшествующаго горѣнію);
- v^* —средняя потеря теплоты въ этомъ періодѣ;
- t' и v' —соотвѣтствующія величины для *конечнаго* періода (послѣдующаго за горѣніемъ);
- $\Theta_1, \Theta_2, \dots$ —температуры въ концѣ промежутковъ средняго періода (періода горѣнія);
- Θ_0 —начальная (minimum) температура этого послѣдняго періода;
- Θ_n —конечная (maximum) температура того же періода;
- n —число наблюденій (отчитываній) въ среднемъ періодѣ
- и C —поправка на охлажденіе.

Подъемъ температуры, очевидно, будетъ:

$$\Delta\Theta = \Theta_n - \Theta_0 + C,$$

а теплота горѣнія 1 грамма вещества выразится такъ:

$$Q_g = \frac{P_e \times \Delta\Theta - A}{p},$$

*) Величина v' всегда >0 , величина же $v >0$, если температура падала, и <0 , если она повышалась.

гдѣ P_0 — водяное значеніе системы (т. е. воды, калориметра, мѣшалки и погруженныхъ въ воду частей термометра—резервуара, части ствола и части ртути);

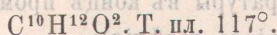
p — взятый для опыта вѣсъ (въ граммахъ) вещества;

A — число калорій, выдѣлившихся въ калориметръ вслѣдствіе образованія магнитной окиси желѣза, а также образованія, гидратаци и растворенія N^2O^5 .

Въ послѣдующихъ (пространныхъ сначала, а затѣмъ сжатыхъ) журналахъ наблюденій Q_m означаетъ молекулярную теплоту горѣнія при *постоянномъ объемѣ*, тогда какъ при обсужденіи соотношеній между теплотами горѣнія и видами изомерій (какъ и при разсмотрѣніи гомологій) я пользуюсь теплотами горѣнія при *постоянномъ давленіи*. Послѣднія, легко находятся изъ первыхъ при помощи формулы Бертело (Мес. chim., t. I, p. 115), а именно: $Q_{Tp} = Q_{Tv} + 0,5424 (n' - n'')$, гдѣ n' и n'' суть соответственно числа газовыхъ молекулъ кислорода и угольнаго ангидрида (съ азотомъ, если послѣдній находится въ соединеніи).

Молекулярную теплоту горѣнія при постоянномъ давленіи я обозначая, гдѣ это нужно, чрезъ Q_m .

Куминовая (p-изопропилбензойная) кислота



Опытъ I.

17°, 218

$p = 0,53485 \text{ gm.}$

218

$A = 27,66 \text{ cal.}$

222

$P_0 = 967,497$

224

$t = 17^\circ, 2217$

$v = -0,001$

224

224— Θ_0 .

$t' = 19^\circ, 8084$

$v' = +0,005$

19°, 180

$n = 6$

720

832

846

844

$\Theta_0 = 17^\circ, 224$

842

— Θ_n .

$\sum_{n=1}^1 \Theta = 98,422$

19°, 834

$\Theta_n = 19^\circ, 842$

832

822

$C = +0^\circ, 0256$

$$\begin{aligned}
 19^{\circ},816 & \Delta\Theta = 2^{\circ},6436 \\
 812,72 & = A \\
 806 & Q_g = 7555,65 \text{ cal.} \\
 796 & \\
 794 & 0 = v \quad \text{и } Q_m = 1239,13 \text{ Cal.} \\
 788 & \\
 784 & 0,0 = v
 \end{aligned}$$

$\bar{\Theta} =$ Опыт II.

$$\begin{aligned}
 17^{\circ},046 & p = 0,3355 \text{ grm.} \\
 044 & A = 27,66 \\
 044 & P_e = 967,519 \\
 044 &
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 18^{\circ},820 & t = 17^{\circ},0445 \quad v = 0,00059 \\
 19^{\circ},580 & t' = 19^{\circ},631 \quad v' = 0,0058 \\
 660 & \\
 666 & n = 5 \\
 664 &
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 19^{\circ},660 & \Theta_o = 17^{\circ},044 \\
 654 & \sum_{n=1}^1 \Theta = 77,726 \\
 644 & \Theta_n = 19^{\circ},664
 \end{aligned}$$

$$C = 0^{\circ},02474$$

$$\begin{aligned}
 628 & \Delta\Theta = 2^{\circ},64474 \\
 620 & \\
 618 & Q_g = 7544,49 \\
 608 & \\
 602 & \text{и } Q_m = 1237,29
 \end{aligned}$$

Средняя 2-хъ опредѣлений 1238,21;
 Бертело съ Лугининымъ нашли 1238,7,
 а Штоманъ 1237,4.

Опыт I.

Стилбенъ ¹⁾ C¹⁴H¹². Т. пл. 124° — 125°.

¹⁾ Получаемая мною изъ этихъ опредѣлений теплота горѣнія—1773.3, какъ уже я указывалъ, разнится отъ числа Бертело и Вьейля ок. 0,2%, отъ числа же Штомана (1763.2) до 0,6%. Недавно Штоманъ повторилъ опредѣленіе и нашелъ 1765.7, такъ что теперь изъ трехъ чиселъ 1765.7 (Шт.), 1773.3 (Ос.) и 1777.3 (В. В.) выводится средняя 1772.3, а изъ чиселъ Шт. и Бертело—1771.5; при этомъ мое число разнится отъ перваго изъ этихъ чиселъ до 0,06%, а отъ втораго до 0,1%. Лучшаго едва ли можно желать.

$$15^{\circ},372 \quad p = 0,2540 \text{ grm.}$$

$$372 \quad A = 27,66^{\circ}$$

$$374 \quad P_e = 967,479 \text{ „}$$

372

$$372 \quad t = 15^{\circ},3724$$

$$v = 0$$

$$17^{\circ},442$$

$$t' = 17^{\circ},9248$$

$$v' = 0,0058$$

884

972

960

960

$$n = 5$$

$$\Theta_o = 15^{\circ},372$$

$$\sum_{n=1}^1 \Theta = 71,258$$

$$17^{\circ},954$$

$$\Theta_n = 17^{\circ},960$$

948

942

938

926

920

918

906

900

896

$$C = +0^{\circ},02514$$

$$\Delta\Theta = 2^{\circ},61314$$

$$Q_g = 9844,37^{\circ}$$

$$\text{и } Q_m = 1771,98^{\circ}$$

Опыт II.

$$16^{\circ},148 \quad p = 0,2561 \text{ grm.}$$

146

146

146

146

$$A = 27,66^{\circ}$$

$$P_e = 967,379 \text{ „}$$

$$t = 16^{\circ},1464$$

$$v' = 0,0004$$

$$18^{\circ},042$$

$$t' = 18^{\circ},7102$$

$$v' = 0,006$$

606

722

744

746

744

$$n = 6$$

$$\Theta_o = 16^{\circ},146$$

$$\sum_{n=1}^1 \Theta = 92,860$$

$$18^{\circ},740$$

$$\Theta_n = 18^{\circ},744$$

738

726

720

716

704

698

694

686

680

$$C = 0^{\circ},03172$$

$$\Delta\Theta = 2^{\circ},62972$$

$$Q_g = 9825,33^{\circ}$$

$$\text{и } Q_m = 1768,56^{\circ}$$

Опытъ III.

15°,856	p = 0,25645 grm.	$\epsilon = 27,66$
858		A = 27,66
858	$P_0 = 967,359$ „	
860		
860	t = 15°,8584	v = - 0°,0005
17°,720		
18°,400	t' = 18°,4340	v' = 0°,0058
466	n = 6	
480		
480	$\Theta_0 = 15°,860$	$\sum_{n=1}^1 \Theta = 91,546$
472	$\Theta_n = 18°,472$	
18°,462		
460		
448	c = 0°,03017	
442		
440	$\Delta\Theta = 2°,64217$	
432		
422	$Q_g = 9858,71$	
418		
412	$n Q_m = 1774,56$	
404		

Нононафтенъ C_9H_{18} .—Т. кип. 135°—136°.

I.—Водяное значеніе сист. = 967,659 g. Несгор. уголь¹⁾ = 0,0002 g.

Вѣсъ вещества = 0,1895 g.

t' = 19°,6712	v' = 0°,0048	$\Theta_n = 19°,698$	$\epsilon = 0°,02409$
t = 17°,5780	v = 0	$\Theta_0 = 17°,578$	$\Delta\Theta = 2°,14409$

$$n = 6 \quad \sum_1^{n-1} \Theta = 97°,338$$

$$Q_g = 10947,5 \text{ cal.}^2)$$

¹⁾ Для введенія соотвѣтствующей поправки уголь принимался за аморфный, такъ какъ даже вооруженный глазъ не могъ подмѣтить кристалличности.

²⁾ Поправки на образованіе и раствореніе азотной к. колебались около 2,5 cal. для изонононафтена и ок. 1,8 cal. при нононафтени; это зависѣло отъ того, что желѣзная спираль при этихъ опытахъ была замѣнена платиною.

III.

Вѣсъ вещества	0 ^{gr} ,4323
$\Delta\theta$	0°,3091
Поправка	22 ^{cal} ,00
Qg	1664 ^{cal} ,20
Средняя 3-хъ опредѣлений	1660, ^c ₈
или	278, ₄ для 1 мол.

Обезвоженная виноградная к. (C⁴H⁶O⁶)ⁿ.

Кислота обезвоживалась сначала въ токъ горячаго и сухаго воздуха, подъ конецъ въ банѣ при 110°.

I.

Вѣсъ вещества	0 ^{gr} ,3357
$\Delta\theta$	0°,26701
Поправка	18 ^{cal} ,97
Qg	1860 ^{cal} ,4

II.

Вѣсъ вещества	0 ^{gr} ,6843
$\Delta\theta$	0°,5424
Поправка	22 ^{cal} ,43
Qg	1868 ^{cal} ,5

III.

Вѣсъ вещества	0 ^{gr} ,5121
$\Delta\theta$	0°,4063
Поправка	21 ^{cal} ,89
Qg	1860 ^{cal} ,6

Средняя 3-хъ опредѣлений	1863, ^c ₂
или	279, ₅ для 1 мол.

Метиловый эфиръ виноградной к. $[C^4H^4O^4(ONH^3)^2]$.

Благодаря предупредительной любезности проф. Аншютца, я имѣлъ небольшое количество этого эфира.

I.

Вѣсъ вещества.....	0 ^{gr} ,2757
Δθ.....	0°,40933
Поправка.....	26 ^{cal} ,00
Q _g	3467 ^{cal} ,0

II.

Вѣсъ вещества.....	0 ^{gr} ,3209
Δθ.....	0°,47648
Поправка.....	25 ^{cal} ,65
Q _g	3481 ^{cal} ,7

Средняя 2-хъ опредѣлений 3474,₄

или 618,₄^c для 1 мол.

Метиловый эфиръ правой винной к. $[C^4H^4O^4(ONH^3)^2]$.

Препаратъ былъ предоставленъ въ мое распоряженіе проф. Аншютцемъ.

I.

Вѣсъ вещества.....	0 ^{gr} ,3903
Прибавл. пироксилинъ.....	0 ^{gr} ,0056
Δθ.....	0°,58060
Поправка.....	37 ^{cal} ,71
Q _g	3461 ^{cal} ,6

II.

Вѣсъ вещества.....	0 ^{gr} ,5367
Прибавл. пироксилинъ.....	0 ^{gr} ,0025
Δθ.....	0°,79367

Поправка $31^{\text{cal}}, 23$

Q_g $3489^{\text{cal}}, 0$

Средняя 2-х определений $3480,3^{\text{cal}}, 0$

" " " или $619,3$

Коричная к. ($\text{C}^8\text{H}^7 - \text{CO}^2\text{H}$). Т. пл. $133^{\circ} - 134^{\circ}$.

Препаратъ отъ Кальбаума; потребовалъ продолжительной и тщательной очистки, послѣ которой анализъ далъ:

	1	2	Вычислено
C	73,13	72,79	72,97
H	5,60	5,55	5,40

I.

Вѣсъ вещества $0^{\text{gr}}, 2769$

$\Delta\theta$ $0^{\circ}, 8229$

Поправка $24^{\text{cal}}, 65$

Q_g $7039^{\text{cal}}, 7$

II.

Вѣсъ вещества $0^{\text{gr}}, 3342$

$\Delta\theta$ $0^{\circ}, 98939$

Поправка $19^{\text{cal}}, 47$

Q_g $7043^{\text{cal}}, 0$

III.

Вѣсъ вещества $0^{\circ}, 3385$

$\Delta\theta$ $1^{\circ}, 0023$

Поправка $16^{\text{cal}}, 82$

Q_g $7052^{\text{cal}}, 9$

IV.

Вѣсъ вещества $0^{\text{gr}}, 3785$

$\Delta\theta$ $1^{\circ}, 1219$

Поправка $28^{\text{cal}},65$

Q_g $7034^{\text{cal}},2$

Средняя 4-хъ опредѣленій $7042^{\text{c}},2$

„ „ „ или $1042^{\text{c}},3$

Штоманъ позже нашель $1041^{\text{c}},7$

Атроповая к. $\text{C}^8\text{H}^7 - \text{CO}^2\text{H}$.—Т. пл. $105 - 106^\circ$.

Кислота готовилась мною согласно указаніямъ Фиттига.

При анализѣ найдено:

		Вычисл.
С	73,07	72,97
Н	5,32	5,40

I.

Вѣсъ вещества..... $0^{\text{gr}},4843$

$\Delta\theta$ $1^\circ,4333$

Поправка $24^{\text{cal}},18$

Q_g $7049^{\text{cal}},1$

II.

Вѣсъ вещества..... $0^{\text{gr}},4707$

$\Delta\theta$ $1^\circ,8957$

Поправка $27^{\text{cal}},86$

Q_g $7053^{\text{cal}},4$

III.

Вѣсъ вещества..... $0^{\text{gr}},3560$

$\Delta\theta$ $1^\circ,0568$

Поправка $23^{\text{cal}},18$

Q_g $7055^{\text{cal}},3$

Средняя 3-хъ опредѣленій $7052^{\text{c}},6$

или $1043^{\text{c}},8$

Штоманъ недавно нашель $1044^{\text{c}},4$

Теребиновая к. ($C^6H^9O^2-CO^2H$). Т. пл. 173^0-174^0 .

Кислота была получена мною отъ академика Фриделя и анализирована:

C	52,99	вмѣсто	53,16
H	6,52	"	6,33

I.

Вѣсъ вещества.....	$0^{gr} 50965$
$\Delta\theta$	$1^0 05287$
Поправка	$23^{cal} 50$
Q_g	$4909^{cal} 3$

II.

Вѣсъ вещества.....	$0^{gr} 4731$
$\Delta\theta$	$0^0 9875$
Поправка	$28^{cal} 94$
Q_g	$4945^{cal} 5$

III.

Вѣсъ вещества.....	$0^{gr} 4512$
$\Delta\theta$	$0^0 9360$
Поправка	$26^{cal} 58$
Q_g	$4917^{cal} 1$

IV.

Вѣсъ вещества.....	$0^{gr} 3514$
$\Delta\theta$	$0^0 7333$
Поправка.....	$25^{cal} 58$
Q_g	$4933^{cal} 2$
Средняя 4-хъ опредѣленій.....	$4926^{cal} 3$
или	$778,6$

Тераконовая к. $[C^3H^8 = (CO^2H)^2]$. Т. пл. $158^0 - 160^0$.

Была приготовлена изъ теребиновой к. согласно указаніямъ Розера (Lieb. Ann., 220, стр. 254).

С $52,93$ вмѣсто $53,16$
Н $6,47$ „ $6,33$

I.

Вѣсъ вещества..... $0^{gr}, 2824$
Δθ $0^0, 60377$
Поправка..... $23^{cal}, 57$
Q_g $5044^{cal}, 97$

II.

Вѣсъ вещества..... $0^{gr}, 2830$
Δθ $0^0, 60346$
Поправка..... $23^{cal}, 22$
Q_g $5032^{cal}, 79$

Средняя 2-хъ опредѣленій $5038,9$

или $796,4$

α-дифенилнтарная к. $C^2H^2(C^6H^5)^2(CO^2H)^2, H^2O$.

Небольшое количество этой, равно какъ и слѣдующей изомерной ей кислоты, было получено мною отъ проф. Аншютца.

I.

Вѣсъ вещества..... $0^{gr}, 1815$
Прибавл. нафталинъ..... $0^{gr}, 0265$
Δθ $0^0, 60378$
Поправка $280^{cal}, 72$
($256,86 + 23,86$),
Q_g $6432^{cal}, 8$

Вѣсъ вещества..... 0^{gr},2087

Прибавл. нафталинъ..... 0^{gr},0224

$\Delta\theta$ 0°,65748

Поправка..... 240^{cal},91

(217,12 + 23,79),

Q_g 6402^{cal},5

Средняя 2-хъ опредѣленій..... 6417,^c₇

или 1848,^c₂ для 1 мол.

Штоманъ для безводной кислоты

получилъ..... 1810,^c₂

β -дифенилнтарная к. $[C^2H^2(C^6H^3)^2 = (CO^2H)^2]$.

I.

Вѣсъ вещества..... 0^{gr},1920

Прибавл. нафталинъ..... 0^{gr},0274

$\Delta\theta$ 0°,66189

Поправка..... 290^{cal},02

(265,59 + 24,43),

Q_g 6750^{cal},9

II.

Вѣсъ вещества..... 0^{gr},1848

Прибавл. нафталинъ..... 0^{gr},0192

$\Delta\theta$ 0°,60778

Поправка..... 210^{cal},0

(186,11 + 24,00)

Q_g 6752^{cal},0

Средняя 2-хъ опредѣленій..... 6751,^c₅

или..... 1822,^c₉

Штоманъ нашелъ меньшее число... $1806_{,8}^{\text{с}}$ ¹⁾.

Всѣ три послѣдующихъ тѣла были приготовлены мною, тща-
тельно очищены и анализированы.

Метиловый эфиръ малеиновой к. $\text{C}^2\text{H}^2(\text{CO}^2\text{CH}^3)^2$.

Т. кип. $205^{\circ} - 206^{\circ}$.

I.

Вѣсъ вещества..... $0^{\text{гр}},5098$

$\Delta\theta$ $0^{\circ},99807$

Поправка..... $25^{\text{cal}},72$

Q_g $4647^{\text{cal}},8$

II.

Вѣсъ вещества..... $0^{\text{гр}},5339$

$\Delta\theta$ $1^{\circ},04316$

Поправка..... $19^{\text{cal}},25$

Q_g $4651^{\text{cal}},72$

Средняя 2-хъ опредѣленій..... $4649_{,8}^{\text{с}}$

или..... $669_{,6}^{\text{с}}$

Метиловый эфиръ фумаровой к. $[\text{C}^2\text{H}^2(\text{CO}^2\text{CH}^3)^2]$.

Т. пл. 102° .

I.

Вѣсъ вещества..... $0^{\text{гр}},5336$

$\Delta\theta$ $1^{\circ},0257$

Поправка..... $3^{\text{cal}},9$

Q_g $4605^{\text{cal}},6$

¹⁾ Изъ журналовъ опытовъ видно, что мнѣ по малому количеству вещества приходилось довольствоваться малымъ подъемомъ температуры; прибавка нафталина при этихъ условіяхъ чувствительнѣе отзывалась на результатѣ измѣренія. Вотъ почему полагаю числа Штомана болѣе точными.

II.

Вѣсъ вещества 0^{gr},6373 $\Delta\theta$ 1°,23176Поправка 24^{cal},64 Q_g 4599^{cal},62Средняя 2-хъ опредѣленій 4602,⁶_cили 662,⁸_c для 1 мол.Штоманъ нашель 664,⁷_cМаленновый ангидридъ ($C^4H^2O^3$). Т. пл. 52°.

I.

Вѣсъ вещества 1^{gr},0203 $\Delta\theta$ 1°,47619Поправка 27^{cal},29 Q_g 3443^{cal},74

II.

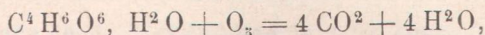
Вѣсъ вещества 0^{gr},9763 $\Delta\theta$ 1°,40827Поправка 27^{cal},15 Q_g 3432^{cal},21Средняя 2-хъ опредѣленій 3437,⁹_cили 336,⁹_c для 1 мол.Для этого тѣла имѣемъ по Штоману 334,⁷_cпо Лугинину 335,³_c

2. Дополнительные вычисления.

Въ началѣ изложенія журналовъ наблюдений была приведена формула Бертело для вычисления теплотъ горѣнія при постоянномъ давленіи. Этими именно теплотами, какъ извѣстно, и должно пользоваться при расчетѣ теплоты образованія изъ элементовъ.

При этомъ за теплоту образования CO^2 я беру число 94.3, недавно ¹⁾ найденное Бертело съ Пти для теплоты горѣнія алмаза. Теплота образования воды принимается равною 69.0.

Водная виноградная к. — Имѣемъ $Q_g = 1660^{\text{cal}}, 0$;
по уравненію



получается

$$Q_m = 278.4, \quad Q'_m = 277.6, \quad Q_f^m = +375.6.$$

Безводная виноградная к. — Такъ какъ

$$Q_g = 1863^{\text{cal}}, 2,$$

то

$$Q_m = 279.5, \quad Q'_m = 278.7, \quad Q_f^m = +305.5.$$

Метиловый эфиръ виноградной к. — Имѣемъ

$$Q_g = 3474^{\text{cal}}, 4,$$

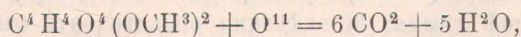
откуда

$$Q_m = 618.4, \quad Q'_m = 618.2, \quad Q_f^m = +292.6.$$

Метиловый эфиръ правой винной к. — Имѣемъ,

$$Q_g = 3480^{\text{cal}}, 3,$$

а согласно уравненію



получается:

$$Q_m = 619.5, \quad Q'_m = 619.2, \quad Q_f^m = +291.6.$$

Коричная к. — Найдено

$$Q_g = 7042^{\text{cal}}, 2;$$

уравненіе горѣнія



¹⁾ Ann. chim. phys., t. XVII, p. 80.

почему

$$Q_m = 1042.3, \quad Q'_m = 1042.8, \quad Q_f^m = +81.9.$$

Атроповая к.—Имѣемъ

$$Q_g = 7052^{\text{cal}}, 6;$$

и, слѣд.,

$$Q_m = 1043.8, \quad Q'_m = 1044.8, \quad Q_f^m = +80.4.$$

Теребиновая к.—Найдено

$$Q_g = 4926^{\text{cal}}, 3;$$

согласно уравненію



получаемъ

$$Q_m = 778.4, \quad Q'_m = 778.6, \quad Q_f^m = +226.5.$$

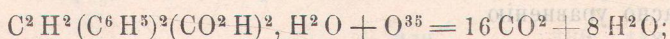
Тераконовая к.—Найдено

$$Q_g = 5038^{\text{cal}}, 9;$$

слѣдов.,

$$Q_m = 796.1, \quad Q'_m = 796.4, \quad Q_f^m = +208.7.$$

α -Дифенилянтарная к.—Уравненіе горѣнія



такъ какъ

$$Q_g = 6417^{\text{cal}}, 7;$$

то, слѣд.

$$Q_m = 1848.3, \quad Q'_m = 1849.1, \quad Q_f^m = +211.7.$$

β -Дифенилянтарная к.—Имѣли

$$Q_g = 6751^{\text{cal}}, 5;$$

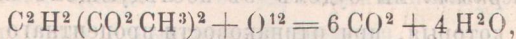
отсюда

$$Q_m = 1822.9, \quad Q'_m = 1823.7, \quad Q_f^m = +168.1.$$

Метилловый эфиръ фумаровой к.—Найдено

$$Q_g = 4602^{\text{cal}}, 6;$$

по уравненію



получается

$$Q_m = 662.8, \quad Q'_m = 662.8, \quad Q_f^m = +180.5.$$

Метилловый эфиръ малеиновой к.—Найдено

$$Q_g = 4649^{\text{cal}}, 8,$$

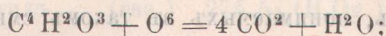
и, слѣдов.,

$$Q_m = 669.6, \quad Q'_m = 669.6, \quad Q_f^m = +172.2.$$

Малеиновый ангидридъ.—Имѣемъ

$$Q_g = 3437^{\text{cal}}, 9;$$

по уравненію горѣнія



получается

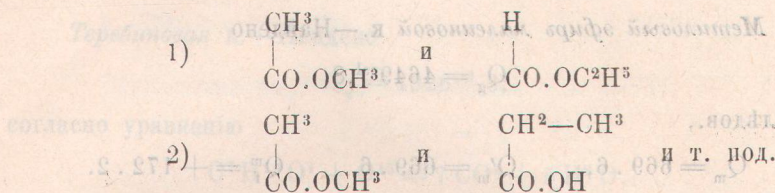
$$Q_m = 336^{\text{cal}}, 9, \quad Q'_m = 336^{\text{cal}}, 4, \quad Q_f^m = +109.8.$$

3. — Переходя теперь къ разсмотрѣнію отношеній, существующихъ между теплотами горѣнія и явленіемъ изомеріи, — условимся прежде всего относительно опредѣленій самыхъ формъ изомеріи. Это представляется необходимымъ въ виду того, что несмотря на почтенную давность открытія явленія изомеріи и до сихъ поръ не существуетъ строгаго согласія въ опредѣленіи различныхъ ея видовъ. Стоитъ только заглянуть въ рядъ учебниковъ, чтобы убѣдиться въ этомъ ¹⁾. Поэтому-то мы и должны условиться напередъ, что, впрочемъ, для насъ, русскихъ химиковъ, не пред-

¹⁾ Можно указать на нѣмецкіе учебники Рихтера (изд. 1891 г., стр. 33), Фиттига (изд. 1887, стр. 5), Кольбе (1880, стр. 19), Эрленмейера (1867 г., стр. 64).

ставить особенного труда, благодаря капитальному завѣщанію покойнаго Ал. Мих. Бутлерова: я разумѣю подъ этимъ „Введеніе къ изученію органической химіи“ ¹⁾).

Метамерными мы будемъ въ послѣдующемъ называть такіа соединенія, которыя, при одинаковости процентнаго состава и величины частицы, имѣютъ различно построенный углеродный скелеть,—говоря точнѣе, не всѣ наличные углероды связаны между собою въ непрерывную цѣль. Такъ, имѣемъ:



Приведенные примѣры показываютъ, что метамеры могутъ быть одинаковой ²⁾ или различной функции.

Полимерными назовемъ такіа тѣла, которыя при одинаковости процентнаго состава и *функции* различаются величиною частицы. Полимеровъ, понимаемыхъ въ такомъ смыслѣ, мы знаемъ въ сущности немного; какъ на примѣръ, можно указать на альдегидъ, метальдегидъ и паральдегидъ, или также — виноградную и винную кислоты. Законъ сложенія и механизмъ образованія частицъ полимеровъ въ этихъ случаяхъ неизвѣстенъ; гдѣ же онъ извѣстенъ, тамъ мы можемъ тѣло подвести подъ другія отношенія. Такъ, изодибутилень — C^8H^{16} и полагаю болѣе правильнымъ считать за изомеръ октилена и метамеръ октонафтена, хотя въ виду способа происхожденія можно его, какъ и изотрибутилень, считать за полимеръ изобутилена.

Структурные изомеры, а также физическіе—или лучше *оптическіе изомеры* опредѣляются согласно, почему объ этомъ и не будемъ говорить. Но за то является вопросъ о стереоизомерахъ,

¹⁾ См., напр., въ посмертномъ изданіи, 1887 г., стр. 41—42.

²⁾ Въ этомъ случаѣ метамеръ не можетъ быть смѣшанъ съ структурнымъ въ виду поставленнаго для послѣдняго требованія на непрерывность углеродной цѣли.

таутомерахъ и аллоизомерахъ; какъ поступить въ этомъ случаѣ? Отдавая полную дань удивленія и почтенія остроумной гипотезѣ Лебеля-Вантгоффа съ ея основательнымъ развитіемъ Вислиценусомъ, я полагаю, однако, болѣе удобнымъ отнести всѣ подобные случаи подъ рубрику невыясненной изомеріи.

Такимъ образомъ, я рассмотрю (не претендуя, впрочемъ, на абсолютную полноту) теплоты горѣнія этихъ различныхъ формъ изомеріи въ такой послѣдовательности:

- 1) Полимеры;
- 2) Оптическіе изомеры;
- 3) Метамеры;
- 4) Структурные изомеры;
- 5) Особенные изомеры.

Полимерія. — Здѣсь, какъ я уже раньше сказалъ, мы имѣемъ немного случаевъ. Для альдегида и продуктовъ его полимеризаціи мы располагаемъ слѣдующими данными:

	Q_m	Q_g
Альдегидъ (газ.)	275.5	(B.Og.) 6.241 ¹⁾
Паральдегидъ (жидк.)	813.2	6.123
Метальдегидъ (тв.)	805.8	6.098

Принимая во вниманіе различіе физическаго состоянія, мы можемъ считать теплоту горѣнія этихъ тѣлъ въ количествѣ одного грамма (Q_g) одинаковою; молекулярныя же теплоты будутъ одинаковы только для метальдегида и паральдегида, какъ тѣлъ одинаково сложной частицы. Подобнымъ же образомъ имѣемъ:

	Q_m	
Метилловый эфиръ виноградной к.	618.4	3.474 (Oc.)
” ” ” правой винной к.	619.5	3.480 (Oc.);

здѣсь для виноградной к. принята простѣйшая формула— $C^4H^6O^6$, которая, однако, въ виду изслѣдованій Аншютца и Рауля, съ большою вѣроятностью должна быть принята вдвое болѣею. Изъ

¹⁾ Въ послѣдующемъ числа съ точкою вверху будутъ относиться къ 1-му грамму вещества, съ точкою внизу—къ молекуламъ при постоянномъ давленіи.

приведенныхъ опредѣленій, при помощи формулы Бертело $Q_{ac} = Q_{et} - (Q_{al} + 2)n$, вычисляется:

	Q_m	
Винная (правая) к. (въ эфирѣ)	275.2	1'835
Виноградная " " "	274.2	1'828,

а найдено для

свободной (безводной) виноградной к. 278.7 1'863 (Ос.).

Въ виду *приближенности* самой формулы Бертело, совпаденіе должно признать хорошимъ ¹⁾.—Кромѣ этихъ, полученныхъ мною, данныхъ, существуетъ еще опредѣленіе Штомана для винной кислоты, именно $Q_m^v = 261.7$ и $Q_g = 1.745$. Однако, это число не заслуживаетъ довѣрія, какъ полученное по крайне несовершенному методу Франкланда-Штомана.

Теплоты горѣнія діамилена — $C^{10}H^{20}$ и тетраметилен — $C^{20}H^{40}$ опредѣлены Фавромъ и Зильберманомъ (также и амилена), а потому, конечно, эти опредѣленія не могутъ отвѣтить тѣмъ требованіямъ на точность, которыя предъявляются въ настоящее время. Вотъ они:

	Q_m	
Амилень C^5H^{10}	804.2	11'491
Парамилень $C^{10}H^{20}$	1582.4	11'303
Метамилень $C^{20}H^{40}$	3059.8	10'928

Если для Q_g и не имѣемъ полного совпаденія, то во всякомъ случаѣ не можемъ приписать замѣчаемыя отступленія вліянію полимерія; они зависѣли, по моему мнѣнію, отъ неполной однородности матеріала.

Для полимеровъ изобутилена Мальбо (Malbot) ²⁾ въ 1890 г. нашель:

	Q_m	
Изодибутилень C^8H^{16}	1252.5	11'183
Изотрибутилень $C^{12}H^{24}$	1858.9	11'065,
а по Томсену—Изобутилень C^4H^8	650.6	11'618.

¹⁾ Косвенное подтвержденіе тепла горѣнія винной к. можно видѣть въ томъ, что выведенная изъ него теплота образованія ея даетъ при введеніи въ термодинамическое уравненіе распределенія результатъ, согласующійся съ данными метода электропроводностей (см. Хрущовъ, Ж. Р. Ф. Х. О., 22 (1890), стр. 254).

²⁾ Ann. chim. phys., [6], 18, 405.

Судя по числамъ, полученнымъ Бертело¹⁾ для этилена— $Q_m = 341.4$ и $Q_g = 12.154$ и для пропилена— $Q_m = 507.3$ и $Q_g = 12.045$, должно думать, что данныя вышепоименованныхъ наблюдателей нѣсколько ниже истинныхъ. Въ самомъ дѣлѣ, если теплоту испаренія жидкихъ этилена и пропилена положить равною 7 Cal. (ср. стр. 22, прим.), тогда изъ данныхъ Бертело для теплоты горѣнія 1 грамма жидкаго соединенія $(CH^2)^n$ получается въ среднемъ 11.93.— Въ общемъ, однако, мы все же можемъ заключить, что *теплоты горѣнія равныхъ количествъ полимеровъ одинаковы*.

Оптическая изомерія. За послѣдніе годы этого рода тѣлъ сожжено довольно много; особенно много данныхъ доставили изслѣдованія В. Ф. Лугинина. Такъ, имъ сожженъ цѣлый рядъ соединений изъ камфарной группы:

Камфора изъ Matricaria (лѣвая) $C^{10}H^{16}O$	1416.0	9.303 (L.)
„ „ Laurus „	1414.3	9.291 (St.)
„ недѣят. („виноградная“) „	1414.2	9.290 (L.)
Борнеоль (среднее изъ двухъ) $C^{10}H^{18}O$	1467.0	9.511 (L.)
Эйкалиптолъ, жидк. „	1462.4	9.481 (L.)
Терпелинолъ (недѣят.) „	1470.0	9.530 (L.)
Терпелинолъ (дѣят.) „	1476.9	9.575 (L.)
Камфоль изъ Baldriana „	1474.8	9.561 (L.)
Камфоль (по компенсаціи) „	1476.1	9.570 (L.)
Гидратъ каучина „	1477.4	9.578 (L.)

Если принять во вниманіе, что для борнеола изъ французскаго терпентина Лугининъ нашелъ 1473.2 (и $Q_g = 9.551$) и что—далѣе—единственно эйкалиптолъ по своей теплотѣ горѣнія замѣтно отличается отъ прочихъ изомеровъ (что могло зависѣть отъ неполной чистоты его),—тогда приходимъ къ заключенію, что *теплоты горѣнія оптическихъ изомеровъ камфарной группы одинаковы* (наибольшая разность теплотъ горѣнія борнеола—1467.0 и гидрата каучина—1477.4 доходить до 0,7%).

¹⁾ Ann. chim. phys., [5], 23, 180 и 184.

Этотъ выводъ подтверждается и теплотами горѣнія камфарныхъ кислотъ. Дѣйствительно, имѣемъ:

правая камфарная к.	$C^{10}H^{16}O^4$	1250.6	6·247 (L.)
лѣвая	" "	1245.8	6·222 (L.)
виноградно-камфарная к.	" "	1253.5	6·261 (L.)
изокамфарная	" "	1250.9	6·248 (L.)

Съ другой стороны, имѣется довольно большой матеріалъ относительно теплотъ горѣнія углеводовъ ¹⁾; особенно много въ этомъ отношеніи сдѣлано Штоманомъ.

Арабиноза	$C^5H^{10}O^5$	558.3	3·722	
Ксилоза	"	561.9	3·746	
Фукоза	$C^6H^{12}O^5$	712.2	4·341	
Рамноза	"	718.5	4·379	
Сорбиноза	$C^6H^{12}O^6$	668.6	3·714	
Галактоза	"	669.9	3·721	
Фруктоза	"	675.9	3·755	
Декстроза	"	673.7	3·742	
Инозитъ	"	666.5	3·703 (B. R.)	
Декстринь	$C^6H^{10}O^5$	667.2	4·180 (B. V.)	666·2 (St.)
Инулинъ	"	678.3	4·187	— 682·0 —
Крахмалъ	"	684.9	4·228	— 677·5 —
Целлюлоза	"	680.4	4·200	— 678·0 —
Маннитъ	$C^6H^{14}O^6$	727.9		
Дульцитъ	"	723.9		
Тростниковый сахаръ	$C^{12}H^{22}O^{11}$	1352.7	3·955	
Молочный	"	1351.4	3·951	
Мальтоза	"	1350.7	3·949	
Трегалоза	"	1349.9	3·947	
Мальтоза	$C^{12}H^{22}O^{11} \cdot H^2O$	1339.8	3·721	
Молочный сахаръ	"	1345.2	3·736	
Трегалоза	"	1345.3	3·550	

¹⁾ Среди приводимыхъ соединений не для всѣхъ наблюденна оптическая дѣятельность; мнѣ казалось, однакоже, неудобнымъ расчленять эти столь естественныя группы.

Приведенныя числа съ достаточною ясностью показываютъ, что *оптически изомерныя углеводы имѣютъ одинаковыя теплоты горѣнія*.

Въ пользу такого взгляда говорятъ и недавнія измѣренія Fogh'a. Онъ нашель:

Гулонолактонъ, лѣв.	$C^6H^{10}O^6$	615.0	3'457
Маннонолактонъ, лѣв.	"	616.6	3'466
" прав.	"	618.7	3'478

Для полисахаридовъ—декстрина и т. д.—числа чувствительно разнятся; но это можетъ быть объясняется несовершенною ихъ однородностью.

Недавно Штоманъ сжегъ нѣсколько терпеновъ, что даетъ намъ возможность сопоставить теплоты горѣнія и этихъ тѣлъ ¹⁾. Штоманъ нашель:

Борнеокамфенъ	$C^{10}H^{16}$	1470.3	10'794
Терекамфенъ	"	1466.7	10'768
Теребентенъ	"	1480.6	10'870

Кромѣ того, по Бертелю и Вьейлю:

Камфенъ, недѣят.	"	1469.2	10'786
Цитреъ	"	1473.3	10'817
Теребентенъ	"	1490.8	10'945

Разность между крайними числами достигаетъ значительной величины—до 1,6⁰/₀. Правда, что полученіе этихъ тѣлъ въ образцахъ тождественной однородности весьма затруднительно; тѣмъ не менѣе столь большое различіе заставляеть обождать заключеніями до того времени, когда будетъ собрано большее количество матеріала касательно этой группы. Года два назадъ можно было не задумываясь счесть теплоты горѣнія этихъ изомеровъ одинаковыми; теперь же въ виду недавнихъ измѣреній Штомана, о которыхъ будетъ рѣчь ниже, слѣдуетъ не пренебрегать и 1⁰/₀ разности.

¹⁾ Фавръ и Зильберманъ также опредѣляли теплоту горѣнія нѣкоторыхъ представителей этой группы; однако, числа ихъ даютъ слишкомъ большія разности.

Метамерія. — Среди различных случаевъ метамеріи мы рассмотримъ нижеслѣдующіе, для которыхъ мы располагаемъ большимъ и болѣе достовѣрнымъ фактическимъ матеріаломъ:

- 1) Метамерія сложныхъ эфировъ.
- 2) Метамерія простыхъ и смѣшанныхъ эфировъ со спиртами.
- 3) " спиртовъ съ альдегидами и кетонами.
- 4) " сложныхъ эфировъ съ кислотами.

1. — Нѣсколько *метамерныхъ сложныхъ эфировъ* было сожжено еще Фавромъ и Зильберманомъ; для сопоставленія удобно взять слѣдующіе случаи:

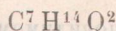
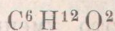
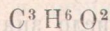
$$\begin{array}{l}
 \text{C}^3\text{H}^6\text{O}^2 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^3\text{O}. (\text{OCH}^3) \frac{Q_m}{395.3} \\ \text{CHO}. (\text{OC}^2\text{H}^3) 390.6 \end{array} \right. \quad \text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^2 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}^4\text{H}^7\text{O}. (\text{OC}^2\text{H}^3) \frac{Q_m}{822.5} \\ \text{C}^3\text{H}^9\text{O}. (\text{OCH}^3) 855.6 \end{array} \right. \\
 \text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}^2 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}^5\text{H}^9\text{O}. (\text{OC}^2\text{H}^3) \frac{Q_m}{1018.5} \\ \text{C}^2\text{H}^3\text{O}. (\text{OC}^5\text{H}^{11}) 1036.3 \end{array} \right.
 \end{array}$$

Принято въ термохиміи разность напряженій тепла реакцій выражать въ процентахъ; но при значительной разности и малости сравниваемыхъ напряженій каждаго въ отдѣльности существеннымъ является, къ какому изъ нихъ относить эту разность. Поясню сказанное примѣромъ. Для муравьиной кислоты Янгъ нашелъ, какъ молекулярную теплоту горѣнія, 62.87, а Томсенъ значительно большее число — 69.39. Если мы разность этихъ чиселъ, т. е. 6.52 отнесемъ, выражая въ процентахъ, къ меньшему числу, тогда находимъ 10,37%; относя же къ большему, получимъ 9,4%, — слѣд., на 1% меньше. Вотъ почему въ своей французской статьѣ¹⁾ дѣлая сопоставленія, я полагалъ болѣе правильнымъ относить разность къ среднему арифметическому сравниваемыхъ чиселъ. Условившись въ этомъ разъ навсегда, мы достигнемъ единообразія; кромѣ того, кто знаетъ, можетъ быть, въ разсматриваемомъ вопросѣ суждено играть роль не цѣлымъ процентамъ, а долямъ ихъ. Вѣ

¹⁾ Ann. chim. phys. [6], 20 (1890), juillet.

послѣдующемъ изложеніи такъ именно должно понимать величину k ; она равна $\frac{(Q_1 - Q_2) \times 100}{\frac{(Q_1 + Q_2)}{2}}$, гдѣ Q_1 и Q_2 суть теплоты горѣнія.

Для эфировъ, сожженныхъ Фавромъ и Зильберманомъ, это k имѣетъ слѣдующія значенія:



$$k = 1,2$$

$$3,9$$

$$1,7$$

Здѣсь колебанія не указываютъ на какое либо явленіе. Но вѣдь методъ, которымъ работали почтенные французскіе изслѣдователи, какъ указывалось раньше, стоитъ далеко ниже современнаго намъ метода, и намъ должно бы обратиться къ даннымъ, добытымъ при помощи послѣдняго; къ сожалѣнію, однако, мы располагаемъ здѣсь, несмотря на весь интересъ этого вопроса, настолько отрывочными данными ¹⁾, что должны отказаться отъ изслѣдованія этихъ случаевъ.

2.—Не менѣе разрозненный матеріалъ встрѣчаемъ мы и при попыткѣ разсмотрѣнія *метамеріи простыхъ и смѣшанныхъ эфировъ со спиртами*. Такъ мы имѣемъ всего только:

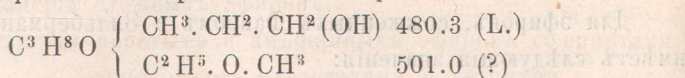
$C^2 H^6 O$	$CH^3. CH^2(OH)$, газ.	336.8 (В. М.)	$k=2,17$
	$CH^3.O. CH^3$ „	344.2 (В.)	
$C^4 H^{10} O$	$(CH^3)^2: CH. CH^2(OH)$	636.7 (L.)	$k=2,31$
	$C^2 H^5. O. C^2 H^5$	651.6 (St.)	
$C^3 H^8 O^2$	$CH^2(OH). CH^2. CH^2(OH)$	431.2 (L.)	$k=0,62$
	$CH^2: (OCH^3)^2$	433.9 (В. О.)	
$C^6 H^{14} O^2$	$(CH^3)^2: C(OH). C(OH): (CH^3)^2$	897.7 (L.)	$k=2,2$
	$C^2 H^4: (OC^2 H^5)^2$ <small>инаконъ ацеталь</small>	918.6 (L.)	

Кромѣ того можно съ нѣкоторою правдоподобностью принять для метилэтиловаго эфира число Томсена—505.9, уменьшивъ его

¹⁾ Данныя Томсена, по неразъ уже указаннымъ причинамъ, примѣнены быть не могутъ; что же касается другихъ—болѣе точныхъ, то только одинъ примѣръ можно привести:

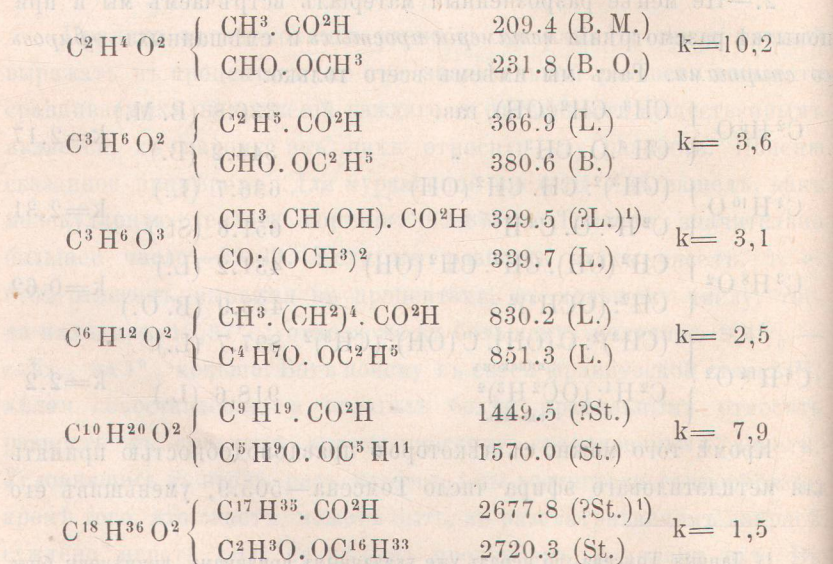
$C^5 H^{10} O^3$	$CH^3. CH(OH). CO^2 C^2 H^5$	656.0 (L.)	$k=2,1$
	$CO: (OC^2 H^5)^2$	642.2 (L.)	

на 4 Cal., такъ какъ для окиси этилена и метиловаго (простаго) эфира числа Бертело отличаются отъ чиселъ Томсена на 4 и 5 Cal. Если поэтому принять для метилэтиловаго эфира 501.0, тогда можно его сравнить съ пропиловымъ спиртомъ:



Но, повидимому, даже это уменьшенное число значительно выше дѣйствительнаго; такъ заставляеть думать величина k , равная здѣсь 4,2, въ то время какъ для первыхъ двухъ паръ она имѣеть соответственно значенія 2,17 и 2,31. Въ общемъ, однако, мы видимъ, что *теплоты горѣнія простыхъ (и смѣшанныхъ) эфировъ больше теплотъ горѣнія метамерныхъ съ ними алкоholes*. Насколько постояннымъ значеніемъ для k будетъ 2 съ дробью, должны показать дальнѣйшія изслѣдованія.

3.—Для сужденія о *метамеріи кислотъ со сложными эфирами* имѣемъ слѣдующія данныя:



¹⁾ Поставлены знаки вопроса потому, что число Лугинина получено косвеннымъ путемъ—изъ теплоты горѣнія эфира, числа же Штомана—старымъ, несовершеннымъ методомъ.

Для всѣхъ этихъ случаевъ самъ собою намѣчается общій выводъ, что *теплоты горѣнія сложныхъ эфировъ больше теплотъ горѣнія метамерныхъ съ ними кислотъ*. Кроме того для трехъ случаевъ, гдѣ теплоты горѣнія опредѣлены болѣе точно, видно также, что значеніе k , имѣющее для перваго возможнаго случая метамеріи этого рода особенно большое значеніе, *сразу затѣмъ падаетъ* и начинаетъ медленно измѣняться.

Чтобы провѣрить эти заключенія, обратимся къ двуосновнымъ кислотамъ, поныѣе обследованнымъ. Вотъ что мы имѣемъ.

$$\text{C}^4 \text{H}^6 \text{O}^4 \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{C}^2 \text{H}^4 : (\text{CO}^2 \text{H})^2 & 354.4 \text{ (L.)} \\ \text{янтарная к.} & \\ \text{C}^2 \text{O}^2 : (\text{OCH}^3)^2 & 402.1 \text{ (St.)} \end{array} \right. \quad k=11,9$$

$$\text{C}^6 \text{H}^{10} \text{O}^4 \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{C}^4 \text{H}^8 : (\text{CO}^2 \text{H})^2 & 668.9 \text{ (St.)} \\ \text{C}^4 \text{H}^4 \text{O}^2 : (\text{OCH}^3)^2 & 703.6 \text{ (St.)} \\ \text{янтарнометиловый эф.} & \end{array} \right. \quad k=5,0$$

$$\text{C}^7 \text{H}^{12} \text{O}^4 \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{C}^5 \text{H}^{10} : (\text{CO}^2 \text{H})^2 & 829.6 \text{ (St.)} \\ \text{C}^3 \text{H}^2 \text{O}^2 : (\text{OC}^2 \text{H}^5)^2 & 860.6 \text{ (L.)} \\ \text{малоновоэтиловый эф.} & \end{array} \right. \quad k=3,6$$

$$\text{C}^8 \text{H}^{14} \text{O}^4 \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{C}^6 \text{H}^{12} : (\text{CO}^2 \text{H})^2 & 985.6 \text{ (St.)} \\ \text{C}^4 \text{H}^4 \text{O}^2 : (\text{OC}^2 \text{H}^5)^2 & 1007.7 \text{ (L.)} \\ \text{янтарноэтиловый эф.} & \end{array} \right. \quad k=2,2$$

$$\text{C}^{10} \text{H}^{18} \text{O}^4 \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{C}^8 \text{H}^{16} : (\text{CO}^2 \text{H})^2 & 1296.8 \text{ (St.)} \\ \text{C}^6 \text{H}^8 \text{O}^2 : (\text{OC}^2 \text{H}^5)^2 & 1329.4 \text{ (St.)} \\ \text{диметилантарноэтиловый эф.} & \end{array} \right. \quad k=2,5$$

Такимъ образомъ приведенныя пять паръ метамеровъ подтверждаютъ сдѣланныя заключенія, и было бы весьма интересно опредѣлить теплоту горѣнія кислаго метиловаго эфира щавелевой кислоты— $(\text{CO.OH}—\text{CO.OCH}^3)$, чтобы сравнить его въ этомъ отношеніи съ малоновою кислотою, равно какъ и изслѣдовать метамеры высшаго частичнаго вѣса. Последняго рода опредѣленія показали бы, не мѣняется ли k своего знака.

4.—Посмотримъ на соотношенія между теплотами горѣнія спиртовъ съ одной стороны, а съ другой—метамерныхъ съ ними

альдеидовъ и кетоновъ; мы можемъ воспользоваться лишь нѣсколькими примѣрами. Въ этомъ отношеніи было бы въ высшей степени интересно обследовать по возможности большее число (и притомъ въ системѣ) простыхъ и смѣшанныхъ эфировъ, а также окисей алкиленовъ. Не смотря на прекрасныя изслѣдованія А. П. Эльтекова, послѣдняго рода соединенія совсѣмъ мало изучены; особенно это относится къ физико-химическому содержанію. Приведу тѣ немногіе примѣры, которыми мы пока располагаемъ.

C^3H^6O	{	$CH^3.CO.CH^3$	423.6 (F.S.)	$k=4,4$
		$CH^2:CH.CH^2(OH)$	442.7 (L.)	
		$C^2H^5.CO$	440.7 (?Th.)	
$C^5H^{10}O$	{	$C^2H^5.CO.C^2H^5$	736.9 (L.)	$k=2,2$
		$CH^2:CH.CH(OH).C^2H^5$	753.2 (L.)	
		$C^4H^9.CO$	742.2 (L.)	$k=1,4$
$C^7H^{14}O$	{	$C^3H^7.CO.C^3H^7$	1053.8 (L.)	?
		$CH^2:CH.C(OH):(C^2H^5)^2$		
		$C^6H^{13}.CO$	1062.6 (L.)	

энантолъ

Одно только вѣроятное заключеніе мы и можемъ сдѣлать, — именно, что *теплоты горѣнія ненасыщенныхъ спиртовъ больше теплотъ горѣнія метамерныхъ съ ними альдеидовъ и кетоновъ*. Сюда же отнесемъ слѣдующіе два случая:

C^2H^4O	{	$CH^3.CO$ (газ.)	275.5 (B.O.)	$k=11,3$
		$CH^2.O.CH^2$ (газ.)	308.4 (B.)	
$C^4H^8O^2$	{	$C^3H^7.CO^2H$	522.7 (St.)	$k=4,5$
		$CH^3.CH(OH).CH^2.CO$ альдолъ	546.9 (L.)	

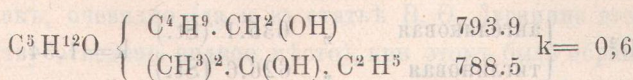
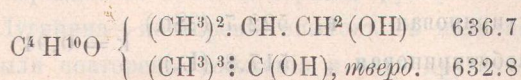
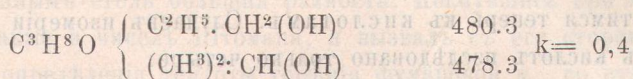
Структурная изомерія.—а) Разсмотримъ прежде всего соединенія *жирнаго ряда*.

Среди углеводородовъ мы имѣемъ только одинъ хорошо изслѣдованный въ занимающемъ насъ смыслѣ случай:

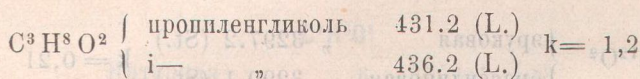
дипропаргиль $CH \equiv C - CH^2 - CH^2 - C \equiv CH$ (газ.) 854.5 (B.)
диметилдиацетиленъ $CH^3 - C \equiv C - C \equiv C - CH^3$ (тв.) 848.3 (L.)

Разность въ теплотахъ горѣнія этихъ двухъ тѣлъ, заключающихъ, какъ видно изъ формулъ, совершенно одинаковыя связи, въ громадной своей части зависить, конечно, отъ различія того физическаго состоянія, въ которомъ оба они были изслѣдованы.

Для спиртовъ имѣемъ измѣренія теплотъ горѣнія слѣдующихъ изомеровъ, принадлежащія В. О. Лугинину:

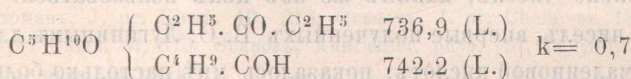
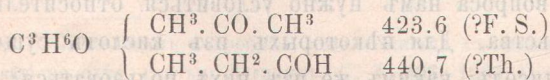


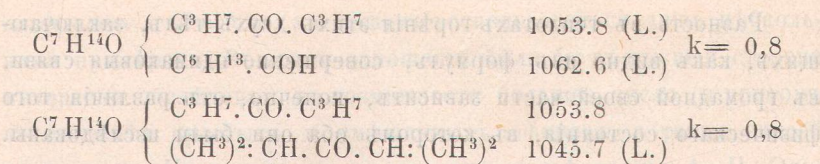
Также для многоатомныхъ спиртовъ, кромѣ приведенныхъ при разсмотрѣніи оптическихъ изомеровъ, можно указать на



Этотъ послѣдній случай, гдѣ k достигаетъ величины 1,2, долженъ быть еще разъ изслѣдованъ, такъ какъ погрѣшность стараго французскаго метода, которымъ эти опредѣленія сдѣланы, доходитъ до 1⁰/. И я позволяю себѣ думать, что новыя измѣренія дадутъ числа, своимъ различіемъ не превышающія 0,5⁰/, т. е. лежащія въ предѣлахъ погрѣшностей современнаго метода. Думаю же такъ потому, что даже изомеры въ столь различныхъ физическихъ состояніяхъ, какъ твердое и газообразное—рѣчь идетъ о триметилкарбинолѣ и изобутиловомъ спиртѣ, даютъ разность только въ 0,6⁰/.

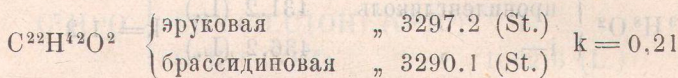
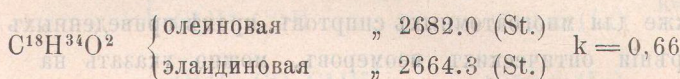
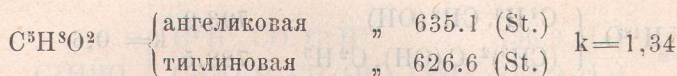
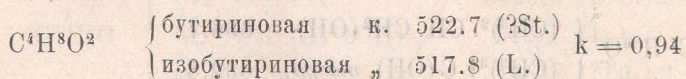
Изслѣдованы также нѣкоторые случаи изомеріи кетоновъ и альдегидовъ; такъ, имѣемъ:





И здѣсь разности лежатъ въ предѣлахъ погрѣшностей служившаго метода.

Обратимся теперь къ кислотамъ. Случаевъ изомеріи основныхъ кислотъ изслѣдовано только четыре:



Подтвердится ли вполне число Штомана для бутириновой к. при пользованіи методомъ бомбы, или новое число отступить отъ прежняго на 1—2 Cal.,—безразлично для того заключенія, которое само собою намѣчается, а именно—что *величина k убываетъ по мѣрѣ возрастанія частичнаго вѣса.*

Опредѣленія теплотъ горѣнія ненасыщенныхъ кислотъ произведены съ бомбою, а потому *разность теплотъ горѣнія кислотъ ангеликовой и тилиновой* далеко превышаетъ неизбежныя погрѣшности.

Гораздо большимъ матеріаломъ мы располагаемъ, обращаясь къ многоосновнымъ кислотамъ. Но раньше чѣмъ приступить къ разсмотрѣнію этого вопроса намъ нужно условиться относительно одного обстоятельства. Для нѣкоторыхъ изъ кислотъ существуетъ нѣсколько чиселъ; какимъ же изъ нихъ пользоваться?

Различіе чиселъ, впервые полученныхъ В. О. Лугининымъ для фумаровой и малеиновой кислотъ, показалось мнѣ настолько боль-

шимъ, что я пожелалъ ихъ провѣрить. Изъ деликатности я взялъ, однако, не свободныя кислоты, а открытыя мною эфиры ихъ, чтобы при помощи эмпирической формулы Бертело косвеннымъ путемъ получить теплоты горѣнія свободныхъ кислотъ. Разность при этомъ получилась меньшая, а это дало мнѣ поводъ сдѣлать предположеніе о томъ, чѣмъ обуславливалась наблюденная В. О. Лугининымъ столь большая разность. Коснувшись при этомъ случая также и чиселъ Штомана, я вызвалъ съ его стороны повтореніе опредѣленія теплоты горѣнія фумаровой к., со стороны же В. О. Лугинина—повтореніе опытовъ съ малеиновою к., причемъ имъ были повторены сожженія и ряда другихъ соединений ¹⁾. И такъ какъ, очевидно (да и въ статьѣ В. О. Лугинина этому обстоятельству отведено видное мѣсто), при этомъ было обращено особенное вниманіе на чистоту и однородность матеріаловъ, то я и отдаю въ послѣдующемъ (гдѣ это окажется возможнымъ) предпочтеніе числамъ нашего ученаго.

$$C^4H^6O^4$$

Янтарная	к.	*354.4 (L.)
----------	----	-------------

Изоянтарная	"	*362.5 (St.)
-------------	---	--------------

$$C^5H^8O^4$$

Глютаровая	к.	*515.0 (St.)
------------	----	--------------

Этилмалоновая	"	517.9 (St.)
---------------	---	-------------

Диметилмалоновая	"	515.3 (St.)
------------------	---	-------------

Метилянтарная	"	*520.4 (L.)
---------------	---	-------------

$$C^6H^{10}O^4$$

Адипиновая	к.	668.9 (St.)
------------	----	-------------

Пропилмалоновая	"	675.0 (St.)
-----------------	---	-------------

Метиэтилмалоновая	"	672.3 (St.)
-------------------	---	-------------

Этилянтарная	"	672.2 (St.)
--------------	---	-------------

Диметилянтарная	"	*674.5 (St.)
-----------------	---	--------------

¹⁾ Желаящимъ подробнѣе познакомиться съ этимъ обстоятельствомъ указываю на слѣд. статьи: Лугининъ, С. R. **106**, 1290; Осиповъ, С. R. за 1889 г.; Штоманъ, J. pr. Chem. **40**, 216; Осиповъ, J. pr. Chem. за 1890 г. Штоманъ, J. pr. Chem. **41**, 575; Осиповъ, Ann. chim. phys. [6], XX, juil.; Лугининъ, Ann. chim. phys. за 1891 г.

Здѣсь обозначенныя * числа получены позднѣйшими, наиболѣе достовѣрными опредѣленіями; потому-то для нашихъ цѣлей будетъ болѣе правильнымъ для сравненія кислотъ формулы $C^3H^8O^4$ взять глутаровую и метилантарную. И это тѣмъ болѣе, что для послѣдней кислоты наиболѣе раннее число 511.7 (L.) смѣнилось далѣе 515.2 (St.) и затѣмъ уже В. О. Лугининымъ для двухъ образцовъ найдено 518.3 и 520.4. Вслѣдствіе сказаннаго можно сопоставить такъ:

янтарная	Б.	354.4	$k = 2,26$
изоянтарная	"	362.5	
глутаровая	"	515.0	$k = 1,04$
метилантарная	"	520.4	
адипиновая	"	668.9	$k = 0,83$
α -диметилантарная	"	674.5	

къ нимъ можно еще добавить:

$C^8H^{14}O^4$	корковая	к.	985.6 (St.)	$k = 0,10$
	диметиладипиновая	"	986.6 (St.)	

Отсюда видно, что 1) *изомеры съ нормальными цепями даютъ меньшія теплоты горѣнія* и 2) при этомъ замѣчается *убываніе к съ возрастаніемъ молекулярнаго вѣса*.

Къ структурнымъ же изомерамъ, согласно изслѣдованіямъ Розера, должны быть отнесены:

$C^7H^{10}O^4$				
теребиновая к.	778.6 (Ос.)	$k = 2,26$		
тераконовая "	796.4 (Ос.)			

б) Среди *ароматическихъ* соединеній мы должны отличать два вида структурной изомеріи: 1) по ароматическому типу и 2) по типу жирныхъ соединеній.

1.—Что касается изомеровъ перваго типа, то въ этомъ отношеніи во всѣхъ классахъ, какъ общее правило, наблюдается, что *рядовые изомеры обладаютъ замѣтно одною и тою же теплотою горѣнія*. Такъ, имѣемъ для феноловъ и углеводовъ:

C^7H^8O		$C^8H^{10}O$	
о-крезолъ	883.0 (St.)	о-кениленоль	1035 (St.)
m- "	881.0 "	m- "	1037.5 "
p- "	882.9 "	p- "	1035.6 "

$C^6H^6O^2$		C^8H^{10}	
гидрохинонъ	683.3 (St.)	о-ксилолъ	1084.3 (St.)
резорцинъ	683.4 "	m- "	1084.2 "
пирокатехинъ	685.2 "	p- "	1084.3 "

$C^{10}H^{14}O$			
тимоль	(оксицимоль 1.4.3)	1353.7 (St.)	
карвакроль	(" 1.4.2)	1354.8 "	

и также для кислотъ:

$C^7H^6O^3$		$C^8H^8O^2$	
салициловая	к. 729.5 (St.)	о-толуоловая	к. 929.4 (St.)
m-оксибензойная	" 729.0 "	m- "	" 929.1 "
p- "	" 725.9 "	p- "	" 927.4 "

Однако, это правило слѣдуетъ считать приближеннымъ и требующимъ обстоятельной провѣрки. Въ самомъ дѣлѣ, Штоманъ раньше нашелъ: фталевая к. $C^8H^6O^4$ 771.6

изофталевая	" "	768.8
терефталевая	" "	770.9,

слѣд., въ полномъ согласіи съ правиломъ. Но эти измѣренія такъ же, какъ и другія выше приведенныя (кромѣ чиселъ для двуатомныхъ феноловъ), получены прежнимъ методомъ. И когда В. О. Лугининъ произвелъ опредѣленіе теплоты горѣнія фталевой к. по новому методу, тогда въ двухъ рядахъ опытовъ онъ получилъ 778.6 и 779.8.

Бертело съ Матиньонъ наблюдали подобное различіе теплотъ горѣнія рядовыхъ изомеровъ; они недавно нашли:

тринитробензолъ	1.3.5	663.8	о-динитробензолъ	703.5
"	1.2.4	678.5	m- "	697.0
			p- "	695.4

Кромѣ того старый методъ далъ Штоману для диметилгидрохинона 1015.1, а для изомернаго ему диметилорезорцина—1023.0,—разность чувствительную, но лежавшую въ предѣлахъ погрѣшностей; поэтому и является интереснымъ, что за разность получится при болѣе точности метода ¹⁾).

Сюда же можно отнести случаи изомеріи гидрогенизированныхъ фталевыхъ кислотъ, изученные Штоманомъ.

Дигидрофталева	к.	$C^8H^8O^4$	843.1
Δ 1. 5—дигидротерефталева	„	„	842.7
Δ 2. 5—	„	„	845.4
Δ 1. 4—	„	„	836.1
Δ 2 — тетрагидрофталева	к.	$C^8H^{10}O^4$	881.6
Δ 1 — тетрагидротерефтал.	„	„	882.8

Если не считать послѣднихъ двухъ дигидро-кислотъ, для которыхъ $k=1,11$, т. е., слѣд., достигаетъ величины, лежащей внѣ предѣловъ погрѣшностей,—тогда мы могли бы сказать, что и среди гидрогенизированныхъ бензольныхъ производныхъ *изомерія мѣста* не вліяетъ на теплоту горѣнія.

Наконецъ, можно указать также на два изомера изъ ряда нитросоединеній; оба они сожжены Бертело съ Пти ²⁾, а получены были Казёневымъ (Cazeuue). Я говорю о двухъ нитрокамфарахъ, которыя Казёневъ отличилъ названіями α -нитрокамфоры и фенолнитрокамфоры; для нихъ Бертело и Пти нашли:

α -нитрокамфора	$C^{10}H^{15}NO^3$	1371.4	$k=2,6.$
фенолнитрокамфора	„	1335.3	

Въ виду отсутствія точнаго знанія строенія этихъ соединеній, является невозможнымъ рѣшить вопросъ, приписать ли такое значительное различіе вліянію мѣста или функціи.

¹⁾ Также точно по прежнимъ наблюденіямъ Штомана для этиловыхъ эфировъ—*p*-оксибензойной и салициловой кк. имѣемъ соответственно 1043.3 и 1051.7.

²⁾ Ann. chim. Phys. [5], 20, 5.

Въ ряду *изомеровъ* различной степени *замыщенія* имѣлось нѣсколько примѣровъ одинаковости теплотъ горѣнія, какъ, напр.:

фенилэтиловый эфиръ	$C^8H^{10}O$	1057.2 (St.)
m-крезилметиловый "	" "	1057.3 "
фенилпропиловый "	$C^9H^{12}O$	1213.4 "
p-крезилэтиловый "	" "	1213.1 "
m-ксиленилметиловый эф. "	" "	1213.7 "

Но съ другой стороны наблюденія надъ цимоломъ, для котораго раньше Штоманъ нашелъ 1401.6, а недавно — значительно высшее число — 1412.5, и надъ дуроломъ съ его теплотою горѣнія 1393.9 показываютъ, что кромѣ пополненія скуднаго въ этомъ отношеніи матеріала требуется особенная тщательность работы.

Изомерія, обусловленная различнымъ видомъ *конденсаціи*, даетъ намъ слѣдующіе примѣры:

дифениль	$C^{12}H^{10}$	1510.1 (B. V.)	$k=0,61$	1494.3 (St.)
аценафтенъ	"	1521.2 "	"	1491.7

Также точно для антрацена и фенантрена числа Бертело съ Вьейлемъ даютъ разность въ 9 разъ болѣшую сравнительно съ числами Штомана:

антраценъ	$C^{14}H^{10}$	1707.6 (B. V.)	$k=0,42$	1694.3 (St.)
фенантренъ	"	1700.4 "	"	1693.5 "

Если прибавить къ этому, что для изомернаго съ этими углеводородами *толана* недавно самъ Штоманъ нашелъ 1738.2, тогда, очевидно, числа Бертело являются болѣе правдоподобными.

Этихъ примѣровъ, конечно, болѣе чѣмъ недостаточно, чтобы дѣлать какія либо заключенія, а потому обратимся къ случаямъ *изомеріи смѣшаннаго типа*, примѣры которой въ интересующемъ насъ смыслѣ можемъ заимствовать только изъ ряда кислотъ:

Фенилуксусная к.	$C^8H^8O^2$	933.2 (St.)
o-толуиловая	" "	929.4 "
Атроповая к.	$C^9H^8O^2$	1044.8 (Oc.)
коричная	" "	1042.8 "
Феноксилуксусн. "	$C^8H^8O^3$	903.0 (St.)

анисовая	к.	$C^8H^8O^3$	895.2 (St.)
миндальная	"	"	890.8 "
Мезитиленовая	"	$C^9H^{10}O^2$	1085.2 "
гидрокоричная	"	"	1085.5 "

Повидимому, здѣсь замѣчается тоже, что уже и раньше не разъ мы имѣли случай наблюдать, т. е. что съ возрастаніемъ молекулярнаго вѣса разность въ теплотахъ горѣнія изомеровъ убываетъ.

Благодаря неутомимымъ трудамъ Штомана, мы недавно получили возможность составить себѣ нѣкоторое представление о вліяніи *изомеріи жирнаго типа* на теплоты горѣнія ароматическихъ соединений. Имъ ¹⁾ изслѣдованы 14 попарно изомерныхъ пропенил- и аллилфеноловъ и ихъ производныхъ; вотъ эти соединенія:

Метилхавиколь, жд.	$C^{10}H^{12}O$	1335.1	$k=0,82$
анетоль, тв.	"	1324.2	
Сафроль жд.	$C^{10}H^{10}O^2$	1244.7	$k=0,82$
і-сафроль, "	"	1234.5	
Апіоль, тв.	$C^{12}H^{14}O^4$	1499.6	$k=0,71$
і-апіоль, "	"	1489.0	
Эйгеноль, жд.	$C^{10}H^{12}O^2$	1286.9	$k=0,69$
і-эйгеноль, "	"	1278.1	
Уксусн. эйгеноль, тв.	$C^{12}H^{14}O^3$	1498.5	$k=0,64$
" і-эйгеноль, "	"	1489.0	
Бензойн. эйгеноль, тв.	$C^{17}H^{16}O^3$	2065.3	$k=0,45$
" і-эйгеноль, "	"	2056.1	
Метилэйгеноль, жд.	$C^{11}H^{14}O^2$	1459.1	$k=0,76$
" і-эйгеноль, "	"	1448.0	

Оказывается, какъ это указываетъ Штоманъ, что 1) всѣ аллил-субституты обладаютъ большими теплотами, чѣмъ пропенильные производныя, и что кромѣ того 2) разности теплотъ горѣнія двухъ изомеровъ этого рода колеблются въ среднемъ около 10 cal. (min.—8.8, max.—11,0).

¹⁾ Berl. Ber., XXV (1892), 897 R.

Случай этотъ весьма интересенъ, такъ какъ онъ представляетъ первый примѣръ ясно выраженаго вліянія структурной изомеріи. Къ сожалѣнію, въ этихъ соединеніяхъ присутствуетъ тяжеловѣсное бензоловое ядро, чѣмъ отчасти скрадывается вліяніе различія въ строеніи жирныхъ группъ.

Особенная изомерія.—Приведу весь тотъ фактическій матеріалъ, которымъ мы въ настоящее время располагаемъ.

Жирный рядъ.—а) *Открытая цѣпь*

фумаровая к.	$C^4 H^4 O^4$	319.6 (L.)	$k=2,13$
малеиновая „	„	326.5 „	
фумаровометилловый эф.	$C^6 H^8 O^4$	662.8 (Oc.)	$k=1,17$
малеиново „	„	669.6 „	
итаконовая к.	$C^5 H^6 O^4$	476.3 (L.)	$k=1,56$
цитраконовая „	„	483.8 „	
мезаконовая „	„	478.8 „	
α -диметилантарноэтиловый эф. ¹⁾	$C^{10} H^{18} O^4$	1298.2 (Oc.)	$k=2,3$
β - „ „ „	„	1329.4 (St.)	
$\alpha\beta$ -гидромуконовая к.	$C^6 H^8 O^4$	629.1 „	
$\beta\gamma$ - „ „ „	„	629.4 „	
Слизевая к.	$C^6 H^{10} O^8$	483.9 „	
аллослизевая „	„	495.5 (Fogh.)	$k=2,37$

Эти примѣры съ достаточною убѣдительностью показываютъ, что здѣсь, въ ряду этихъ изомеровъ, нельзя установить даже приблизительныхъ правилъ. Въ самомъ дѣлѣ, для кислотъ $C^5 H^6 O^4$ замѣчается уменьшеніе k по сравненію съ кислотами $C^4 H^4 O^4$ и затѣмъ k дѣлается равнымъ нулю при переходѣ къ слѣдующему гомологу—гидромуконовымъ кислотамъ, т. е. въ общемъ намѣченный нами раньше характеръ измѣненій k снова наблюдается.

¹⁾ Для этого эфира при сжигеніи мною получены весьма согласныя числа, а именно (на 1 grm.)—6417,2, 6418,9 и 6424,1, тогда какъ для его изомера— β -эфира—числа весьма колебались. Поэтому я и отдаю числу Штомана 1329.4 предпочтеніе предъ моимъ числомъ 1304.9, хотя при моихъ числахъ и получается болѣе естественная разность $k=0,5$. Черезъ α обозначается кислота съ низшею точкою плавленія.

Но съ другой стороны вступленіе H^2 въ частицу производить замѣчательный эффектъ, вызывая вмѣсто наденія возрастаніе, какъ это видно на эфирахъ.

b) *Кольцевая цѣпь*

$\alpha\alpha$ -Триметилендикарбоновая	к.	$C^5H^6O^4$	483.2 (St.)
$\alpha\beta$ -	"	"	484.1 "
$\alpha\alpha$ -Тетраметилендикарбоновая	"	$C^6H^8O^4$	642.4 "
$\alpha\beta$ -	"	"	642.5 "

Какъ ни мало различіе въ теплотахъ горѣнія триметилендикарбоновыхъ кислотъ, но оно становится $=0$ при гомологичныхъ имъ кислотахъ $C^6H^8O^4$. Съ открытою цѣпью мы имѣемъ три кислоты формулы $C^5H^6O^4$; спрашивается, какія изъ нихъ могутъ быть съ большимъ правомъ сопоставлены съ кольцевыми кислотами $C^5H^6O^4$? Томсенъ нашелъ для теплотъ горѣнія пропилена и триметилена разность въ 6.7. Хотя позже, съ бомбою, Бертело для пропилена вмѣсто числа Томсена 492.7 нашелъ гораздо большее—507.3, но едва ли мы слишкомъ удалимся отъ истины, предположивъ, что при новомъ опредѣленіи теплоты горѣнія триметилена получится число также пропорціонально большее. Итакъ, допустимъ, что эти два углеводорода въ своихъ теплотахъ горѣнія разнятся на 6.5; въ такомъ случаѣ мы имѣли бы:

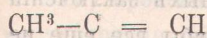
пропиленъ	507.3 (В.)
триметиленъ	513.8 (?)

И тогда было бы возможно такъ сопоставить:

пропиленъ	507.3	триметиленъ	513.8 (?)
мезаконовая к.	478.5	$\alpha\beta$ -кислота $C^5H^6O^4$	484.1
разность 28.5		разность 29.7	

Какъ бы то ни было, но теплота горѣнія итаконовой к. 476.3 настолько же почти отличается (6.9) отъ теплоты горѣнія $\alpha\alpha$ -кислоты, насколько пропиленъ отъ триметилена, а это дѣлаетъ

правдоподобнымъ, что итаконовая кислота представляет собою пропилендикарбоновую кислоту такой рациональной формулы



CO.OHCO.OH . И тогда для итаконовой кисл. можно бы

принять формулу $\text{CH}^2=\text{C}-\text{CH}^2$
 CO.OHCO.OH , что напоминало бы собою

отношения аллильного и пропенильного рядовъ, изслѣдованныхъ Штоманомъ, которыя приведены выше.—Если затѣмъ сопоставимъ одну изъ гидромуконowychъ кислотъ, напр. $\alpha\beta$, съ кислотою тетраметилендикарбоною (тоже $\alpha\beta$), тогда получается $k=2,10$.

Можно привести еще одинъ случай изомеріи, хотя кольцевая структура одного изъ изомеровъ не установлена окончательно, гдѣ замѣчается подобное же значительное различіе:

аллилдипроилкарбиноль $\text{C}^{10}\text{H}^{19}(\text{OH})$ 1544.9 (L.)

ментоль

”

1509.2

”

$k=2,3$.

Къ этимъ же соединеніямъ относятся и изслѣдованные мною изомерные нононафтенъ— C^9H^{18} .

нононафтенъ 1383.2 (Oc.) и изонононафтенъ 1384.2 (Oc.).

Для нихъ разность $=0$; но такъ какъ еще подлежитъ рѣшенію вопросъ объ ихъ истинномъ строеніи, т. е. дѣйствительно ли по крайней мѣрѣ одинъ изъ нихъ есть нометилень или это замѣщенный низшій полиметилень,—объ нихъ мы говорить не будемъ. Ароматическій рядъ.

α -дифенилянтарная к. $\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{O}^4.\text{H}^2\text{O}$ 1849.1 (Oc.)

”

безводная 1811.2 (St.)

β -

”

$\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{O}^4$ 1807.7

”

1823.7 (Oc.)

Аллокоричная

к.

$\text{C}^9\text{H}^8\text{O}^2$

1047.6

”

коричная

”

”

1042.8 (Oc.)

cis-Гексагидротерефталевая к.

$\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}^4$

928.6 (St.)

fum.-

”

”

929.5

”

Я старался въ предыдущемъ привести весь тотъ фактический, заслуживающій довѣрія матеріалъ, которымъ въ настоящее время располагаемъ. И если нельзя сдѣлать окончательныхъ заключеній въ виду того, что даже современный методъ бомбы все еще не можетъ быть названъ совершеннымъ (и свободнымъ отъ субъективныхъ качествъ наблюдателя), то все таки можно сдѣлать нѣкоторые выводы, не лишенные интереса. Я поэтому позволяю себѣ резюмировать сказанное на предыдущихъ страницахъ:

1) полимеры, сравниваемые въ равныхъ количествахъ (и въ одинаковыхъ условіяхъ физическаго состоянія) обладаютъ одною и тою же теплотою горѣнія;

2) оптическіе изомеры не разнятся чувствительно по своимъ теплотамъ горѣнія;

3) для метамеровъ а) наблюдается различіе теплотъ горѣнія, но б) оно замѣтно убываетъ по мѣрѣ возрастанія молекулярнаго вѣса сравниваемыхъ тѣлъ;

4) особенно долго поддерживается различіе теплотъ горѣнія для случая метамеріи кислотъ со сложными эфирами;

5) структурные изомеры жирнаго ряда а) въ большинствѣ случаевъ обнаруживаютъ меньшее сравнительно съ метамерами различіе теплотъ горѣнія и б) здѣсь также наблюдается убываніе различія съ возрастаніемъ молекулярнаго вѣса;

6) хотя для рядовыхъ изомеровъ ароматическаго ряда и установлена одинаковость теплотъ горѣнія, но по всей вѣроятности болѣе точныя опредѣленія этой правильности не подтвердятъ; для многихъ изъ такихъ изомеровъ разность ляжетъ въ предѣлы погрѣшностей метода;

7) тоже самое, должно думать, имѣетъ мѣсто и для изомеровъ различнаго замѣщенія и различной конденсаціи, а также для случаевъ изомеріи смѣшаннаго типа;

8) въ ароматическомъ ряду изомерія по жирному типу, сказывается въ замѣтномъ, хотя и небольшомъ различіи теплотъ горѣнія;

9) особенные изомеры въ отношеніи теплотъ горѣнія подобны структурнымъ;

10) производныя метиленоваго кольца обладаютъ большими теплотами горѣнія сравнительно съ соотвѣтствующими соединениями открытой цѣпи.

Все же это вмѣстѣ взятое приводитъ меня къ слѣдующему заключенію:

Изслѣдованіе соотношенія теплотъ горѣнія и явленія изомеріи затрудняется тѣмъ обстоятельствомъ, что выводы, получаемые на начальныхъ членахъ рядовъ, по исключительному содержанію этихъ членовъ, не могутъ быть распространяемы на послѣдующіе члены, для которыхъ, съ другой стороны, вслѣдствіе тяжеловѣсности молекулы вліяніе изомеріи часто бываетъ мало выраженнымъ.

Какъ слѣдствіе, изъ этого вытекаетъ необходимость сообразить калориметрическому методу наибольшую чувствительность. Кромѣ того изъ всего предыдущаго слѣдуетъ тогъ не лишенный практическаго значенія выводъ, что при разысканіи какихъ-либо физико-химическихъ константъ, вообще говоря, должно начинать изслѣдованіе не раньше какъ съ третьяго члена изучаемаго ряда.

Если теперь мы вспомнимъ о томъ, что обнаружилось при разсмотрѣніи зависимости между теплотою горѣнія и явленіемъ гомологіи, тогда мы—въ общемъ и цѣломъ—придемъ къ такому выводу: теплота горѣнія органическаго соединенія есть функція нѣсколькихъ переменныхъ. И какъ при выводѣ цѣлаго ряда физическихъ законовъ намъ приходится вводить коэффициентъ, зависящій отъ природы вещества, такъ, вѣроятно, и здѣсь, существуетъ такой нарушающій ясность явленія факторъ. Разсмотрѣнными нами явленія гомологіи и изомеріи указываютъ на одну сторону природы этого фактора—его связь съ вѣсомъ молекулы; но этого еще очень мало.

