

II.—ТЕПЛОТА ГОРѢНІЯ И ГОМОЛОГІЯ.

Я уже указывалъ на то, что впервые вопросъ о соотношеніи между теплотами горѣнія и явленіемъ гомологіи былъ выдвинутъ изслѣдованіями Фавра и Зильбермана. Разсмотримъ здѣсь прежде всего, какого рода опытный матеріалъ былъ этими учеными добытъ и къ какимъ выводамъ они пришли.

Изъ *углеводородовъ* были сожжены Фавромъ и Зильберманомъ болотный газъ, этиленъ, амиленъ, парамиленъ $C^{10}H^{20}$, углеводородъ $C^{11}H^{22}$, цетенъ $C^{16}H^{32}$ и метамиленъ $C^{20}H^{40}$.

Сопоставивъ теплоты горѣнія ¹⁾ гомологовъ, Ф. и З. вывели, что съ возрастаніемъ числа входящихъ группъ CN^2 *теплота горѣнія убываетъ на 37,5 cal. на каждую CN^2* ²⁾. Этотъ выводъ, сдѣланный на низшихъ членахъ, они подкрѣпляютъ сравненіемъ амилена съ метамиленомъ.—Среднюю измѣненія теплотъ горѣнія, т. е. 37,5, cal. Ф. и З. приняли за *константу* и нашли возможнымъ вычислить таблицу теоретическихъ теплотъ горѣнія. При составленіи этой таблицы они исходили изъ теплоты горѣнія амилена, которая по ихъ опредѣленіямъ равнялась 11491 cal.; прибавивъ (такъ какъ съ возрастаніемъ частицъ т. гор. 1 грамма падаетъ) къ этому числу $37,5 \times 5$, Ф. и З. получили *теоретическую* величину 11678,5 cal., которая ими и была принята за начало координатъ. Такимъ путемъ, отправляясь отъ амилена и руководясь своимъ „закономъ“, какъ называли Ф. и З. вышеприведенное правило, эти изслѣдо-

¹⁾ Для избѣжанія недоразумѣній считаю должнымъ напомнить, что всѣ числа Ф. и З. относятся къ 1 грамму вещества.

²⁾ Ann. chim. phys. [3], 34, 431.

ватели дали таблицу ¹⁾ для 20 членовъ этого ряда, тогда какъ опытно они опредѣлили теплоту горѣнія лишь шести углеводородовъ.

По этой таблицѣ вычисленная теплота горѣнія этилена равнялась 11603,5 cal., тогда какъ опытъ далъ Фавру и Зильберману значительно высшее число 11857,8 cal., что составляетъ около 2% отступленія. Они объяснили, однако, это тѣмъ, что вычислялась теплота горѣнія *жидкаго* этилена (по жидкому амилену)— „toute la différence apportée par la chaleur latente de gazeification“ ²⁾.

Для цетена ³⁾ таблица Ф. и З. давала 11078 cal., а между тѣмъ при сожженіи этого углеводорода первый опытъ далъ 11055 cal., тогда какъ два другіе—большія числа, а именно 11144 и 11154 cal. Они приняли первое число, такъ какъ „въ двухъ послѣднихъ опытахъ остались нѣкоторые слѣды угля“. Странно звучать эти слова почтенныхъ изслѣдователей: неполное сгораніе угля *повысило* теплоту горѣнія! И невольно думается, ужъ не были ли ввѣшены эти слова слишкомъ большою вѣрою въ „законъ“?

Таблица давала возможность Ф. и З. представить графически теплоты горѣнія, причемъ получилась ниспадающая прямая—результатъ весьма интересный; мы къ нему еще возвратимся.

Въ ряду **спиртовъ** ⁴⁾ Ф. и З. сожгли метиловый, этиловый, амиловый и эталь. При этомъ были получены слѣдующія данныя:

Метиловый спиртъ (1 граммъ)	5307,1 cal.
Этиловый „ „	7183,6 „
Амиловый „ „	8958,6 „
Эталь „ „	10629,2 „

Исходными величинами для вычисленія таблицъ и построенія кривой были взяты теплоты горѣнія эталя и амиловаго спирта. Чтобы имѣть понятіе объ этой таблицѣ, приведу ее въ сжатомъ видѣ—только для тѣхъ членовъ, которые были изслѣдованы и опытно:

¹⁾ Ibid., p. 432.

²⁾ Съ этимъ едва ли можно не согласиться, такъ какъ разность теплотъ горѣнія частичныхъ количествъ. Этилена жидкаго (324₉) и газообразнаго (332₁₀) будетъ около 7 Cal.—число правдоподобное и принимаемое, какъ средняя поправка на испареніе, Д. И. Менделѣвымъ (см. конецъ этой статьи).

³⁾ L. c., p. 430.

⁴⁾ Ibid., p. 434.

	Вычислено	Наблюдено
20 (CH ²) + H ² O	11000,0 cal.	—
18 (CH ²) + H ² O	10629,2 „	10629,2 cal.
.....		
5 (CH ²) + H ² O	8958,6 „	8958,6 „
.....		
2 (CH ²) + H ² O	7184,0 „	7183,6 „
1 (CH ²) + H ² O	5301,5 „	5307,1 „

Для полной сравнимости *эталя* съ другими изслѣдованными ими спиртами, Ф. и З. опредѣлили его теплоту плавленія, которая оказалась равною 29,2 cal. ¹⁾; приводимое въ таблицѣ число уже поправлено на эту величину.

Среди жирныхъ **кислотъ** были выбраны: муравьиная, уксусная, бутириновая, валерьяновая, эталевая (т. е. пальмитиновая) C¹⁶H³²O² и стеариновая к. Жерара C¹⁹H³⁸O². Изъ нихъ *муравьиная* кислота представила такія трудности при сожженіи, что сами изслѣдователи не довѣряютъ полученному ими изъ одного удавшегося опыта числу—именно 2091 cal.—и склоняются думать, что истинная теплота горѣнія этого соединенія должна быть близка къ 1900 cal. ²⁾.

Такъ какъ нѣкоторые изъ сожженныхъ кислотъ были *тѣла твердыя*, то и требовалось ввести въ полученные результаты поправки на теплоту плавленія. Ф. и З. произвели „гуртовую“, такъ сказать, поправку, принявъ для всѣхъ такихъ кислотъ теплоту плавленія равною 104 cal. ³⁾, т. е. теплотѣ плавленія пчелинаго воска. Это, на мой взглядъ, одно изъ слабыхъ мѣстъ ихъ чрезвычайно интереснаго и важнаго изслѣдованія, и вотъ почему. Докладывая (раньше появленія рассматриваемой мною работы) Парижской академіи результаты сожженія спиртовъ, они именно это число—104 cal.—приняли для теплоты плавленія *эталя*, руководясь, понятно, соображеніями довольно общаго характера. Но сами же они позже, какъ мы это только что видѣли, нашли, что въ дѣйствительности теплота плавленія *эталя* въ 3½ раза

¹⁾ L. c., p. 436.

²⁾ Ibid., p. 438.

³⁾ Ibid., p. 439.

меньше. И далѣе — сами же они на стр. 438-й, т. е. той, гдѣ начинается изложеніе результатовъ, полученныхъ съ кислотами, въ подстрочномъ примѣчаніи къ даннымъ для пчелинаго воска, говорятъ: „Ces résultats sont antérieurs au travail de M. Brodie d'après lequel la cérine ne serait pas une matière pure et contiendrait une forte proportion d'acide cérotique $C^{54}H^{94}O^2$ “. Если они подозрѣваютъ въ точности число въ 10496 cal., найденное для теплоты горѣнія пчелинаго воска, то какъ можно было въ такой степени довѣрять числу въ 100 разъ меньшему (104 cal.), при которомъ неполная чистота вещества, а также погрѣшность метода и наблюдателя имѣють несравненно высшее вліяніе!

Какъ бы то ни было, но и для кислотъ Фавромъ и Зильберманомъ была вычислена таблица для 20 членовъ и построена кривая.

Наибольшее число членовъ было изучено Фавромъ и Зильберманомъ въ ряду **сложныхъ эфировъ** съ цѣлью „изучить вліяніе изомеріи“. Ими были сожжены слѣдующія тѣла и со слѣдующимъ результатомъ:

Метиловый эфиръ муравьиной кислоты	4197,4 cal.
„ „ уксусной „	5342,0 „
Этиловый „ муравьиной „	5278,8 „
„ „ уксусной „	6292,7 „
Метиловый эфиръ бутириновой кисл.	6798,5 „
Этиловый „ „ „	7090,9 „
Метиловый „ валерьяновой „	7375,6 „
Этиловый „ „ „	7834,9 „
Амиловый „ „ „	8543,6 „
„ „ уксусной „	7971,2 „
Цетиловый „ эталевой „	10342,2 „
(blanc de baleine).	

Однако при графическомъ построеніи эти эфиры дали *два кривыхъ*, а не одну, какъ это было въ предыдущихъ случаяхъ. Изъ этого обстоятельства Ф. и З. заключили, что, будучи расположены на различныхъ кривыхъ, *изомерные* эфиры должны принадлежать къ различнымъ рядамъ. А затѣмъ, обходя вовсе вопросъ о вліяніи гомологіи въ этомъ классѣ тѣлъ, Ф. и З. обращаются

къ изомеріи; но эту часть ихъ работы мы рассмотримъ при другомъ случаѣ.

Я не привелъ полностью таблицъ, составленныхъ Фавромъ и Зильберманомъ для углеводовъ, спиртовъ и кислотъ, ради сокращенія рѣчи; но въ нихъ есть одна сторона, на которую считаю должнымъ указать.—Условимся считать разность теплотъ горѣнія двухъ сосѣднихъ гомологовъ положительною, когда теплота горѣнія растетъ съ нарастаніемъ частицы, и отрицательно—въ обратномъ случаѣ. Вотъ что наблюдается тогда по таблицамъ Ф. и З.:

	углеводороды	спирты	кислоты
	с	с	с
1(CH ²)	+38,5	+5301,5	+1915,0
2(CH ²)	—36,5	+1882,5	+1590,0
3(CH ²)	—38,5	+ 836,0	+1165,0
4(CH ²)	—36,5	+ 540,0	+ 953,0
5(CH ²)	—37,5	+ 398,6	+ 816,0
.....			
.....			
15(CH ²)	—37,5	+ 95,0	+ 140,0
16(CH ²)	—37,5	+ 94,0	+ 150,0

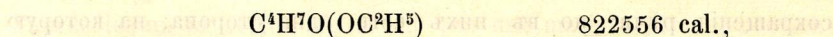
и т. д.

т. е. при постоянствѣ разности для углеводовъ замѣчается непрерывное паденіе ея въ ряду спиртовъ и кислотъ приблизительно до 15-го члена гомологичнаго ряда, откуда разность начинаетъ обнаруживать нѣкоторое постоянство или—по меньшей мѣрѣ—мѣняется чрезвычайно мало. Конечно, уже сама форма кривыхъ говорить за такой выводъ; я выразилъ его словесно для удобства сравненія съ выводами другихъ изслѣдователей, которые не прибѣгали къ графическому построенію.

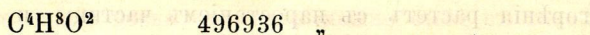
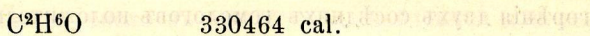
Уже въ 1856 г. Бергто 1), опираясь на числа Фавра и Зильбермана, указывалъ на соотношеніе теплоты горѣнія нѣкотораго его соединенія къ теплотѣ горѣнія ближайшихъ его составныхъ

1) Ann. chim. phys. [3], 48, 341.

частей. Такъ, теплота горѣнія сложнаго эфира очень близка къ суммѣ теплотъ горѣнія спирта и кислоты, изъ которыхъ онъ образовался, не принимая въ расчетъ воду, какъ вполне сгорѣвшее тѣло. Напр.,

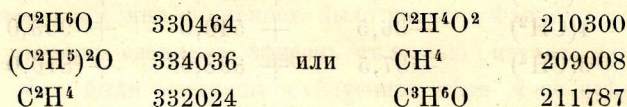


а съ другой стороны



въ суммѣ 827400 cal.

Можно, полагая Бертло, принять вообще, что *теплоты горѣнія тѣлъ, происходящихъ другъ изъ друга элиминированіемъ 'вполнѣ сгорѣвшихъ продуктовъ, очень близки.* Такъ, напр., имѣемъ



Чрезъ девять лѣтъ Бертло снова возвратился къ тому же вопросу — о теплотахъ горѣнія органическихъ соединений, а именно въ 1865 году появилась большая и весьма важная статья ¹⁾ его „Sur les quantités de chaleur, dégagées dans la formation des composés organiques“. Ближайшею задачею Бертло было показать, что матеріалъ, собранный Дюлонгомъ, Андрьюсомъ, особенно Фавромъ и Зильберманомъ въ дѣйствительности представляется гораздо болѣе цѣннымъ, чѣмъ то могло казаться и казалось. При помощи этого матеріала можно выводить величину теплоты окисленія, теплоты образованія органическихъ тѣлъ, составить себѣ представленіе о связи теплотъ горѣнія съ явленіями гомологіи и изомеріи во всѣхъ ея видахъ. И какъ первый шагъ къ этому Бертло предложилъ расчислять теплоту на молекулу, а не на граммъ, какъ это до тѣхъ поръ дѣлалось.

Мы уже видѣли, что по Ф. и З. ²⁾ теплота горѣнія углеводородовъ ряда метана можетъ быть выражена такъ:

$$(K - 37,5 \times n)$$

¹⁾ Ann. chim. phys. [4], 6, 329.

²⁾ Ann. chim. phys. [3], 34 (1852), p. 431.

или, относя ее къ эквиваленту,

$$(K - 37,5 \times n) 14n,$$

гдѣ K —начало координатъ, которому отвѣчаетъ, какъ уже было указано на стр. 20—11678,5 cal.

Бертло ¹⁾ предложилъ вмѣсто этой—квадратной—формулы пользоваться слѣдующею:

$$20000 + 157000n,$$

что онъ выразилъ такимъ положеніемъ: „*quand on passe d'un carbure, et plus généralement d'un composé quelconque, à son homologue supérieur, la chaleur de combustion du poids équivalent augmente en moyenne de 157000 calories*“—и на числахъ Дюлонга, Андрьуса и Фавра съ Зильберманомъ, перечисляя ихъ на молекулы, подтверждаетъ этотъ выводъ. „Le nombre 157000“, продолжаетъ Бертло ²⁾, „ainsi trouvé empiriquement offre une signification théorique très nettement définie. En effet, les éléments, $C^2 + H^2$, développent en brûlant 163000 calories, chiffre très voisin de 157000“, а слѣд. элементы (въ эквивалентахъ) $C^2 + H^2$, соединяясь, выделяютъ лишь малозначительное количество теплоты—ок. 6000 cal.

Однакожъ, Бертло, замѣтивъ ³⁾ на рядѣ жирныхъ кислотъ, что эта средняя разность около 157000 cal. начинаетъ фигурировать лишь съ валерьяновой кислоты, заключаетъ эту главу указаниемъ ⁴⁾ на то, что по мѣрѣ конденсаціи углерода эта разность все болѣе приближается къ 163—„et par conséquent la chaleur de formation des homologues tend à se réduire de plus en plus“. Чѣмъ болѣе постоянно это количество, тѣмъ болѣе сравнимыми можно считать молекулярныя состоянія послѣдовательныхъ членовъ. Это обстоятельство можетъ даже служить для характеристики.

Съ того времени какъ французскіе ученые коснулись связи теплоты горѣнія съ явленіемъ гомологіи, въ массѣ появившихся

¹⁾ Ann. chim. phys. [4], 6 (1865), p. 342.

²⁾ Ibid., p. 345.

³⁾ Ibid., p. 344.

⁴⁾ Ibid., p. 345.

затѣмъ работъ надъ теплотами горѣнія органическихъ соединений можно подмѣтить два направленія: одни склоняются принять постоянство разности теплотъ горѣнія для даннаго гомологичнаго ряда и даже для всѣхъ рядовъ, другіе относятся болѣе сдержанно и, не дѣлая широкихъ выводовъ, ограничиваются при случаѣ констатированіемъ фактовъ. Такъ, Томсенъ, Штоманъ, Горстманъ стоятъ за постоянство этой разности; самъ же Бертло, Лугининъ и друг. не высказываются рѣшительно въ пользу этого постоянства. Намъ и предстоитъ теперь разобрать доводы за и противъ, пользуясь тѣмъ богатымъ матеріаломъ, которымъ наука въ настоящее время располагаетъ.

Но прежде чѣмъ приступить къ выполненію этой задачи, я позволю себѣ—ради сокращенія рѣчи—ввести терминъ *кавматомодуль* гомологіи (*module caumatohomologique*) ¹⁾, обозначая имъ разность теплотъ горѣнія двухъ сосѣднихъ членовъ гомологичнаго ряда. Въ литературѣ я не встрѣтилъ соответствующаго термина, что часто даетъ себя чувствовать. Итакъ, слѣдовательно, рѣчь идетъ о томъ, существуетъ ли общій всѣмъ гомологичнымъ рядамъ кавматомодуль или онъ мѣняется отъ ряда къ ряду, или же, наконецъ, онъ еще болѣе непостояненъ и мѣняется въ одномъ и томъ же ряду отъ члена къ члену?

Томсенъ какъ въ отдѣльныхъ своихъ статьяхъ, такъ и въ заключительномъ томѣ своихъ „*Thermochemische Untersuchungen*“ является сторонникомъ и рѣшительнымъ защитникомъ постоянства кавматомодуля не только для различныхъ рядовъ, но даже и для разныхъ классовъ органическихъ соединений. Какъ извѣстно, этимъ именно постоянствомъ этой величины онъ воспользовался для вывода термическаго значенія разныхъ видовъ „связей“ углеродныхъ атомовъ и—далѣе—для построенія цѣлой теоріи конституціи органическихъ соединений. Объ этомъ я буду говорить позже; теперь же для иллюстраціи приведу нѣкоторые соображенія Томсена.

¹⁾ Отъ *καύμα*, *τος*—жаръ, какъ результатъ сжиганія—*καύσις*. Мнѣ пріятно выразить здѣсь благодарность проф. римской словесности И. В. Нетушилу за его любезное содѣйствіе при установкѣ термина.

Такъ, говоря о замѣченномъ еще Фавромъ и Зильберманомъ постоянствѣ кавматомодуля для углеводовъ и отсутствіи того же явленія для спиртовъ, онъ совершенно отвергаетъ объясненіе, даваемое этому случаю Фавромъ и Зильберманомъ. А объясненіе это состояло въ слѣдующемъ: рассматривая спирты, какъ соединенія углеводовъ этиленнаго ряда съ водою, мы не должны ожидать постоянства разности, такъ какъ при этомъ наростаніе только одной части (углеводородной) ведетъ къ повышенію теплоты горѣнія, тогда какъ прибавленіе другой (воды), увеличивая молекулярный вѣсъ, понижаетъ теплоту горѣнія единицы вѣса даннаго соединенія. Итакъ, Томсенъ отвергаетъ это объясненіе; но на какихъ же основаніяхъ? Послушаемъ его самого: 1) „Solche allgemeine Schlüsse.... konnten bei dem vorhandenen sehr beschränkten Material wohl als wahrscheinlich sich herausstellen, zumal da die zu Gebote stehenden Körper nicht alle in demselben physikalischen Zustande untersucht wurden“.

Слѣдовательно, только различіе физическаго состоянія изслѣдованныхъ Фавромъ и Зильберманомъ олефиновъ и спиртовъ останавливаетъ Томсена подробнѣе разобрать данное выше объясненіе. Я желалъ бы, однако, думать, что Томсенъ не говоритъ здѣсь о несостоятельности взгляда на спирты, какъ на „сочетанныя“ соединенія, лишь потому, что уже первая причина достаточно вѣска.

Мало довѣрія къ себѣ возбуждаютъ въ Томсенѣ также числа Бергло, полученные послѣднимъ для углеводовъ жирнаго, этиленнаго и ацетиленнаго ряда при посредствѣ тогда (въ 1880) только что опубликованнаго метода калориметрической бомбы. Бергло напелъ (на молекулу):

Метанъ	CH_4	^c 213,5	—175,3	Этиленъ	C_2H_4	^c 341,4	—165,9
Этанъ	C_2H_6	388,8		Пропиленъ	C_3H_6	507,3	
Пропанъ	C_3H_8	553,5	—164,7				
				Ацетиленъ	C_2H_2	318,1	—148,4
				Аллиленъ	C_3H_4	466,5	

1) Therm. Unt., IV, 239.

„Warscheinlicher ist aber die Annahme“, говорить по этому поводу Томсенъ, „dass die Abweichungen von der Ungenauigkeit der Versuche herrühren“ ¹⁾).

И свѣдя результаты опредѣленій для 44 тѣлъ, принадлежащихъ къ различнымъ группамъ (углеводороды, ихъ галогидсубституты, спирты, эфиры, кислоты и т. д.), Томсенъ приходитъ къ окончательному заключенію: „*der Unterschied in der Verbrennungswärme Zweier benachbarter Glieder einer homologen Gruppe von Verbindungen sich einer constanten Grösse sehr nähert, und dass diese Grösse für alle Gruppen in der Nähe von 157870c liegt.*“ ²⁾).

Но должно сказать, что при расчисленіи кавматомодуля гомологии Томсенъ поступалъ нѣсколько необычно: всѣ члены гомологичнаго ряда онъ сравнивалъ съ первымъ членомъ, дѣля затѣмъ полученную разность на число вступившихъ группъ CH_2 . По моему крайнему разумѣнію, это не вполнѣ правильно—во-первыхъ, потому, что изслѣдованія надъ самыми разнообразными свойствами гомологовъ все болѣе выясняютъ исключительное поведеніе представителей рядовъ—и это въ такой мѣрѣ, что многіе уже не признаютъ метиловый спиртъ, муравьиную кислоту и т. под. строгими гомологами въ соотвѣтствующихъ рядахъ. Съ другой стороны примѣнять такой способъ не значить ли еще разъ исправлять результатъ опыта, уже однажды поправленный выведеніемъ средней? Если на послѣднее мы имѣемъ достаточныя полномочія,—я не вижу ихъ для перваго.

Даже и Horstmann, широкою рукою пользовавшійся данными Томсена при обсужденіи конституціи бензола, не принялъ приѣма Томсена.

Вотъ для примѣра извлеченіе изъ таблицы Томсена:

Парафины	c	По Т.	Непосред.
Метанъ	211,9	—	158,5
Этанъ	370,4	$-2 \times 158,2$	158,8
Пропанъ	529,2	$-3 \times 158,1$	158,0
Бутанъ (3-CH_3)	687,2	$-4 \times 158,6$	159,9
Пентанъ (4-CH_3)	847,1	$-5 \times 157,3$	152,1
Гексанъ ($2\text{-iC}_3\text{H}_7$)	999,2		

¹⁾ Ibid., S. 241.

²⁾ Ibid., S. 245.

Олефины	По Т.	Непосред.
Этиленъ	333,4 —	159,4
Пропиленъ	492,7 — $2 \times 158,6$	157,9
i-бутиленъ	650,6 — $3 \times 158,1$	157,0
3-CH ³ -этиленъ	807,6	

Этими двумя рядами и должно ограничиться, такъ какъ при изслѣдованіи углеводородовъ Томсенъ не прибѣгалъ къ содѣйствию своего подогрѣвателя (Universalbrenner), что, какъ показали Штоманъ и Бертло, ведетъ къ повышенію—и притомъ значительному—числа. Принять же это повышеніе пропорціонально идущимъ повышенію молекулярнаго вѣса изслѣдуемыхъ гомологовъ—не имѣется основаній.

Обращаясь къ числамъ только что приведенной таблицы, мы должны прежде всего сказать нѣсколько словъ по поводу теплоты горѣнія гексана. Изъ таблицъ видно, что при обыкновенномъ расчетѣ разности теплотъ горѣнія должно—если мы принимаемъ возможность постоянства этой разности—допустить одно изъ двухъ: или теплота горѣнія тетраметилметана больше истинной, или теплота горѣнія гексана меньше истинной. Горстманъ ¹⁾ принялъ послѣднее на томъ основаніи, что въ двухъ опредѣленіяхъ, изъ семи имъ произведенныхъ, Томсенъ нашелъ $1006,0^{\circ}$ и $1007,0^{\circ}$. Я нахожу это до извѣстной степени произвольнымъ, а въ виду состава изслѣдованнаго Томсеномъ тетраметилметана даже и незаконнымъ. Дѣло въ томъ, что при анализѣ этого послѣдняго газа Томсенъ нашелъ нѣсколько меньше водорода, чѣмъ сколько требуется формулою C⁵H¹² и поэтому даже предполагаетъ, что сожженный имъ въ калориметрѣ газъ представлялъ смѣсь бутилена и пентана (Höchst warscheinlich и т. д.) ²⁾. Только при этомъ допущеніи, принимая въ расчетъ теплоту горѣнія бутилена, Томсенъ и вывелъ приведенное въ таблицѣ число. Такимъ образомъ при выводѣ этого числа были сдѣланы два допущенія: 1) извѣстнаго качества смѣсевой характеръ сожженного газа и 2) извѣстный процентный составъ смѣси. Средняя же, непосред-

¹⁾ Berl. Ber., XXI (1888), 2217.

²⁾ Therm. Unt., IV, 56.

ственно изъ данныхъ опыта выводимая, для теплоты горѣнія этого газа будетъ $842,3^c$ съ отступленіемъ для крайнихъ чиселъ ок. $0,5\%$. Горстманъ, очевидно, не обратилъ на это вниманія и предпочелъ безъ достаточныхъ основаній принимать для гексана большее число.—При разсмотрѣніи данныхъ опыта, служившихъ Томсену для вычисленія теплоты горѣнія гексана въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ, мы не находимъ рѣшительно никакихъ указаній на предпочтительную вѣроятность одного числа предъ другимъ.

Поднимаясь выше къ бутану, мы у Томсена снова встрѣчаемъ ¹⁾ предположеніе (на основаніи анализа) о примѣси нѣкотораго количества бутилена; такъ что опять число таблицы $687,2^c$ —средняя опытовъ, поправленныхъ на содержаніе бутилена. И здѣсь непосредственно изъ опытовъ выводится меньшая средняя— $683,4^c$.

Все это показываетъ, что если и можно подозрѣвать какія либо числа таблицы въ точности, то именно и прежде всего относящіеся къ бутану и пентану, а затѣмъ только можно говорить о гексанѣ въ виду того, что Томсенъ ничего не говоритъ объ анализѣ этого газа, а слѣд., должно полагать, онъ имѣлъ этотъ углеводородъ въ чистомъ состояніи. Метанъ, этанъ и пропанъ по анализу Томсена оказались вполне чистыми.

Въ рядѣ олефиновъ вполне чистыми (по Томсену) оказались этиленъ, пропиленъ и амиленъ; бутиленъ же содержалъ нѣсколько водорода, и число таблицы—исправленное.

Такимъ образомъ на основаніи всего сказаннаго, мнѣ кажется необходимо придти къ такому заключенію: *числа Томсена для параффиновъ и олефиновъ (а тѣмъ болѣе для другихъ гомологическихъ рядовъ) отнюдь не уполномочиваютъ насъ признать постоянство разности въ теплотахъ горѣнія гомологовъ.*

¹⁾ Therm. Unt., IV, 53.

Обратимся теперь къ той части изслѣдованій Штомана, которая касается вопроса о связи между явленіемъ гомологіи и нарастаніемъ теплоты горѣнія.

Уже въ третьей своей работѣ ¹⁾ (по методу Франкланда) Штоманъ касается этого вопроса. Сравнивъ, съ одной стороны, стеариновую кислоту $C^{18}H^{36}O^2$ съ лауриновой кислотой $C^{12}H^{24}O^2$, съ другой—стеариновую кислоту съ миристиновой кислотой $C^{14}H^{28}O^2$, Штоманъ выводитъ для разности теплотъ горѣнія на каждое CH^2 соответственно $155,04$ и $156,23$. Это даетъ ему возможность вычислить теплоты горѣнія гомологовъ—вверхъ, исходя изъ числа Лугина для капроновой кислоты, и внизъ, пользуясь его собственнымъ числомъ для лауриновой кислоты, причемъ получается удовлетворительное согласіе вычисленныхъ величинъ съ опытно найденными.

Въ слѣдующей работѣ ²⁾ надъ теплотою горѣнія жирныхъ кислотъ, опредѣляемой косвеннымъ путемъ изъ теплоты горѣнія серебряныхъ солей, Штоманъ ясно высказываетъ свой взглядъ на разсматриваемый вопросъ. Такъ, онъ даетъ таблицу:

Уксусная кислота	$213,3^c$	Каприловая кислота	$1139,9^c$
Пропіоновая „	$367,9$	Каприновая „	$1449,5$
Бутириновая „	$522,7$	Лауриновая „	$1757,2$
Валерьяновая „	$676,7$	Миристиновая „	$2064,6$
Капроновая „	$831,2$		

Пользуясь этими числами, онъ выводитъ термическое значеніе группы CH^2 въ ряду жирныхъ кислотъ въ $154,3^c$. Это даже даетъ ему поводъ оснаивать ³⁾ найденную Берто теплоту горѣнія муравьиной кислоты— $70,0$, такъ какъ это число въ сопоставленіи съ теплотою горѣнія уксусной кислоты, которая по Берто равнялась $199,4^c$, приводитъ къ термическому значенію группы CH^2 только въ $129,4^c$ (!). Штоманъ предлагаетъ для муравьиной кислоты при-

¹⁾ J. pr. Ch., 32 (1885), 93—97.

²⁾ J. pr. Ch., 32, 406—420.

³⁾ Ibid., S. 410..

нять $59,0$ ($=$ уксусная кислота $213,3-154,3$) — тѣмъ болѣе, что Томсентъ мокрымъ путемъ (окисленіемъ марганцовоокислымъ кали) вывелъ для той же кислоты $60,2$ ^с ¹⁾. Въ новой работѣ ²⁾, посвященной теплотѣ горѣнія спиртовъ, сопоставляя данныя Фавра и Зильбермана (метиловый спиртъ), Бертоль съ Ожье (этиловый спиртъ — по методу бомбы), Лугинина (пропиловый, бутиловый, амиловый, каприловый) и свои (цетиловый сп.), Штоманъ выводитъ для термическаго значенія группы $\text{СН}^2-156,1$. — Интересная подробность: Штоманъ указываетъ, что для спиртовъ эта величина больше, чѣмъ для кислотъ — $154,3$, какъ бы забывая, что прямымъ путемъ для послѣднихъ онъ самъ же раньше нашелъ $155,04$ или $156,23$.

Составивъ затѣмъ разность чиселъ $156,097-154,275=$ ^с $1,822$, онъ находитъ возможнымъ для зависимости теплоты горѣнія спирта отъ теплоты горѣнія кислоты дать такое выраженіе ³⁾:

$$\text{С}^n\text{Н}^{2n+2}\text{О} + \text{О}^2 = \text{С}^n\text{Н}^{2n}\text{О}^2 + \text{Н}^2\text{О} = Q_{ac} + 107,654 + n \times 1,822;$$

при помощи этого выраженія Штоманъ вычисляетъ теплоты горѣнія спиртовъ, причемъ для перваго члена ряда — метиловаго спирта — онъ пользуется для сопоставленія съ вычисленною величиною числомъ Фавра и Зильбермана. Такъ какъ эти два числа —

Вычислено по Ф. и З.

^с $168,494$ ^с $169,830$.

разнятся другъ отъ друга ок. $0,8\%$, то Штоманъ указываетъ на то, что числа Фавра и Зильбермана не особенно надежны. Но — во-первыхъ — всѣ методы, практиковавшіеся до введенія калориметрической бомбы, давали среднюю съ точностью отъ $0,5\%$ до 1% , а во-вторыхъ — и это весьма любопытно — чрезъ 4 года

¹⁾ Berl. Ber., V (1872), 957.

²⁾ J. pr. Ch., 32, 420—424.

³⁾ L. c., S. 423.

послѣ этого упрека Фавру и Зильберману тотъ же Штоманъ ¹⁾ подтвердилъ ихъ число, найдя для метилового спирта (по методу бомбы и съ поправкою ²⁾ на испарившуюся въ бомбѣ часть жидкаго метилового спирта)

$$170,6^{\text{с}}$$

число, разнящееся отъ числа Фавра и Зильбермана только до 0,5%!

Въ дальнѣйшихъ своихъ работахъ, выполненныхъ по французскому методу, Штоманъ выводитъ (9-я и 10-я статьи) термическое значеніе замѣщенія водорода метиломъ въ фенолахъ равнымъ $156,36^{\text{с}}$ ³⁾, а въ ихъ эфирахъ (II-я статья) равнымъ $155,9^{\text{с}}$ ⁴⁾. Убѣдившись такимъ путемъ въ постоянствѣ разности теплотъ горѣнія для гомологовъ и принявъ ее равною 156 также и для гомологовъ бензола, онъ вычисляетъ (12-я статья) ⁵⁾ теплоты горѣнія этихъ тѣлъ тремя способами. Для этого онъ пользуется теплотою горѣнія бензола и далѣе: 1) термическимъ значеніемъ замѣщенія водорода метиломъ— $+156$, 2) термическимъ значеніемъ замѣщенія бензольнаго водорода гидроксиломъ— $+53,6$, 3) термическимъ значеніемъ замѣщенія того же водорода метоксиломъ— $+121,7$. Получающіяся числа близки между собою, близки и къ даннымъ опытовъ Штомана.

Изъ всего, сказаннаго мною до сихъ поръ, ясно, какъ смотрѣлъ Штоманъ на вопросъ о связи теплоты горѣнія гомологовъ съ нарастаніемъ частицы. Чтобы показать, насколько Штоманъ вѣрилъ въ постоянство разности теплотъ горѣнія гомологовъ, приведу еще слѣдующій примѣръ.

Въ 1887 г. имъ былъ сожженъ цѣлый рядъ эфировъ бензойной кислоты ⁶⁾, причемъ были получены такіе результаты:

¹⁾ J. pr. Ch., 40, 342.

²⁾ Поправка произведена при помощи средней изъ опредѣленій Андрыуса и Фавра съ Зильберманомъ (!).

³⁾ J. pr. Ch., 34 (1886), 311—325 и 326—327.

⁴⁾ J. pr. Ch., 35 (1887), 22—39.

⁵⁾ J. pr. Ch., 35, 40—42.

⁶⁾ J. pr. Ch., 36, 1—16.

Метиловый эф. бензойной к. . .	с	943,98	155,33
Этиловый " " " " . . .	с	1099,31	155,70
Пропилов. " " " " . . .	с	1255,01	156,96
Изобутил. " " " " . . .	с	1411,97	158,08
Амиловый " " " " . . .	с	1570,05	
Фенильный эф. бензойн. к. . .	с	1505,20	155,79
р-крезил. " " " " . . .	с	1660,99	154,24
о-ксиленил. " " " " . . .	с	1815,23	153,53
псевдо-кумен. " " " " . . .	с	1968,76	159,76
тимильный " " " " . . .	с	2128,52	

Псевдо-куменильный эфиръ, благодаря своему числу, нарушилъ гармонію: при сравненіи съ низшимъ гомологомъ получилась меньшая противъ 156 разность, при сравненіи съ высшимъ—значительно большая. По этому поводу Штоманъ говоритъ ¹⁾: „Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Bestimmungen 4 bis 6, trotz ihrer sehr guten Uebereinstimmung, zu niedrig sind und dass hierdurch das Mittel aller sechs Bestimmungen zu sehr herabgedrückt ist“. Числа, о которыхъ здѣсь говоритъ Штоманъ были таковы (на 1 граммъ): ^с8199, ^с8195 и ^с8188, между тѣмъ какъ опыты 1, 2, 3 дали такіа числа: 8209, 8241 и 8187. Очевидно, случайностью должно объяснить, что Штоманъ послѣднее число не отнесъ къ первой категоріи чиселъ. А въ такомъ случаѣ отдавать предпочтеніе двумъ числамъ предъ четырьмя, такъ превосходно согласующимися (отступленіе отъ ихъ средней—8192—max. ок. 0,09 %!), нельзя, и Штоманъ этого не сдѣлалъ. Но за то онъ приводитъ въ подкрѣпленіе своего мнѣнія о малости числа для псевдокуменильного эфира и правильности числа для тимильного эфира такое соображеніе: при вычисленіи теплотъ горѣнія этихъ эфировъ по формулѣ: $1505,2 \text{ (фенильный эфиръ)} + n \times 156$ получается согласіе съ опытомъ для тимильного эфира, а для псевдокуменильного—отступленіе!

¹⁾ L. c., S. 9.

	Наблюдено с	Вычислено с
Псевдокуменильный эфиръ	1968,76	1973,2
Тимильный эфиръ	2128,52	2129,2

Между тѣмъ изъ приведенной таблицы безпристрастный наблюдатель долженъ бы, на мой взглядъ, сдѣлать тотъ выводъ, что *разность теплотъ горѣнія жидкихъ бензойныхъ эфировъ возрастаетъ съ возрастаніемъ частицы, а для твердыхъ наоборотъ—падаетъ*, и что, слѣдов., наиболѣе требующимъ провѣрки числомъ является теплота горѣнія тимильнаго эфира, для котораго, если я не ошибаюсь, было сдѣлано (въ твердомъ его состояніи) всего одно опредѣленіе.

Особенно характерно выразилось такое отношеніе къ разсма-
триваемому вопросу при обсужденіи теплотъ горѣнія двуосновныхъ кислотъ ряда щавелевой к.—Лугининъ ¹⁾ раньше нашеть:

Щавелевая к. . .	60,0	с
Малоновая „ . .	208,7	148,7
Янтарная „ . .	356,1	147,4
Пировинная „ . .	511,7	155,6
Корковая „ . .	992,4	160,2×3
Себадиновая „ . .	1295,6	151,6×2

Разсмотрѣніе этихъ чиселъ привело Лугинина къ заключенію, что щавелевая, малоновая и янтарная кислоты принадлежатъ къ одному ряду, тогда какъ корковая и себадиновая—къ другому; пировинная же—отличается отъ обѣихъ, а потому построена иначе.

Сжегши 22 кислоты этого ряда, Штоманъ ²⁾ замѣтилъ также непостоянство разности; но указываетъ, что все принимаетъ другой оборотъ, если сопоставить въ одинъ рядъ кислоты, производящіяся отъ малоновой к., а въ другой—отъ янтарной. При этомъ получается:

¹⁾ С. R., 107, 600.

²⁾ J. pr. Ch., 40 (1889), 202—229.

Малоновая кислота	207,3	^c 157,5
Метилмалоновая кислота	364,8	154,0×2
Диметилмалоновая кислота	515,3	155,3×2
Этилмалоновая	517,9	155,0×3
Метил-этил-малоновая	672,3	155,9×3
Пропил-малоновая	675,0	156,0×3
Изопропилмалоновая	675,2	
Янтарная кислота	356,8	158,4
Метилянтарная кислота	515,2	157,1×2
Сим. диметилянтарная кислота	671,0	157,5×2
Несим. " "	671,7	157,7×2
Этилянтарная	672,2	

Еще болѣе правильныя отношенія, по Штоману, наблюдаются, если сопоставить въ одинъ рядъ кислоты съ нечетнымъ числомъ атомовъ углерода, относя къ другому—кислоты четноуглеродныя. Такъ, имѣемъ:

Малоновая кислота	(C ³)	207,3	155×2
Глутаровая	" (C ⁵)	517,2	156,2×2
Пимелиновая	" (C ⁷)	829,6	155,4×2
Лепаргиловая	" (C ⁹)	1141,3	
Янтарная кислота	(C ⁴)	356,8	156,1×2
Адипиновая	" (C ⁶)	668,9	158,3×2
Корковая	" (C ⁸)	985,6	155,6×2
Себаценовая	" (C ¹⁰)	1296,8	

Штоманъ подкрѣпляетъ такую точку зрѣнія ссылкой на наблюденія Байера ¹⁾ и Анри ²⁾ надъ точками плавленія этихъ кислотъ. Въ тоже время онъ указываетъ на особенное содержаніе первыхъ членовъ гомологичныхъ рядовъ какъ въ этомъ, такъ и въ другихъ отношеніяхъ (Оствальдъ ³⁾)—электропроводности).

¹⁾ Berl. Ber., X (1877), 1286.

²⁾ Berl. Ber., XVIII (1885), 59 R.

³⁾ Zeitsch. phys. Chem., 3 (1889), 174 и 281.

Я уже говорилъ о томъ, какъ Бертло и вообще химики французской школы (Дугининъ, Рекура, Ожье, Пти и др.) относятся къ разсматриваемому вопросу, и мы даже только что видѣли, какъ Дугининъ объяснялъ замѣченные имъ „отступленія“ отъ постоянства разностей теплотъ горѣнія. Въ общемъ это отношеніе можно назвать сдержаннымъ.

Посмотримъ теперь, въ какую сторону склоняются вѣсы, коль скоро для нашихъ сужденій мы выберемъ наиболѣе достовѣрныя данныя. Среди послѣднихъ первое мѣсто принадлежитъ безспорно тѣмъ, которыя получены по методу калориметрической бомбы, какъ методу наиболѣе точному; ихъ мы и возьмемъ, обращаясь лишь въ крайнихъ случаяхъ къ иному рода даннымъ.

Примѣчаніе.—Въ предлагаемой ниже таблицѣ обозначенныя звѣздочкою данныя получены по старому французскому способу; безъ звѣздочки—данныя калориметрической бомбы.

(В.—Berthelot, Th.—Thomsen, L.—Дугининъ, St.—Stohmann, F. S.—Favre et Silbermann, Mb.—Malbot, J.—Jahn, Oc.—мои опредѣленія, P.—Petit, V.—Vielle, R.—Recoura).

Углеводороды жирнаго ряда

Метанъ....	CH_4	213,5 (B)	—175,3
Этанъ.....	C_2H_6	388,8 (B)	—164,7
Пропанъ...	C_3H_8	553,5 (B)	—145,9×4
* Гептанъ ...	C_7H_{16}	1137,4 (L)	
Этиленъ ...	C_2H_4	341,4 (B)	—165,9
Пропиленъ.	C_3H_6	507,3 (B)	—150,2×2
* Амиленъ ..	C_5H_{10}	807,6 (Th)	
*i-дибутиленъ ..	C_8H_{16}	1252,5 (Mb)	—164,9×2
* діамиленъ..	$\text{C}^{10}\text{H}^{20}$	1582,4 (FS)	—138,3×2
*i-трибутиленъ.	$\text{C}^{12}\text{H}^{24}$	1858,9 (Mb)	—150,1×8
* Метамиленъ.	$\text{C}^{20}\text{H}^{40}$	3059,8 (FS)	
Ацетиленъ .	C_2H_2	315,7 (B)	—150,8
Аллиленъ ..	C_3H_4	466,5 (B)	—145,9×3
Діаллилъ ..	C_6H_{10}	904,3 (BO)	

Углеводороды ароматические

Бензолъ (жид.)	C^6H^6	779,2	(St.)	—154,6	
*Толуоль	„ C^7H^8	933,8	(St.)	—150,5	
*о-ксилолъ	„ C^8H^{10}	1084,3	(St.)	—167,3	
*Мезитилень	„ C^9H^{12}	1251,6	(St.)	—150,0	
*Цимоль	„ $C^{10}H^{14}$	1401,6	(St.)		
Дуроль	тв. $C^{10}H^{14}$	1393,9	(St.)	—160,2	
5-метилбензолъ	„ $C^{11}H^{16}$	1554,1	(St.)	—158,1	
6-метилбензолъ	„ $C^{12}H^{18}$	1712,2	(St.)		
Дифенилъ	$C^{12}H^{10}$	1494,3	(St.)	—161,4	1510,1 (B. V.)
Дифенилметанъ	$C^{13}H^{12}$	1655,7	(St.)	—155,6	—
Дибензиль	$C^{14}H^{14}$	1811,3	(St.)		1830,2 (B. V.)
Фенантренъ . . .	$C^{14}H^{10}$	1693,5	(St.)	—153,6×4	1700,4 (B. V.)
Ретенъ	$C^{18}H^{18}$	2307,8	(St.)		2326,1 (B. V.) —156,4×4

Прежде обсуждения приведенной таблицы, я скажу нѣсколько словъ по поводу теплоты горѣнія изомерныхъ *нононафтен*овъ. Нѣсколько лѣтъ тому назадъ я указывалъ ¹⁾ на то, что сопоставленіе теплотъ горѣнія этихъ изомеровъ съ теплотою горѣнія діамилена приводитъ къ заключенію о существенномъ отличіи въ структурѣ и что въ этомъ отношеніи *нононафтен*ы всетаки ближе къ этиленному ряду. Дѣйствительно, мы имѣемъ

теплота горѣнія діамилена....	C ¹⁰ H ²⁰	1582,4
" " нононафтена.	C ⁹ H ¹⁸	1383,2
		199,2 Cal.

т. е. число калорій, никогда еще не наблюдавшееся!

¹⁾ Zeits. phys. Chem., **2** (1888), 646.

Съ другой стороны сравненіе съ амиленомъ даетъ намъ:

т. горѣнія нононафта^сна 1383,2

„ „ амилен^са.... 807,6

4CH^2 —575,6 или 143,9 на CH^2

Число это, собственно говоря, также мало удовлетворяетъ, если держаться взглядовъ Томсена, Горстмана и Штомана. Поэтому то мнѣ и пришлось еще разъ остановиться на теплотѣ горѣнія этихъ интересныхъ изомеровъ ¹⁾, и тогда я сравнивалъ нононафтенъ съ гексагидротолуоломъ, изслѣдованнымъ В. О. Лугининымъ. Къ этому подталкивали изслѣдованія Марковникова надъ гептаметиленомъ ²⁾ и Коновалова ³⁾ надъ нононафтеномъ,—изслѣдованія, дѣлавшія вѣроятнымъ взглядъ на указанные изомеры, какъ на полиметилены замкнутой конфигураціи, т. е. построенные аналогично гидрогенизированнымъ бензоламъ. При этомъ оказалось:

т. гор. нононафта 1383,2 т. гор. изонононафта 1384,2

„ „ гексагидротол. 1095,0 „ „ гексагидротол. 1095,0

2CH^2 —288,2 Cal.

2CH^2 —289,2

или CH^2 144,1 „ или CH^2 144,6 Cal.

Сравнивая теплоту горѣнія гексагидротолуола съ теплотою горѣнія триметилена, мы (см. таблицу) находимъ 148,9 Cal. на CH^2 . Небезинтересно, что сравненіе теплотъ горѣнія эфировъ щавелевой, малоновой и янтарной кислотъ даетъ близкія къ только что полученнымъ разности. Въ самомъ дѣлѣ мы имѣемъ:

Янтарный эфиръ..1007,7

Малоновый эфиръ..860,6

Малоновый „ .. 860,6

Щавелевый „ ..716,2

CH^2 —147,1 Cal.

CH^2 —144,4 Cal.

Пока только отмѣчаю это обстоятельство, не останавливаясь на немъ потому, что нѣсколько дальше я къ нему возвращусь.

¹⁾ Отчеты о засѣд. Физ.-хим. секціи Общ. оп. наукъ при И. Х. У., XIX (1891), 5.

²⁾ С. Р., 1890 годъ, 3.

³⁾ Ж. Р. Ф.-Х. О., 1890 годъ.

Обратимся теперь къ данной выше таблицѣ. Вглядываясь въ нее, мы прежде всего замѣчаемъ, что ни въ ряду жирныхъ углеводородовъ, ни въ ряду ароматическихъ кавматомодуль гомологій не обнаруживаетъ постоянства, изменяясь въ довольно широкихъ предѣлахъ (въ круглыхъ цифрахъ отъ 145 до 175).

Въ самомъ дѣлѣ, даже для гомологовъ бензола, для которыхъ взяты данныя Штомана, нѣтъ возможности дать средней для кавматомодуля, не дѣлая значительной и ничѣмъ неоправдываемой натяжки; эта средняя была бы, правда, $155,6^c$, но отступала бы отъ непосредственно выведенныхъ разностей въ теплотахъ горѣнія мп. около 3% и макс. около 8%! Тѣмъ обстоятельствомъ, что въ таблицѣ сравниваются ряды орто (ксилолъ), мета (мезитиленъ) и пара (цимолъ) безразлично, нельзя объяснить „ненормальныхъ“ колебаній кавматомодуля, такъ какъ общеизвѣстно, что по теплотѣ горѣнія рядовые изомеры не отличаются другъ отъ друга, о чемъ я еще буду имѣть случай говорить подробнѣе. Далѣе, въ ряду твердыхъ гомологовъ—дуролъ, пентаметилбензолъ и гексаметилбензолъ—кавматомодуль опять, повидимому, не постояненъ, хотя здѣсь средняя— $159,2^c$ и даетъ отступленія въ предѣлахъ погрѣшностей опыта (около 0,6%).

Средняя кавматомодуля для дифенила, дифенилметана и дифенилметана равна $158,5^c$ съ отступленіемъ около 1,8%, т. е. далеко переходящимъ границы погрѣшности даже такого метода, какъ методъ Франкланда-Штомана.

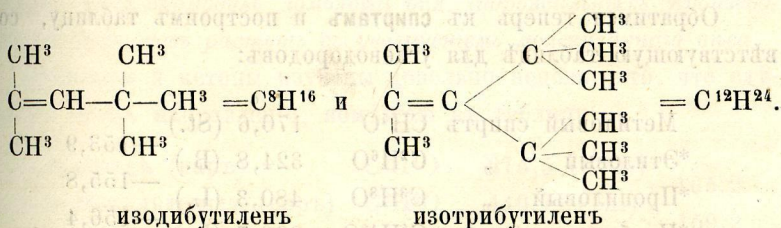
Я остановился прежде всего на ароматическомъ рядѣ потому, что здѣсь приходится имѣть дѣло съ данными Штомана—сторонника постоянства кавматомодуля гомологій. Кромѣ того, многіе склоняются считать истинными гомологами только такія тѣла, которыя могутъ быть представлены происходящими послѣдовательною вставкою между двумя углеводородными остатками группы CH_2 , а въ такомъ случаѣ приведенныя въ таблицѣ тѣла скорѣе даютъ намъ понятіе о термическомъ значеніи метилированія. Однако-жъ, дифенилъ и дифенилметанъ и въ смыслѣ только что указаннаго взгляда на гомологію являются истинными гомологами, а между

тѣмъ разность ихъ теплотъ горѣнія—161,4, т. е. около 3% раз-
нится отъ постоянной 156 и только около 1%—отъ теплоты горѣ-
нія системы $C+H^2$ ($94,3-CO^2$ и $69,0-H^2O$)!

Въ жирномъ ряду непостоянство кавматомодуля гомологій можно сказать, просто бьетъ въ глаза. Пусть метанъ—какъ первый членъ ряда, содержащій обособленный углеродъ, не можетъ быть сравниваемъ съ этаномъ; но этотъ послѣдній даже въ смыслѣ самаго строгаго требованія на гомологию совершенно сравнимъ съ пропаномъ. И что же мы видимъ? Разность теплотъ горѣнія ихъ, равная 164,7,—во-первыхъ, до 5% разнится отъ 156, а во-вторыхъ—весьма близка къ теплотѣ горѣнія $C+H^2$.

Итакъ, для углеводородовъ кавматомодуль измѣняется, а приведенная выше и обсуждаемая теперь таблица указываетъ и самый ходъ этихъ измѣненій. Въ общемъ (если не принять въ расчетъ мезитилена)¹⁾ можно сказать: *по мѣрѣ нарастанія частицы въ одномъ и томъ же гомологичномъ ряду кавматомодуль гомологій падаетъ въ своемъ численномъ значеніи*. И такой ходъ измѣненій лежитъ, повидимому, внѣ вліянія „связей“, такъ какъ парафины, олефины, ацетилены—все показываютъ одно и тоже.

Строеніе изодибутилена и изотрибутилена, благодаря изслѣ-
дованіямъ А. М. Бутлерова, достаточно выяснено и можетъ быть
выражено слѣдующими формулами:



¹⁾ Теплота горѣнія мезитилена, а также толуола, о-ксилола и цимола—опредѣлены путемъ сожженія въ токѣ кислорода, и требуются новыя опредѣленія помощью калориметрической бомбы. Это тѣмъ болѣе, что Штоманъ въ своей статьѣ (J. pr. Ch., 35, 40—42), указывая на затрудненія имѣть эти углеводороды безъ примѣси другихъ, даетъ приведенныя въ таблицѣ числа, какъ приближенныя. Числа же Томсена получены съ подогрѣвателемъ (Universalbrenner).

Эти формулы показываютъ, что эти два углеводорода не могутъ считаться истинными гомологами соотвѣтствующихъ и не полученныхъ низшихъ членовъ C^7H^{14} и $C^{11}H^{22}$. Если сравнить ихъ теплоты горѣнія между собою, то получается слѣдующее:

изотрибутиленъ $1858,9^c$

изодибутуленъ $1252,5^c$

$4\text{ CH}^2 - 606,4^c$ или $151,6^c$ на CH^2 .

Для діамилена и метамилена, относительно строенія которыхъ достовѣрныхъ данныхъ не имѣется, находится въ среднемъ $147,7^c$ на CH^2 .

Между тѣмъ по таблицѣ видно, что теплоты горѣнія діамилена и изотрибутилена даютъ разность въ $276,6^c$ или въ среднемъ $138,3^c$ на CH^2 .

Наконецъ, составивъ разность теплотъ горѣнія изодибутилена и метамилена, находимъ въ среднемъ $150,6^c$ на CH^2 .

Все это, вмѣстѣ взятое, показываетъ на малую надежность числа, полученнаго Фавромъ и Зильберманомъ для діамилена: истинное число, судя по всему, должно быть калорій на 10 больше числа Ф. и З.

Обратимся теперь къ спиртамъ и построимъ таблицу, соотвѣтствующую таблицѣ для углеводородовъ:

Метиловый спиртъ	CH^4O	$170,6^c$ (St.)	—
*Этиловый	" $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$	$324,8$ (B.)	—153,9
*Пропиловый	" $\text{C}^3\text{H}^8\text{O}$	$480,3$ (L.)	—155,8
*Изобутиловый	" $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}$	$636,7$ (L.)	—156,4
*Амиловый	" $\text{C}^5\text{H}^{12}\text{O}$	$793,9$ (L.)	—157,2
*Октиловый	" $\text{C}^8\text{H}^{18}\text{O}$	$1262,1$ (L.)	—156,1×3
*Этиленгликоль	$\text{C}^2\text{H}^6\text{O}^2$	$283,3$ (L.)	—
*Пропиленгликоль	$\text{C}^3\text{H}^8\text{O}^2$	$431,2$ (L.)	—147,9
*Пинаконъ	$\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^2$	$897,7$ (L.)	—155,5×3

*Аллиловый спиртъ	C^3H^6O	442,7 (L.)	—155,3×2
*Этилвинилкарбиноль	$C^5H^{10}O$	753,2 (L.)	—160,8
*Аллилдиметилкарбиноль	$C^6H^{12}O$	914,0 (L.)	—159,0×4
*Аллилдиципроилкарбиноль	$C^{10}H^{20}O$	1549,9 (L.)	

Всѣ имѣющіяся для этого класса соединений данныя получены (кромѣ метилового спирта) методомъ старымъ, погрѣшность котораго въ лучшихъ случаяхъ не превышала 1%. Потому не мудрено, что подмѣтитъ какую нибудь правильность въ ходѣ измѣненій кавматомодуля гомологii не удастся, и мы должны ограничиться лишь констатированіемъ ея измѣненій въ предѣлахъ 3% (отъ 155,0 до 160). Насколько можно, однако, судить по приведеннымъ въ таблицѣ членамъ гомологичныхъ рядовъ, измѣненіе кавматомодуля въ этомъ случаѣ *обратно* случаю при углеводородахъ, т. е. она растетъ съ нарастаніемъ частицы.

Для феноловъ ¹⁾ за то мы имѣемъ болѣе точныя данныя, благодаря главнымъ образомъ трудамъ Штомана.

Феноль	C^6H^6O	732,5 (St.)	—147,3
*о-крезолъ	C^7H^8O	879,8 (St.)	—155,6
*о-ксиленоль	$C^8H^{10}O$	1035,4 (St.)	—156,1
*Псевдокуменоль	$C^9H^{12}O$	1191,5 (St.)	—158,5
*Тимоль	$C^{10}H^{14}O$	1350,0 (St.)	

И такъ, мы видимъ здѣсь подтвержденіе только что высказанной догадки: *кавматомодуль гомологii для гидроксильныхъ производныхъ углеводородовъ растетъ съ увеличеніемъ молекулярнаго вѣса.*

Альдеиды и кетоны изучены довольно неполно; то, что сдѣлано въ этомъ направленіи, помѣщаю въ таблицу:

Альдегидъ (паръ)	C^2H^4O	275,5 (B.O.)	—165,2
Пропіональдегидъ (паръ)	C^3H^6O	440,7 (Th.)	—159,2
Изобутиральдегидъ ”	C^4H^8O	599,9 (Th.)	—142,3
Валеральдегидъ	$C^5H^{10}O$	742,2 (L.)	—160,2×2
Энантолъ	$C^7H^{14}O$	1062,6 (L.)	

¹⁾ Въ виду высокаго сравнительно со спиртами молекулярнаго вѣса феноловъ погрѣшность того же стараго метода оказывается здѣсь, понятно, болѣе велика.

Ацетонъ	C^3H^6O	423,6 (F.S.)	—156,7×2
Діэтилкетонъ	$C^5H^{10}O$	736,9 (L.)	—158,5×2
Дипропилкетонъ	$C^7H^{14}O$	1053,8 (L.)	—158,0
Метилгексилкетонъ	$C^8H^{16}O$	1211,8 (L.)	

Отсюда для альдегидовъ можно видѣть только *измѣняемость* кавматомодуля, для кетонѣвъ же кромѣ того замѣчается и ходъ *измѣненій—наростаніе*.

Полиѣ всѣхъ предыдущихъ соединеній изучены **кислоты** и **эферы**; къ нимъ мы теперь обратимся. Для удобства мы разсмотримъ сначала соединенія жирнаго ряда, а затѣмъ ароматическаго.

*Муравьиная кислота ¹⁾	CH^2O^2	62,8 (J.)	^c —146,0
*Уксусная " ²⁾	$C^2H^4O^2$	208,8 (J.)	—156,8
*Протопіоновая " ³⁾	$C^3H^6O^2$	366,9 (L.)	—130,0
*Бутириновая " ³⁾	$C^4H^8O^2$	496,9 (F.S.)	—159,9
*Валериановая " ³⁾	$C^5H^{10}O^2$	656,8 (F.S.)	—173,4
*Капроновая " ³⁾	$C^6H^{12}O^2$	830,2 (L.)	—154,3×2
*Каприловая " ³⁾	$C^8H^{16}O^2$	1138,7 (L.)	—148,7
*Нониловая " ³⁾	$C^9H^{18}O^2$	1287,4 (L.)	—162,1
*Каприновая " ³⁾	$C^{10}H^{20}O^2$	1449,5 (St.)	—161,2×2
Лауриновая " ³⁾	$C^{12}H^{24}O^2$	1771,8 (St.)	—157,1×2
Миристиновая " ³⁾	$C^{14}H^{28}O^2$	2085,9 (St.)	—142,9×2
*Пальмитиновая " ³⁾	$C^{16}H^{32}O^2$	2371,8 (L.)	—153,0×2
*Стеариновая " ⁴⁾	$C^{18}H^{36}O^2$	2677,8 (St.)	—165,1×4
Бегеновая " ⁴⁾	$C^{22}H^{44}O^2$	3338,3 (St.)	

Не трудно видѣть, что приводимыя въ таблицѣ данныя не позволяютъ сдѣлать сколько нибудь основательныхъ заключеній, что и неудивительно, если обратимъ вниманіе на то обстоятель-

¹⁾ Янь [Wied. Ann. 37 (1889), 408] производилъ электролизъ кислоты въ ледяномъ калориметрѣ, причемъ опредѣленіе фактора (Reduktionskonstante) пересчета электрической энергіи на тепловую ему дало 0·2364 (по Dieterici—0·2356).

²⁾ Число получено электролизомъ уксуснокислаго натра.

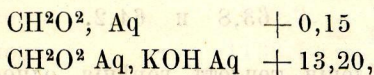
³⁾ Другое число—522,7—выведено Штоманомъ изъ сжиганія серебряной соли съ бертолетовою солью (см. стр. 12).

⁴⁾ Число получено по способу Франкленда-Штомана.

ство, что данныя принадлежать различнымъ наблюдателямъ, работавшимъ по существенно отличнымъ методамъ. Объясню теперь, почему пришлось обратиться именно къ приведеннымъ числамъ.

Для муравьиной кислоты, какъ мы уже видѣли, Фавръ и Зильберманъ получили 2091^c на 1 граммъ, или $96,2^c$ на молекулу. Berthelot ¹⁾ основательно указалъ на ненормальность этого числа, такъ какъ это почти въ точности теплота горѣнія заключеннаго въ ней углерода ($96,5$ —по тогдашнимъ опредѣленіямъ) и, слѣд., при образованіи муравьиной кислоты изъ СО и Н²О какъ бы совершается притокъ живой силы,—происходитъ отрицательная работа. Это даже заставило его повторить синтезъ муравьинокислаго калия въ отсутствіи притока свѣтовой энергіи—въ темнотѣ, и синтезъ совершился.

Позже Томсенъ ²⁾ окислялъ муравьиную кислоту (калійную ея соль) марганцовокислымъ калиемъ и нашелъ $72,91^c$, т. е. растворенный муравьинокислый калий, переходя въ средній и растворенный же углекислый калий, выдѣляетъ $72,91^c$. Такъ какъ извѣстно, что



то и можно вычислить теплоту окисленія муравьиной кислоты по слѣдующему уравненію:

$0,15 + 13,20 + 72,91 - 26,07 \text{ (CO}^2, 2 \text{ KOH Aq)} = 60,19^c$ (для окисленія 1 молекулы).

Съ своей стороны и Бертло ³⁾ опредѣлялъ теплоту горѣнія муравьиной кислоты, разлагая ее въ одномъ случаѣ сѣрною кислотой, въ другомъ—окисляя марганцовокислымъ калиемъ. На основаніи данныхъ, полученныхъ при разложеніи муравьиной кислоты сѣрною кислотой, Бертло вычисляетъ теплоту ея горѣнія

¹⁾ С. R., 59 (1864), 616.

²⁾ Berl. Ber., V (1872), 957.

³⁾ С. R., 76, 1433; также Ann. ch. phys. [5], 5, 289—318.

въ 68—70. При окисленіи марганцовокислымъ калиемъ тотъ же ученый нашель:

$\text{CH}^{\text{с}}_2\text{O}^2$ раств. $+\text{O}=\text{CO}^2$ раств. $+\text{H}^{\text{с}}_2\text{O}$ жд. 73,7

$\text{CH}^{\text{с}}_2\text{O}^2$ тверд. $+\text{O}=\text{CO}^2$ газ. $+\text{H}^{\text{с}}_2\text{O}$ „ 60,2

и, принимая тепловой эффект образованія $\text{O}^{\text{с}}$ изъ 2KMnO^4 въ присутствіи избытка сѣрной кислоты равнымъ $+46,9$, Берто находитъ теплоту горѣнія муравьиной кислоты равною $69,9$.

Такимъ образомъ, отбросивъ число Ф. и З., какъ невѣроятное, мы можемъ выбирать между слѣдующими четырьмя числами:

$60,2$ (Th.), $62,8$ (J.), $69,4$ (Th.), $69,9$ (B.),

изъ которыхъ второе число Томсена— $69,4$ получено при примѣненіи подогревателя ¹⁾. Это послѣднее обстоятельство набрасываетъ нѣкоторую тѣнь на достовѣрность этого числа,—тѣмъ болѣе, что въ двухъ рядахъ опытовъ, произведенныхъ раньше ²⁾, Томсенъ нашель два очень близкія другъ къ другу и отличныя отъ этого числа, а именно:

$63,8$ и $64,2$.

При сопоставленіи теплотъ горѣнія одноосновныхъ кислотъ съ теплотами горѣнія двуосновныхъ, Штоманъ ³⁾ беретъ для муравьиной кислоты $60,2$, а дѣлая сводку всѣмъ изслѣдованіямъ по теплотамъ горѣнія онъ приводитъ ⁴⁾ другое число Томсена $69,4$.

Вотъ эти то всѣ вмѣстѣ взятые обстоятельства и побудили меня остановиться на числѣ Яна, какъ болѣе или менѣе примыряющемъ эти противорѣчивыя данныя. Кромѣ того, повидимому, для муравьиной, какъ и для уксусной кислоты электролизъ неособенно осложняется побочными реакціями.

¹⁾ Therm. Unt., IV, 179.

²⁾ Therm. Unt., IV, 178.

³⁾ J. pr. Ch. 40, 202—229.

⁴⁾ Zeits. phys. Ch., 6 (1890), 344.

Подобнымъ же образомъ для уксусной кислоты имѣемъ такіа числа:

210,3 (F.S.), 208,8 (J.), 213,3 (St.),

причемъ число Штомана выведено изъ теплоты горѣнія серебряной соли съ бертолетовою солью, а потому по указаннымъ уже раньше причинамъ можетъ быть отнесено къ числу менѣе надежныхъ. Последнее замѣчаніе относится и къ числамъ Штомана для кислотъ: бутириновой, валерьяновой, каприновой и стеариновой.

Въ результатѣ наиболѣе надежными будутъ числа Лугинина (старый французскій способъ) для пропіоновой, изобутириновой, капроновой, каприловой, нониловой и пальмитиновой кислотъ и числа Штомана (методомъ бомбы) для лауриновой, миристиновой и бегеновой кислотъ. Отобравъ эти числа, соберемъ ихъ въ таблицу, чтобы еще разъ, раньше чѣмъ мы пойдемъ дальше, посмотрѣть, какого рода колебанія кавматомодуля гомологій здѣсь имѣютъ мѣсто.

	с	с
*Пропіоновая кислота	366,9	— 150,9
*Изобутириновая "	517,8	— 156,2 × 2
*Капроновая "	830,2	— 154,3 × 2
*Каприловая "	1138,7	— 148,7
*Нониловая "	1287,4	— 161,1 × 3
Лауриновая "	1771,8	— 157,1 × 2
Миристиновая "	2085,9	— 156,6 × 4
Бегеновая "	3338,3	

Отступленія отъ средней—155,0 составляютъ въ крайнихъ числахъ (148,7 и 161,1) около 4%.—При обсужденіи данныхъ Томсена для углеводовъ я уже указывалъ, что составленіе разностей такъ, какъ это намъ сейчасъ поневолѣ пришлось сдѣлать, можетъ совершенно маскировать явленіе, а это вмѣстѣ съ замѣчаемыми по таблицѣ колебаніями заставляетъ воздержаться отъ опредѣленныхъ выводовъ. Къ этимъ кислотамъ мы еще возвратимся, говоря о теплотѣ горѣнія сложныхъ эфировъ.

Гораздо болѣе полный матеріалъ доставило изученіе теплотъ горѣнія *многоосновныхъ кислотъ* жирнаго ряда, благодаря осо-

бенно тому обстоятельству, что мы здѣсь располагаемъ данными, полученными по методу калориметрической бомбы.

Щавелевая кислота ¹⁾	$C^c_2H^c_2O^c_4$	60,2 (B.)	— 147,6
Малоновая „	$C^c_3H^c_4O^c_4$	207,8 (L.)	— 146,9
Янтарная „	$C^c_4H^c_6O^c_4$	354,7 (L.)	— 162,5
Глютаровая „	$C^c_5H^c_8O^c_4$	517,2 (St.)	— 151,7
Адипиновая „	$C^c_6H^{10}O^c_4$	668,9 (St.)	— 160,7
Пимелиновая „	$C^c_7H^{12}O^c_4$	829,6 (St.)	— 159,0
Субериновая „	$C^c_8H^{14}O^c_4$	988,6 (L.)	— 152,7
Азелаиновая „	$C^c_9H^{16}O^c_4$	1141,3 (St.)	— 150,6
Себациновая „	$C^{10}H^{18}O^c_4$	1291,9 (L.)	

Приведенныя въ этой таблицѣ числа взяты изъ послѣднихъ работъ Штомана ²⁾ и Лугинина ³⁾, причемъ послѣднимъ ученымъ въ этой его работѣ было обращено особенное вниманіе на чистоту сжигаемаго вещества, что было сдѣлано съ цѣлью проверки прежнихъ его чиселъ.

И здѣсь, подобно тому какъ это имѣло мѣсто въ ряду жирныхъ кислотъ, не представляется возможнымъ дать среднюю величину кавматомодуля гомологій, потому что эта средняя—въ данномъ случаѣ ^c 154,0—отъ меньшей наблюденной разности—146,9—давала бы отступленіе до 4,6%, отъ большей—162,5—до 5,5%. Такое „ненормальное“ поведеніе этихъ кислотъ признаетъ и Штоманъ (не говоря уже о Лугининѣ, который еще раньше, какъ и теперь ⁴⁾, указывалъ на это обстоятельство), и я уже указывалъ (стр. 37), какъ Штоманъ предлагаетъ объяснить это несоотвѣтствіе.

¹⁾ Это число, давно уже данное Берто, подтверждено Штоманомъ. Хотя послѣднему и приходилось вводить поправку на несгорѣвшій уголь и самое сжиганіе производилось примѣшиваніемъ стеариновой кисл.,—я, однакожъ, беру его, такъ какъ оно близко и къ числу Яна—60,5, полученному электролитически, и къ числу Томсена—59,8, полученному мокрымъ путемъ (окисленіемъ $KMnO^c_4$).

²⁾ J. pr. Chem., 40, 202—229.

³⁾ Ann. chim. phys. [6], 22 (1891), 179—230.

⁴⁾ C. R., 107, 598; и Ann. chim. phys. [6], 22, 202.

Посмотримъ теперь, не дастъ ли намъ лучший результатъ процессъ метилированія, для чего почерпнемъ данныя изъ той же работы Штомана.

Малоновая кислота	$C^3H^4O^4$	207,3	^c — 157,5
Метилмалоновая кислота	$C^4H^6O^4$	364,8	— 153,1
Этилмалоновая	$C^5H^8O^4$	517,9	— 157,1
Пропилмалоновая	$C^6H^{10}O^4$	675,0	^c
Янтарная	$C^4H^6O^4$	354,7 (L.)	— 165,0
Метилянтарная	$C^5H^8O^4$	519,7 (L.)	— 152,5
Этилянтарная	$C^6H^{10}O^4$	672,2 (St.)	^c
Метилмалоновая	$C^4H^6O^4$	364,8 (St.)	— 154,9
Метилянтарная	$C^5H^8O^4$	519,7 (L.)	— 151,1
Метилглутаровая	$C^6H^{10}O^4$	670,8 (St.)	

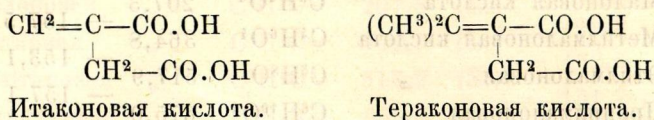
Для янтарной и метилянтарной кислотъ я взялъ числа Лугинина, какъ добытыя съ особымъ тщаніемъ (число Штомана для янтарной кислоты на 2 больше, а для глутаровой на 4,5 меньше соотвѣствующихъ чиселъ Лугинина).

Легко видѣть, что разность при всякаго рода сопоставленіяхъ остается далекою отъ постоянства.

Ненасыщенные двусосновныя кислоты въ этомъ отношеніи даютъ не лучший результатъ. Такъ, можно сдѣлать такіа сопоставленія:

Фумаровая кислота	$C^4H^4O^4$	319,3 (L.)	^c — 159,8
Мезаконовая	$C^5H^6O^4$	479,1 (L.)	— 158,6×2
Тераконовая	$C^7H^{10}O^4$	796,4 (Oc.)	^c
Малеиновая	$C^4H^4O^4$	327,5 (L.)	— 150,3
Итаконовая	$C^5H^6O^4$	477,8 (L.)	— 159,3×2
Тераконовая	$C^7H^{10}O^4$	796,4	^c
Малеиновая		327,5	— 156,0
Цитраконовая		483,5 (L.)	— 156,5×2
Тераконовая		796,4	

Только при послѣднемъ сопоставленіи и замѣчается постоянство разности теплотъ горѣнія, хотя тераконовая кислота по строенію (изопропенил-янтарная кислота), какъ можно думать ближе къ итаконовой, чѣмъ къ цитраконовой кислотѣ ¹⁾.



Въ ряду *ароматическихъ кислотъ* для сужденія о вліяніи гомологіи на теплоту горѣнія мы имѣемъ слѣдующія данныя:

Бензойная кислота	$\text{C}^7\text{H}^6\text{O}^2$	771,6 (B.L.)	—161,4
Фенилуксусная кислота	$\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^2$	933,0 (St.)	—152,5
β -Фенилпропионовая „	$\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}^2$	1085,5 (St.)	—157,5
Бензойная „	$\text{C}^7\text{H}^6\text{O}^2$	771,6 (B.L.)	—156,1
m-Толуиловая „	$\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^2$	929,1 (St.)	—153,5
Мезитиленовая „	$\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}^2$	1085,2 (St.)	—169,3
Куминовая „	$\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^2$	1238,7 (B.L.)	—160,1
p-Оксибензойная „	$\text{C}^7\text{H}^6\text{O}^3$	725,9 (St.)	—
Анисовая „	$\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^3$	895,2 (St.)	—
Изофталевая „	$\text{C}^8\text{H}^6\text{O}^4$	768,8 (St.)	—
Увитиновая „	$\text{C}^9\text{H}^8\text{O}^4$	928,9 (St.)	—

И здѣсь постоянства разности не замѣчается, и даже болѣе—замѣчается паденіе ея съ возрастаніемъ молекулярнаго вѣса. Между прочимъ эти числа позволяютъ въ соединеніи съ данными для кислотъ жирнаго ряда вывести термическое значеніе замѣщенія водорода фениломъ съ удовлетворительнымъ приближеніемъ. Такъ, мы имѣемъ:

¹⁾ Не безинтересно то, что изомеръ тераконовой к.—теребиновая к., которая, какъ извѣстно, есть лактонокислота, даетъ подобное же постоянство разности при сравненіи съ итаконовою и малеиновою:

Малеиновая кислота	327,5	—
Итаконовая „	477,8	— 150,3
Теребиновая „	778 6 (Ос.)	— 150,4×3

Бензойная кислота	с 771,6	Фенилукусная кислота	с 933,0
(Фенилмуравьиная к.)			
Муравьиная	" 62,8	Укусная	" 208,8
	708,8		724,2

Фенилдиропионовая кислота	с 1085,5
Пропионовая	" 366,9
	718,6

Получающаяся изъ этихъ чиселъ средняя—717,2 даетъ maximum отступленія до 1,2%, т. е. въ предѣлахъ погрѣшности и метода Яна, и стараго французскаго метода.

Переходя затѣмъ къ *эфирамъ*, начнемъ обзоръ съ метиловыхъ и этиловыхъ эфировъ кислотъ, какъ изслѣдованныхъ въ большемъ числѣ представителей. Для нихъ намъ придется пользоваться данными разныхъ методовъ, почему мы и не можемъ ограничиться приведеніемъ для нѣкоторыхъ изъ нихъ только одного числа.

Метиловый эфиръ муравьиной кислоты	231,8 (B.O.)	251,8 (F.S.)	—
" " укусной	" —	395,3 (F.S.)	—143,5
" " бутириновой	" —	693,4 (F.S.)	—149,1 × 2
" " валерьяновой	" —	855,6 (F.S.)	—162,2

Бертело съ Ожье сожгли въ бомбѣ муравьинометильный эфиръ и получили при этомъ 238,7 вмѣсто 241,2, полученныхъ Томсеномъ, т. е. эти два числа разнятся до 1%. Если бы мы сдѣлали предположеніе, что такое же отношеніе различія имѣетъ мѣсто и для другихъ сожженныхъ Томсеномъ, но не изслѣдованныхъ Бертело эфировъ, и сдѣлали бы расчетъ, то получилось бы слѣдующее:

Муравьиный эфиръ (газ.)	238,7 (B.O.)	241,2 (Th.)	—156,5	—158,0
Укусный	" 395,2	" 399,2	" —153,2	" —154,7
Пропионовый	" 548,4	" 553,9	" —161,3	" —163,0
Изобутириновый	" 709,7	" 716,9	" —	" —

Въ виду замѣчаемыхъ измѣненій разности теплотъ горѣнія является чрезвычайно интереснымъ изслѣдованіе метиловыхъ эфировъ высшихъ жирныхъ кислотъ, такъ какъ, не придерживаясь взгляда на

эту разность, какъ на постоянную, мы должны отъ бутиринового или валерьяноваго ждаты паденія этой разности. А въ связи съ этимъ^с рождается вопросъ: поднимется ли она послѣ этого снова до 162 (161,3 и 163,0)?

Для *этиловыхъ эфировъ* жидкихъ имѣемъ такіа данныя:

Муравьиный эфиръ	380,6 (В.О.)	390,6 (F.S.)	
*Уксусный	—	553,8 (F.S.)	— 163,2
*Бутириновый	851,3 (L.)	156,9×3	822,5 (F.S.) — 144,4×2
*Валерьяновый	—	1018,5 (F.S.)	— 196,0

Черезчуръ рѣзкіа колебанія разности, даваемыя числами Ф. и З., внушаютъ мало довѣрія къ этимъ послѣднимъ—тѣмъ болѣе, что для бутиринового эфира ихъ число значительно (3% ок.) разнится отъ полученнаго Лугининымъ; Томсеномъ же сожжено лишь одинъ муравьино-этильный эфиръ. За недостаточностью данныхъ нельзя сдѣлать сопоставленій гомологовъ по алькильнымъ цѣпямъ (имѣются нѣсколько данныхъ Томсена и Фавра съ Зильберманомъ).

Для *эфировъ многоосновныхъ кислотъ* жирнаго ряда и для *кислотъ ароматическихъ* мы можемъ сдѣлать очень мало сопоставленій въ интересующемъ насъ смыслѣ. Такъ, мы имѣемъ:

*Этиловый эфиръ малоновой кислоты	$C^7H^{12}O^4$	860,6 (L.)	^с
*" " янтарной	$C^8H^{14}O^4$	1007,7 (L.)	
		147,1	
*Этиловый эфиръ малоновой кислоты	$C^7H^{12}O^4$	860,6 (L.)	^с
*" " щавелевой	$C^6H^{10}O^4$	716,2 (L.)	
		144,4	
*Этиловый эфиръ угольной кислоты	$C^5H^{10}O^3$	642,2 (L.)	^с
*Метиловый " "	$C^3H^6O^3$	339,7 (L.)	
		2×151,3	^с

*Этиловый эфиръ щавелевой кислоты (жд.)	716,2 (L.)
Метиловый ¹⁾ „ „ „ (тв.)	402,1 (St.)

$$2 \times 157,1$$

*Этиловый эфиръ янтарной кислоты $C^8H^{14}O^4$ (жд.)	1007,7 (L.)
Метиловый „ „ „ $C^6H^{10}O^4$ (жд.)	708,2 (St.)
	$2 \times 149,8$

Какъ легко видѣть, постоянства разностей здѣсь опять таки не наблюдается.

Сдѣлаемъ еще слѣдующія сопоставленія:

Нитрилы.

Формонитрилъ CHN (жд.)	152,2 (B.)	—139,5
Ацетонитрилъ C^2H^3N „	291,7 (B.P.)	—155,0
Пропіонитрилъ C^3H^5N „	446,7 „	
Оксалонитрилъ C^2N^2 (газ.)	262,1 (B.)	—133,0
Малонитрилъ $C^3H^2N^2$	395,1 (B.P.)	—149,9
Сукцинитрилъ $C^4H^4N^2$	545,0 „	—154,8
Глутаронитрилъ $C^5H^6N^2$	699,8 „	

Амины.

*Метиламинъ CH^3N	256,9 (M.)	—169,1
*Диметиламинъ C^2H^7N	426,0 „	—166,0
*Триметиламинъ C^3H^9N	592,0 (B.)	
Этиламинъ C^2H^7N	409,7 (B.)	—153,6×2
*Диэтиламинъ $C^4H^{11}N$	716,9 (M.)	—160,7×2
*Триэтиламинъ $C^6H^{15}N$	1038,3 „	
Этиламинъ C^2H^7N	409,7	—152,8
Метиламинъ CH^3N	256,9	

¹⁾ Штоманъ сжегъ въ бомбѣ этотъ эфиръ въ твердомъ состояніи, метиловый же эфиръ янтарной кислоты и въ жидкомъ (708,5), и въ твердомъ (703,3) состояніи. Если принять такую разность въ 3,2 и для метиловаго эфира щавелевой кислоты, то вмѣсто $157,1 \times 2$ получимъ $155,5 \times 2$.

Диэтиламинъ	$C^4H^{11}N$	716,9	—145,5×2
Диметиламинъ	C^2H^7N	426,0	
Триэтиламинъ	$C^6H^{15}N$	1038,3	—148,8×3
Триметиламинъ	C^3H^9N	592,0	
Анилинъ	C^6H^7N	812,7 (St.)	—161,3
Метиланилинъ	C^7H^9N	974,0 (P.)	
Диметиланилинъ	$C^8H^{11}N$	1142,9 (St.)	—168,9
Метиланилинъ	C^7H^9N	974,0 (P.)	
Анилинъ	C^6H^7N	812,7	—152,0
О-толуидинъ ¹⁾	C^7H^9N	964,7 (P.)	
Бензиламинъ	C^7H^9N	968,6 (P.)	—155,9
Анилинъ	C^6H^7N	812,7	
Диэтиланилинъ	$C^{10}H^{15}N$	1451,8 (St.)	—154,5×2
Диметиланилинъ	$C^8H^{11}N$	1142,9	„

Въ нитрилахъ мы видимъ кромѣ непостоянства разности и *наростаніе* ея съ увеличеніемъ молекулярнаго вѣса.

Что же касается аминовъ, то здѣсь нами сдѣланы сопоставленія для сужденія объ измѣненіи теплоты горѣнія въ зависимости и отъ явленія гомологіи, и отъ процесса метилированія. Такъ гомологами здѣсь являются этиламинъ и метиламинъ съ раз-
ностью въ теплотахъ горѣнія, равною 152,8, а также анилинъ и бензиламинъ, для которыхъ имѣется разность въ 155,9. Эти два числа настолько разнятся другъ отъ друга (до 2%), что вывести среднюю нельзя, даже и пренебрегая вліяніемъ различія радикаловъ.

Изъ разсмотрѣнія приведенныхъ для аминовъ сопоставленій одинъ выводъ мнѣ представляется весьма правдоподобнымъ, именно: *термохимическое значеніе метилированія аминнаго остатка значительно выше термическаго значенія метилированія углеводороднаго остатка*. Въ самомъ дѣлѣ, мы имѣемъ такіа разности въ теплотахъ горѣнія:

¹⁾ Взять о-толуидинъ, такъ какъ по точкѣ кипѣнія (199°,5) онъ ближе къ анилину (184°,5).

Триметиламинъ $(\text{C}^3\text{H})^3\text{N}$	Диметиламинъ $(\text{CH}^3)^2\text{HN}$
Диметиламинъ $(\text{CH}^3)^2\text{HN}$	Метиламинъ $(\text{CH}^3)\text{H}^2\text{N}$
Разность 166,0	Разность 169,1
Диметиланилинъ $\text{C}^6\text{H}^5(\text{CH}^3)^2\text{N}$	Метиланилинъ $\text{C}^6\text{H}^5(\text{CH}^3)\text{HN}$
Метиланилинъ $\text{C}^6\text{H}^5(\text{CH}^3)\text{HN}$	Анилинъ $(\text{C}^6\text{H}^5)\text{H}^2\text{N}$
Разность 168,9	Разность 161,3

Съ другой стороны таблица намъ даетъ кромѣ чиселъ
 $\begin{matrix} \text{с} & \text{с} & \text{с} \\ 152,8 & 145,5 & \text{и } 148,8 \end{matrix}$
соотвѣтственно для моно-, ді- и триаминовъ жирнаго ряда, еще
слѣдующія:

$\begin{matrix} \text{с} \\ 152,0 \end{matrix} - (\text{C}^6\text{H}^5)\text{H}^2\text{N}$	и $(\text{CH}^3-\text{C}^6\text{H}^4)\text{H}^2\text{N}$
анилинъ	о-толуидинъ
$154,5 \times 2 - (\text{C}^2\text{H}^5)^2(\text{C}^6\text{H}^5)\text{N}$	и $(\text{CH}^3)^2(\text{C}^6\text{H}^5)\text{N}$
диэтиланилинъ	диметиланилинъ
$155,9 - (\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}^2)\text{H}^2\text{N}$	и $(\text{C}^6\text{H}^5)\text{H}^2\text{N}$
бензиламинъ	анилинъ

И выводъ этотъ тѣмъ болѣе правдоподобенъ, что онъ согласуется съ общимъ термохимическимъ содержаніемъ азота, который при образованіи своихъ соединеній содержится почти всегда эндотермично.

Еще въ 1882 г. Д. И. Менделѣевъ ¹⁾ обращалъ вниманіе термохимиковъ на необходимость выключать изъ наблюденнаго тепла горѣнія частицы даннаго соединенія двѣ величины: 1) *теплоту испаренія и плавленія*, если тѣло было жидко или твердо и 2) *теплоту внутренней работы* — сжатія или расширенія, смотря по отношенію объемовъ горящаго тѣла и продуктовъ горѣнія.

Въ виду отсутствія во многихъ случаяхъ данныхъ для теплоты испаренія, Д. И. Менделѣевъ при своихъ перечисленіяхъ восполь-

¹⁾ Ж. Р. Ф.-Х. О. 14 (1882), 230—238.

зовался тѣмъ обобщеніемъ, въ силу котораго теплота испаренія частичныхъ количествъ легколетучихъ веществъ лежитъ внутри довольно узкихъ предѣловъ 6—10 Cal. При этомъ для жидкихъ тѣлъ (гептана, напр.) имъ было принято 7 Cal., для твердыхъ (нафталинъ, антраценъ)—15 Cal.

Также точно и для величины внутренней работы имъ была выведена средняя поправка результата наблюденія $\pm 0,57$ Cal., смотря потому имѣло ли мѣсто расширеніе или сжатіе. Введя эти поправки, Д. И. Менделѣевъ далъ таблицу исправленныхъ теплотъ горѣнія для 20 тѣлъ, изъ которой, однакожъ, я позволю себѣ выбрать теплоты горѣнія тѣлъ, непосредственно касающіяся разсматриваемаго теперь вопроса.

Параффины

Метанъ	CH_4	192,0	^c
Этанъ	C^2H^6	342,0	— 150,0
Пропанъ	C^3H^8	492,0	— 150,0
Гептанъ	C^7H^{16}	1062,0	— 142,8 $\times$ 4

Олефины

Этиленъ	C^2H^4	313,0	^c
Пропиленъ	C^3H^6	464,0	— 151,0
Амиленъ	C^3H^{10}	758,0	— 147,0 $\times$ 2
Гептиленъ	C^7H^{14}	1030,0	— 136,0 $\times$ 2
Цетенъ	$\text{C}^{16}\text{H}^{32}$	2320,0	— 143,3 $\times$ 9
Ацетиленъ	C^2H^2	299,0	^c
Аллиленъ	C^3H^4	445,0	— 146,0

Я уже указывалъ (стр. 22), что теплота горѣнія цетена не можетъ быть считаема достовѣрно опредѣленною. Если поэтому мы ограничимся другими разностями, то опять, какъ и на стр. 43, придемъ къ тому вѣроятному заключенію, что въ ряду углеводородовъ кавматомодуль гомологій падаетъ въ своемъ численномъ значеніи по мѣрѣ нарастанія частицы.

Итакъ, вотъ тотъ опытный матеріалъ, которымъ мы располагаемъ для сужденія о связи между теплотою горѣнія органическаго соединенія и его положеніемъ въ гомологическомъ ряду. Я старался представить его насколько можно полно, и однакожь, какъ легко видѣть, онъ оставляетъ еще многого желать. Тѣ немногія заключенія, къ которымъ я прихожу (и, надѣюсь, вмѣстѣ со мною придетъ и читатель), можно формулировать такъ:

1. Ни въ рядахъ (ароматическомъ и жирномъ), ни въ различныхъ классахъ рядовъ *постоянства разностей* теплотъ горѣнія, соотвѣтствующихъ приращенію частицы на CH^2 ,—не замѣчается.

2. Болѣе *правильныя измѣненія* разности теплотъ горѣнія наблюдаются въ классахъ углеводовъ, спиртовъ, феноловъ, нитриловъ и аминовъ.

3. Вступленіе карбоксидныхъ группъ—свободныхъ или алкилированныхъ—нарушаетъ, повидимому, правильный ходъ измѣненій.

Когда, изслѣдуя нѣкоторое явленіе, встрѣчаются съ тою или другою правильностью, съ тою или другою закономерностью, тогда является неизбѣжная потребность подкрѣпить ихъ или сближеніями, аналогіями, или вывести ихъ изъ нѣкотораго общаго начала.

Обращаясь къ *аналогіямъ*, мы должны сознаться, что среди другихъ видовъ физико-химическихъ отношеній мы не находимъ подтвержденія (по крайней мѣрѣ на сколько то позволяютъ имѣющіяся въ настоящее время данныя) факту постоянного (количественно) измѣненія даннаго свойства въ зависимости отъ постоянного наростанія частицы на CH^2 . Единственнымъ исключеніемъ, насколько мнѣ это извѣстно, въ этомъ отношеніи представляется магнитное вращеніе плоскости поляризаціи, такъ обстоятельно изслѣдованное Перкинымъ и отчасти Яномъ.

Такъ, напр., измѣненія **удѣльныхъ вѣсовъ** гомологовъ не подчинены, повидимому, никакой правильности. За это говорятъ нижеслѣдующіе примѣры, заимствованные изъ всѣмъ извѣстныхъ таблицъ Ландольта и Бѣрнштейна.

Спирты		d_0
Метилловый	0,811-0,821	— 0,005
этиловый	0,80625	+ 0,014
n-пропиловый	0,820-0,823	+ 0,004
n-бутиловый	0,824-0,826	+ 0,006
n-амиловый	0,830	+ 0,003
n-гексиловый	0,833	

Кислоты		d_0
Муравьиная	1,223 (-1,244)	— 0,150
укусная	1,073 (-1,080)	— 0,057
пропионовая	1,016 (-1,020)	— 0,038
n-бутириновая	0,978 (-0,989)	— 0,020
n-валерьяновая	0,958 (-0,960)	— 0,013
n-капроновая	0,945	

Альдегиды

Укусный	0,806 (-0,807)	+ 0,019
пропионовый	0,825 (-0,833)	+ 0,09
бутириновый	0,834	

Эфиры

Метил-муравьиный	0,993	— 0,037
» -укусный	0,956	— 0,023 $\times 2$
» -бутириновый	0,909	— 0,007
» -валерьяновый	0,902	
Этил-муравьиный	0,936	— 0,029
» -укусный	0,907	+ 0,007
» -пропионовый	0,914	

Въ пользу того-же непостоянства разностей въ удѣльныххъ вѣсахъ гомологовъ говорить и тщательно произведенныя Перки-нымъ опредѣленія ¹⁾. Такъ, напр., имѣемъ:

¹⁾ J. pr. Chem. 31, 481 и 32, 523 (оба тома за 1885 г.).

Муравьиная к. (при 15°)	1,2283	
уксусная "	1,0570	— 0,1713
пропионовая "	0,9982	— 0,0588
бутириновая "	0,9670	— 0,0312
валериановая "	0,9446	— 0,0224
гептиловая "	0,9229	— 0,0217
каприловая "	0,9127	— 0,0102
нониловая "	0,9102	— 0,0025
Метиловый спирт (при 15°)	0,7972	— 0,0022
этиловый "	0,7950	+ 0,0139
пропиловый "	0,8089	
Этило-щавелевый эфир (при 15°)	1,0856	— 0,0246
" -малоновый "	1,0610	— 0,0146
" -янтарный "	1,0464	
(" -пировинный "	1,0188)	— 0,0153 × 4
" -субериновый "	0,9851	— 0,0085 × 2
" -себациновый "	0,9682	

Подобное же явление неправильных изменений в связи с правильным увеличением частицы замечается и в отношении температур кипения. Припомним, напр., исследования Шорлемера и Линемана ¹⁾, согласно которым по мере нарастания частицы разность температур кипения гомологов уменьшается (или увеличивается, как это имеет место для спиртов). Кроме того, мы можем указать на исследования Краффта ²⁾, приготовившего несколько высших спиртов жирного ряда, для которых им найдены при 15 mm. следующие температуры кипения: C¹⁰H²²O—119°, C¹²H²⁶O—143°, C¹⁴H³⁰O—167°, C¹⁶H³⁴O—189°, C¹⁸H³⁸O—210°, причем разности, отвечающие 2CH², будут соответ. + 24°, + 23°, + 22°, + 21°, т. е. непрерывно убывают. За то же говорят следующие примеры, заимствованные у Ландольта.

Метиловый сп. 66°	Муравьиная к. 99°
этиловый " 78° + 12° ₃	уксусная " 116° + 17° ₁₁

¹⁾ Ann. d. Ch., 161, 263 и 162, 39; см. также Физич. Хим. Любавина, стр. 545.

²⁾ Berl. Ber., XVI, 1714.

n-пропиловый сп.	$96^{\circ} + 17^{\circ},7$	пропионовая	к. $140^{\circ} + 23^{\circ},1$
n-бутиловый "	$115^{\circ} + 19^{\circ},0$	n-бутириновая	" $156^{\circ} + 25^{\circ},9$
n-амиловый "	$134^{\circ} + 19^{\circ},9$	n-валерьяновая	" $183^{\circ} + 27^{\circ},0$
n-гексиловый "	$157^{\circ} + 23^{\circ},0$	n-капроновая	" $204^{\circ} + 21^{\circ}$

Потому-то мы и кажутся не соответствующими истинѣ утверждения (хотя бы и съ дѣлаемою имъ оговоркою) маститаго нѣмецкаго ученаго—Лотара Мейера, что при возрастаніи молекулярнаго вѣса на $\text{CH}_2 = 13,97$ — „bilden die Siedpunkte derselben, wie die Molekulargewichte, arithmetische Reihen mit ungefähr gleichen Differenzen; doch sind letztere einander nicht ganz genau gleich wie die der Molekulargewichte“ ¹⁾. А даваемая при этомъ Л. Мейеромъ таблица, казалось бы мы, служить совсѣмъ плохую службу.

Съ другой стороны обширныя изслѣдованія Оствальда даютъ намъ возможность сопоставить **электропроводности** гомологовъ. Самъ Оствальдъ только въ одномъ мѣстѣ своего труда ²⁾ дѣлаетъ это; на стр. 176 онъ даетъ такую таблицу:

	k	
Муравьиная	к.	0.02140
уксусная	"	0.00180 — 0.01960 ³⁾
пропионовая	"	0.00134 — 0.00046
бутириновая	"	0.00149 + 0.00015
(изобутириновая)	"	0.00144)
валерьяновая	"	0.00161 + 0.00012
капроновая	"	0.00145 — 0.00016

Это „k“ Оствальда представляетъ, какъ извѣстно, величину, построенную на допущеніяхъ теоріи электролитической диссоціаціи. А между тѣмъ цѣлый рядъ новѣйшихъ изслѣдованій (напр.,

¹⁾ L. Meyer, Grundz. d. theor. Chem. (1890), S. 136.

²⁾ Zeitsch. f. phys. Chem., **3** (1889), 170 и 241.

³⁾ Разности поставлены мною.

работы Хрушова ¹⁾, Коновалова ²⁾, Кноблауха ³⁾, Яна ⁴⁾, и друг.) обогащают насъ данными, далеко не говорящими въ пользу непреложности основныхъ началъ этой теоріи. Даже и тѣ изъ изслѣдователей, кто, повидимому, склоненъ слѣдовать за „іонистами“, находятъ подчасъ слабыя мѣста въ ходѣ умозаключеній. Такъ, Каблуковъ ⁵⁾ въ своемъ весьма интересномъ трудѣ дѣлаетъ, на мой взглядъ совершенно основательный упрекъ большой, если можно такъ сказать, растяжимости μ_{∞} . Разъ это такъ, тогда к,

равное $\frac{100}{\mu_{\infty} \cdot C}$ или, дѣлая подстановку, $\frac{100 \cdot \mu_2^2}{\mu_{\infty} (\mu_{\infty} - \mu_2)}$, становится величиною, малохарактерною для цѣлей сравненія.

Вотъ почему, быть можетъ, будетъ удобнѣе прослѣдить электропроводности гомологовъ, заимствуя ихъ все-таки у Оствальда, но въ сыромъ, такъ сказать, не обработанномъ теоріею электролитической диссоціаціи видѣ. Вотъ, напр., данныя для кислот жирнаго и щавелеваго рядовъ:

	μ_{32}	
Муравьиная к.	29.31	— 20.66
укусная „	8.65	— 1.29
пропіоновая „	7.36	+ 0.34
бутириновая „	7.70	+ 0.24
валерьяновая „	7.94	— 0.49
капроновая „	7.45	

¹⁾ Труды физ.-химич. секціи Общ. оп. наукъ при Харьк. Унив. II (Прилож.), вып. 2-й (1891^{1/2}), „Осмotic. давл. и напряженіе пара растворовъ“) и вып. 3-й (1892, „О величинѣ коэф. i“).

²⁾ Ж. Р. Ф. Х. О., 24 (1892), 336.

³⁾ Wied. Ann., 1891, № 8.

⁴⁾ Wied. Ann., 43 (1891), 298.

⁵⁾ Каблуковъ, Современ. теоріи растворовъ, Москва, 1891, стр. 103.

	μ_{64}	μ_{256}	μ_{1024}	
Щавелевая к.	299·00	346·00	383	— 129·8
малоновая „	97·15	165·90	253·2	— 171·56
янтарная „	22·47	43·50	81·64	— 11·62
глутаровая „	19·00	36·82	70·02	— 7·96
адипиновая „	16·74	32·57	62·06	— 1·18
пимелиновая „	16·42	31·91	60·88	— 8·46
корковая „	14·00	27·24	52·34	— 2·26
себаценовая „	—	26·25	50·08	

Я бралъ при этомъ электропроводности для различныхъ разбавленій, и, какъ видно, постоянства разности не замѣчается. Величины ихъ въ предѣльномъ, по Оствальду, разбавленіи, т. е. μ_{∞} я считалъ неудобнымъ сравнивать также и потому, что изъ работы Кольрауша ¹⁾ производившаго измѣренія и съ растворами, несравненно болѣе разбавленными, явствуетъ, что и послѣ 1024 L величина μ еще долго продолжаетъ измѣняться, иногда даже съ измѣненіемъ знака. Такъ, для уксусной кислоты при $m = 0,00006$ (m — количество эквивалентовъ, содержащееся въ 1L) для величины $10^8 \cdot \frac{k}{m}$ имѣемъ 1133, тогда какъ при $m = 0,00002$ — 1328, при $m = 0,00001$ — 1304. Еще лучшіе примѣры представляютъ изслѣдованныя Кольраушемъ неорганическія кислоты; для HCl и HNO³ обратный ходъ измѣненій величины $10^8 \cdot \frac{k}{m}$ начинается уже съ $m = 0,0006$, для сѣрной к. — съ $m = 0,0002$.

Изъ другихъ изслѣдованій надъ физико-химическими константами мы можемъ указать еще на вязкости и коэффициенты рефракціи. Въ отношеніи **вязкостей**, кромѣ изслѣдованій Прибрама и Хандля ²⁾, мы обладаемъ въ настоящее время еще однимъ обстоятельнымъ изслѣдованіемъ: я говорю о работѣ Гартенмейстера. Уже первые изслѣдователи замѣтили измѣненія константы, что они выразили ³⁾ такимъ положеніемъ: „въ гомологическихъ рядахъ въ

¹⁾ Monatshefte f. Ch., 2 (1882), 642.

²⁾ Wied. ann., 26 (1885), 196.

³⁾ L. c., 710.

общемъ увеличеніи вязкости пропорціонально увеличенію молекулярнаго вѣса; но коэффициентъ приращенія $Q = \frac{\Delta Z}{\Delta m}$ зависитъ отъ строенія молекулы и тогда только постоянъ, когда члены гомологическаго ряда, разсматриваемые какъ бинарные соединенія, содержатъ одинъ постоянный и только одинъ мѣняющійся членъ“. А затѣмъ дальше, разсмотрѣвъ вязкости спиртовъ и нитроуглеводородовъ, они подтверждаютъ это, говоря, что „увеличеніе вязкости приблизительно пропорціонально возрастанію молекулярнаго вѣса“ (стр. 715).

Должно замѣтить при этомъ, что П. и Х. опредѣляли „удѣльную вязкость“, т. е. вязкость соединенія, выраженную въ вязкости воды при 0°, принятой = 100, при помощи формулы

$$Z_x = \frac{t_x \cdot 100}{t_w},$$

гдѣ значки x и w относятся соотвѣтственно къ изслѣдуемому тѣлу и водѣ.

Гартенмейстеръ¹⁾ при вычисленіи результатовъ наблюденія пользовался формулою Финкенера²⁾, соотвѣтственнымъ образомъ перемодифицированной и дающей *абсолютную* вязкость. Поэтому для сравненія данныхъ П. и Х. съ его результатами онъ пользуется такимъ соотношеніемъ:

$$z = \frac{Z \cdot 0.182}{100},$$

гдѣ 0.182—вязкость воды при 0° по Пуазейлю.

Для вывода заключеній относительно тѣхъ или другихъ правильностей Г. считаетъ болѣе удобнымъ пользоваться отношеніями $\frac{z \cdot 10000}{m}$ и $\frac{z \cdot 1000000}{m^2}$. Перечисливъ при помощи вышеуказанной формулы данныя П. и Х., составивъ только что приведенныя отношенія, Г., подкрѣпляемый и своими собственными данными, даетъ (l. c., 540) такое правило (2):

¹⁾ Zeitsch. f. phys. Chem., 6 (1890), 524.

²⁾ Ibid., 525.

въ гомологическихъ рядахъ вязкость пропорціональна квадрату молекулярнаго вѣса.

Однако онъ оговаривается, что константу $k = \frac{z}{m^2}$ должно понимать, какъ „константу физико-химическаго изслѣдованія, т. е. колеблющуюся внутри болѣе или менѣе узкихъ предѣловъ“ (1. с., 540).

Приведемъ нѣкоторые данныя изъ этого интереснаго изслѣдованія, причемъ, для краткости письма, положимъ $\frac{100000}{m} = \alpha$ и $\frac{1000000}{m^2} = \beta$.

Спирты

	αz	βz
CH^1O	0.0623	19.5
$\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$	0.1225	26.7
$\text{C}^3\text{H}^8\text{O}$	0.2273	37.9
i- $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}$	0.4112	55.6
$\text{C}^7\text{H}^{16}\text{O}$	0.7150	61.6
$\text{C}^8\text{H}^{18}\text{O}$	0.9120	70.2

Кетоны

$\text{CH}^3.\text{CO}.\text{CH}^3$	0.0334	5.8	9.9
$\text{CH}^3.\text{CO}.\text{C}^2\text{H}^5$	0.0449	6.2	8.6
$\text{CH}^3.\text{CO}.\text{C}^3\text{H}^7$	0.0509	5.9	6.9
$\text{CH}^3.\text{CO}.\text{C}^4\text{H}^9$	0.0638	6.4	6.4

Эфиры

$\text{CHO}^2.\text{CH}^3$	0.0355	5.9	9.9
$\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2.\text{CH}^3$	0.0391	5.3	7.1
$\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^2.\text{CH}^3$	0.0470	5.3	6.1
$\text{C}^4\text{H}^7\text{O}^2.\text{CH}^3$	0.0588	5.8	5.7
$\text{C}^5\text{H}^9\text{O}^2.\text{CH}^3$	0.0727	6.3	5.4
$\text{CHO}^2.\text{CH}^3$	0.0355	5.9	9.9
$\text{CHO}^2.\text{C}^2\text{H}^5$	0.0411	5.5	7.5

Эфиры

$\text{CHO}^2.\text{C}^3\text{H}^7$	0.0574	6.5	7.4
$\text{CHO}^2.\text{C}^4\text{H}^9$	0.0704	6.9	6.8
$\text{C}^4\text{H}^7\text{O}^2.\text{CH}^3$	0.0588	5.8	5.7
$\text{C}^4\text{H}^7\text{O}^2.\text{C}^2\text{H}^5$	0.0681	5.9	5.1
$\text{C}^4\text{H}^7\text{O}^2.\text{C}^3\text{H}^7$	0.0847	6.5	5.0

Кислоты

CH^2O^2	0.1839	40.0	87
$\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$	0.1256	20.9	34.8
$\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^2$	0.1128	15.2	20.5
$\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^2$	0.1634	18.6	21.1
$\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^2$	0.2279	22.3	21.9
$\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^2$	0.3263	28.1	24.2
$\text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}^2$	0.4440	34.2	26.3
$\text{C}^8\text{H}^{16}\text{O}^2$	0.5860	40.7	28.3
$\text{C}^9\text{H}^{18}\text{O}^2$	0.8480	53.7	34.0

Приведенные нами данные съ достаточною ясностью показыва-
ютъ, что если для однихъ соединений (спирты и кислоты) боль-
шее постоянство обнаруживаетъ βz , за то для другихъ (кетоны
и эфиры) тоже наблюдается для αz . Эти же данные даютъ намъ
поняте о томъ, насколько узки тѣ предѣлы, внутри которыхъ про-
исходятъ колебанія „константы физико-химическаго изслѣдованія“.
Кромѣ того оказывается, что предѣлы эти стануть значительно уже,
если вмѣсто предложенной Гартенмейстеромъ константы взять дру-
гую, а именно $\frac{z \cdot 10^7}{m^3}$. Вотъ что тогда получается для жирныхъ
кислотъ:

CH^2O^2	18.89
$\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$	5.80
$\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^2$	2.78
$\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^2$	2.49
$\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^2$	2.15
$\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^2$	2.09
$\text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}^2$	2.02
$\text{C}^8\text{H}^{16}\text{O}^2$	1.96
$\text{C}^9\text{H}^{18}\text{O}^2$	2.15

А потому, соглашаясь вполне съ Прибрамомъ и Хандлемъ въ томъ хорошемъ отзывѣ о работѣ Гартенмейстера, который недавно они сдѣлали въ заключеніи своей статьи ¹⁾, я тѣмъ не менѣе нахожу, что законность, о которой идетъ рѣчь, построена на основаніяхъ, недостаточно строгихъ. Во всякомъ случаѣ вопросъ этотъ требуетъ дальнѣйшей разработки.

Ландольтъ указалъ на то, что удѣльная свѣтопреломляющая способность непрерывно возрастаетъ съ повышеніемъ въ ряду, но что при этомъ разности, отвѣчающія инкременту CH^2 не постоянны и дѣлаются тѣмъ меньше, чѣмъ больше возрастаетъ число атомовъ углерода и водорода. Такъ, по наблюденіямъ Ландольта ²⁾ имѣемъ:

Кислоты	$A - \frac{1}{d_4^{20}}$	
CH^2O^2	0.2954	— 0.0494
$C^2H^4O^2$	0.3448	— 0.0337
$C^3H^6O^2$	0.3785	— 0.0249
$C^4H^8O^2$	0.4034	— 0.0197
$C^5H^{10}O^2$	0.4231	— 0.0128
$C^6H^{12}O^2$	0.4359	— 0.0118
$C^7H^{14}O^2$	0.4477	
Спирты		
CH^4O	0.4042	— 0.0373
C^2H^6O	0.4415	— 0.0214
$i-C^3H^8O$	0.4629	— 0.0156
$i-C^4H^{10}O$	0.4785	— 0.0102
$C^5H^{12}O$	0.4888	

На связь между этимъ явленіемъ и измѣненіемъ разности теплотъ горѣнія единицы вѣса гомологовъ уже указывалъ и Брюль, почему интересующихся и отсылаемъ къ только что указанной въ сноскѣ

¹⁾ Zeitsch. f. phys. Chem., 9 (1892), 529.

²⁾ Данные заимствую у Брюля—Monatsch. f. Chem., 2 (1882), 738.

статье этого ученаго. Прибавлю только следующую таблицу, построенную мною на данныхъ извѣстныхъ таблицъ Ландольта.

	$\mu\alpha$	d_{20}	$\frac{\mu\alpha-1}{d}$	$M \times \frac{\mu\alpha-1}{d}$
Муравьиная к.	1,36927	1.2188	0.32097	13.93
уксусная „	1,36985	1.4095	0.35241	0.03144 21.14 + 7.21
пропионовая „	1,38460	0.9946	0.38669	0.03428 28.61 + 7.47
бутириновая „	1,39554	0.9594	0.41228	0.02559 36.28 + 7.67
i-валерьяновая „	1,40220	0.9298	0.43257	0.02029 44.12 + 7.84
капроновая „	1,41164	0.9237	0.44564	0.01307 51.69 + 7.57
энантовая „	1,41923	0.9160	0.45767	0.01203 59.49 + 7.80

Изъ этой таблицы ясно видно, что измѣненія идутъ непрерывно, хотя и въ маломъ размѣрѣ.

Въ концѣ своей важной работы, Перкинъ ¹⁾ даетъ формулы для вычисленія магнитныхъ вращеній разнородныхъ гомологовъ. При этомъ между прочимъ оказывается, что эти формулы—вообще говоря—не приложимы къ начальнымъ членамъ рядовъ (I. с., стр. 588). При своихъ изслѣдованіяхъ Перкинъ пользовался электромагнитомъ, такъ какъ, по его мнѣнію, примѣненіе спиральной обертки вызываетъ такого рода температурныя измѣненія, что самые отчеты дѣлаются трудными и неточными ²⁾. Такія опасенія, однакожъ, были (въ нѣкоторыхъ, по крайней мѣрѣ, случаяхъ) излишними, такъ какъ Янгъ ³⁾, работавшій со спиральною намоткою, получалъ результаты, весьма близкіе къ даннымъ Перкина. Такъ, напр., удѣльное вращеніе

$C^2H^4Br^2$	9,700(П.)	9,730(Я.)
$C^2H^4Cl^2$	5,485	5,408
$CHCl^3$	5,559	5,559
$CHBr^3$	11,626	11,538

Изъ этого же обратно—слѣдуетъ, что та доля вліянія погруженностей опыта, какая имѣла мѣсто при измѣреніяхъ Янга,—

¹⁾ J. pr. Chem., 32 (1885), 617.

²⁾ Ibid., 31, 482.

³⁾ Wied. ann., 43 (1891), 294.

строгости, — не чужда и даннымъ Перкина. Янъ же говоритъ, что, принимая во вниманіе неточности отчета (до 1 угловой минуты), опредѣленія силы тока, а также плотности, можно положить погрѣшность измѣренія въ 1—2 угл. минуты (1. с., стр. 286) и что вслѣдствіе этого такое различіе двухъ удѣльныхъ вращеній для $MnCl^2$, какъ 1,3227 и 1,2381, лежитъ въ предѣлахъ погрѣшностей метода (1. с., стр. 292).

Было бы большою смѣлостью отвергать формулы Перкина; но на основаніи сказаннаго позволительно думать, что формулы эти не могутъ быть почитаемы за строгія.

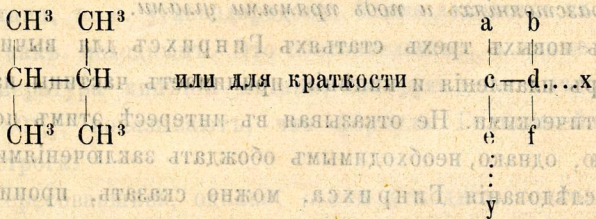
Послѣ всего сказаннаго едва ли останется мѣсто сомнѣнію въ томъ, что имѣющіяся въ нашемъ распоряженіи константы того или другаго физико-химическаго содержанія гомологовъ показываютъ, вообще говоря, измѣненія, которыя не могутъ быть объясняемы одною лишь неточностью метода. Если нѣкоторые изъ методовъ мало еще точны, то этого во всякомъ случаѣ нельзя сказать ни объ опредѣленіи показателя преломленія, ни объ измѣреніи теплоты горѣнія. Какъ извѣстно, послѣдній методъ при чистотѣ матеріаловъ даетъ въ худшихъ случаяхъ различіе чиселъ, доходящее до 0,6%, въ лучшихъ же условіяхъ получаемыя числа представляютъ различіе, ограничивающееся сотыми долями %. Поэтому мы можемъ считать наблюдаемыя колебанія превосходящими погрѣшности опыта.

Что касается до какого либо *общаго принципа*, исходя изъ котораго сдѣлана была бы попытка построенія формулы для теплоты горѣнія гомологовъ, то его до сихъ поръ не указано. Но можетъ быть не безъинтересно будетъ вспомнить о теоретическихъ соображеніяхъ Гинрихса и Гольдштейна касательно температуръ кипѣнія.

Гинрихсъ ¹⁾ въ рядѣ статей старается установить зависимость такихъ явленій, какъ перемѣна состоянія или даже стро-

¹⁾ С. R. 76 (1873), 1357, 1408 и 1592; *ib.*, 80 (1875), 47, 565 и 766; *ib.*, 112 (1891), 998, 1127 и 1436.

еніе частицы, отъ нѣкоторыхъ основныхъ механическихъ представлений. Не имѣвъ въ рукахъ его „Молекулярной механики“, на которую онъ постоянно ссылается, я, конечно, не могу войти въ болѣе или менѣе основательное разсмотрѣніе какъ начальныхъ пунктовъ отправления, такъ равно не могу и прослѣдить развитіе его соображеній. Но въ шести первыхъ его статьяхъ, указанныхъ въ сноскѣ, все время руководящимъ принципомъ Гинрихсу служитъ моментъ инерціи-максимумъ— $J_{\max}$. Исходнымъ положеніемъ онъ при этомъ принимаетъ слѣдующее: „не шаровыя (non globulaires) молекулы—рѣчь идетъ о газовыхъ частицахъ, состоящихъ изъ нѣсколькихъ атомовъ—имѣютъ вращательное движеніе вокругъ естественной и главной оси, для которой моментъ инерціи молекулы есть maximum“. Этимъ моментомъ инерціи Г. пользуется для построенія формулы теплоемкостей (76, 1359), формулы для температуръ кипѣнія углеводородовъ (76, 1409), вывода строенія молекулы бензола и терпена (80, 47), а также для вычисленія температуръ кипѣнія хлорсубститутовъ толуола (80, 766). Отсюда ясно, насколько существеннымъ является въ этомъ случаѣ опредѣленіе момента инерціи молекулъ. Приѣмъ, употребляемый при этомъ Гинрихсомъ, указанъ имъ въ одной изъ этихъ его статей (76, 1592). Для примѣра онъ беретъ тетраметилметанъ и, положивъ разстояніе между углями, образующими частицу этого тѣла, равнымъ единицѣ, Г. предполагаетъ всѣ эти угли лежащими въ плоскости xy -овъ. Принявъ затѣмъ одинъ изъ углей этана за начало координатъ, Г. опредѣляетъ моментъ инерціи въ отношеніи оси z . Вотъ какъ это дѣлается:



Какъ сказано,

$$ac=ce=cd=ab=ef=bd=df;$$

тогда

	m (массы)	ось x			ось y		
		x	mx	mx ²	y	my	my ²
a.....CH ³	15	0	0	0	-1	-15	15
b.....CH ³	15	1	15	15	-1	-15	15
c.....CH	13	0	0	0	0	0	0
d.....CH	13	1	13	13	0	0	0
e.....CH ³	15	0	0	0	+1	+15	15
f.....CH ³	15	1	15	15	+1	+15	15
Суммы Σ	86		43	43		0	60
	M		Mξ	A		Mη	B

Здѣсь M—полная масса, ξ и η—координаты центра тяжести. Согласно механикѣ, моментъ инерціи молекулы (въ отношеніи z)—J' и квадратъ разстоянія Δ центра тяжести отъ начала координатъ выражаются такъ:

$$J' = A + B \text{ и } \Delta^2 = \xi^2 + \eta^2,$$

или, слѣд. (такъ какъ η = 0):

$$J' = 103 \text{ и } \Delta^2 = 0,25.$$

Моментъ же инерціи J_{max} (въ отношен. оси чрезъ центръ тяжести) будетъ:

$$J = J' - \Delta^2 \cdot M = 103 - 0,25 \times 86 = 81,5.$$

Гинрихсъ прибавляетъ и самъ, что общимъ принципомъ при такихъ вычисленіяхъ ему служить допущеніе, что атомы углерода въ органическихъ соединеніяхъ расположены другъ отъ друга на равныхъ разстояніяхъ и подъ прямыми углами.

Въ новыхъ трехъ статьяхъ Гинрихсъ для вычисленія температуръ плавленія и кипѣнія принимаетъ частицы параффиновъ призматическими. Не отказывая въ интересѣ этимъ попыткамъ, я полагаю, однако, необходимымъ обождать заключеніями, такъ какъ всѣ изслѣдованія Гинрихса, можно сказать, пропитаны допущеніями. Однако, прежде чѣмъ оставить этотъ предметъ, позволю себѣ обратить вниманіе на одно обстоятельство. Въ статьѣ о температурахъ кипѣнія и плавленія нормальныхъ параффиновъ (С. R.,

112, 1127) Гинрихсъ, разсматривая всѣ свойства этихъ тѣлъ, какъ функцію ихъ атомнаго вѣса, т. е. $14n + 2$ (гдѣ n —число группъ CH_2), считаетъ возможнымъ для углеводовъ, содержащихъ болѣе 10 углеродовъ, принимать во вниманіе только n . А это, иначе выражаясь, значить, что и при его теоретическихъ основаніяхъ чистаго вліянія гомологіи должно ожидать для членовъ болѣе значительнаго молекулярнаго вѣса.

Сходная съ этимъ мысль положена также Гольдштейномъ¹⁾ въ основаніе его теоретическаго вычисленія температуръ кипѣнія параффиновъ. Предположивъ, что температура кипѣнія представляетъ функцію не только числа атомовъ углерода и водорода, но также и разности отношеній между числомъ атомовъ водорода къ числу атомовъ углерода въ каждомъ изъ сравниваемыхъ соединений, Гольдштейнъ устанавливаетъ такую зависимость: $\alpha' = \frac{n(n+1)}{n'(n'+1)}\alpha$, гдѣ α и α' суть переменныя, опредѣляющія измѣненія разности температуръ кипѣнія, въ составъ которой входитъ и постоянная— 19° . Это соотношеніе позволяетъ, найдя α для двухъ какихъ либо членовъ, получить выраженіе для α' . Такъ, сравнивъ температуры кипѣнія пентана $+39^\circ$ и бутана $+1^\circ$, изъ равенства $19 + \alpha = 38$ находится $\alpha = 19^\circ$, а подставивъ это значеніе α и замѣнивъ n чрезъ 4 (бутанъ), Гольдштейнъ получилъ $\alpha' = \frac{380}{n'(n'+1)}$. Какъ извѣстно, послѣднее выраженіе позволило Гольдштейну вычислить температуры кипѣнія нѣкоторыхъ параффиновъ и сравнить ихъ съ наблюденными. При этомъ оказалось, что лучшее совпаденіе получилось для гексана, гептана и октана, т. е. углеводовъ, ближе лежащихъ къ пентану и бутану, какъ исходнымъ. Это обстоятельство, а также невѣроятная температура кипѣнія метана, которую дало вычисленіе, а именно— 340° , показываютъ, что формула Гольдштейна недостаточно строга.

Заинтересовавшись, однако, самою исходною точкою, я попробовалъ примѣнить тотъ же порядокъ сужденій къ теплотамъ

¹⁾ Ж. Р. Ф. Х. О., II (1879), 89 и 154.

горѣнія, для чего взяли щавелевый рядъ, надъ которымъ изслѣдованіе проведено наиболѣе систематично. Составивъ разность отношеній чиселъ атомовъ водорода къ числу атомовъ углерода

для кислотъ щавелевой и малоновой, находимъ $\alpha = \frac{2}{n(n+1)}$.

Какъ установившуюся, постоянную часть разности можемъ принять разность теплотъ горѣнія корковой к. $C^{10}H^{18}O^4 = 1296.8$ и азелаиновой $C^9H^{16}O^4 = 1141.3$, т. е. 155.5 . Съ другой стороны, разность теплотъ горѣнія малоновой к. $C^3H^4O^4 = 207.2$ и щавелевой $C^2H^2O^4 = 60.5$ будетъ $= 146.7$; а потому имѣемъ: $155.5 - \alpha = 146.7$, или $\alpha = 8.8$. Поступая далѣе согласно Гольдштейну,

т. е. занося 8.8 вмѣсто α и 2 вмѣсто n , получается $\alpha = \frac{52.8}{n'(n'+1)}$.

Если, наконецъ, станемъ подставлять $3, 4$ и т. д. до 10 включ. вмѣсто n' и полученные величины вычитать изъ 155.5 , то и найдемъ разность теплоты разсматриваемаго члена и предшествующаго ему гомолога; такъ, напр., для малоновой к. будетъ:

$$60.5 + \left[155.5 - \frac{52.8}{3(3+1)} \right] = 211.6.$$

Вотъ что при этомъ получается:

Вычисл.		Найден.		Вычисл.		Найден.	
				$C^6H^{10}O^4$	672.6	$=$	668.9
$C^2H^2O^4$	—	60.5		$C^7H^{12}O^4$	827.1		829.6
$C^3H^4O^4$	211.6	207.2		$C^8H^{14}O^4$	981.8		985.6
$C^4H^6O^4$	364.7	356.8		$C^9H^{16}O^4$	1136.7		1141.3
$C^5H^8O^4$	518.4	517.2		$C^{10}H^{18}O^4$	1291.7		1296.8

Очевидно, результатъ этотъ едва ли можетъ быть названъ лучшимъ сравнительно съ тѣмъ, какой доставляетъ простая интерполяція.

Статья эта была уже закончена печатаніемъ, когда были получены книжки журналовъ Annales de chim. phys. [6], t. XXVII (1892), Novembre, и Zeits. f. phys. Chem., B. X, H. 3, принесшіе нѣкоторыя новыя данныя, о чемъ и хочу сказать нѣсколько словъ.

Въ указанной книжкѣ французскаго журнала между другими статьями Бертело и Матиньона имѣется также статья, содержащая новыя опредѣленія теплоты горѣнія (и образованія) этилового спирта и кислотъ муравьиной и уксусной¹⁾. Какъ не трудно припомнить, на стр. 44 я принялъ, какъ теплоту горѣнія *этилового спирта*, число 324,8, взятое мною изъ одной статьи Бертело, ссылка на которую мною, къ сожалѣнію, утеряна. Впрочемъ это же число приводилось Бертело и въ *Agenda du chimiste*, напр. 1888 года, я и отдалъ этому числу предпочтеніе предъ числами Фавра и Зильбермана 330,4 и Томсена—340,5. Новѣйшіе опыты Бертело и Матиньона вполне оправдали такое предпочтеніе: изъ двухъ согласныхъ опытовъ они выводятъ, какъ среднюю, 325,1 (или 325,7 при пост. д.), т. е. число, отличное отъ принятаго мною на 0,3 Cal. или ок. 0,09%.

Такое же вполне лестное для меня подтвержденіе моихъ сообщеній, развитыхъ на стр. 47—49, доставили новыя опредѣленія Бертело и Матиньонъ теплоты горѣнія *муравьиной* и *уксусной* кислотъ²⁾. Изъ ряда имѣвшихся на лицо данныхъ, какъ достовѣрнѣйшія, мною были выбраны (стр. 46): 62,8 для муравьиной к. и 208,8—для уксусной к. Теперь Бертело и Матиньонъ нашли:

62,8 для CH^2O^2 и 209,4—для $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$.

Далѣе, въ упомянутой выше книжкѣ журнала Оствальда помѣщена таблица теплоты горѣнія разнообразныхъ веществъ³⁾, составленная Штоманомъ въ дополненіе къ прежней⁴⁾, имъ же данной. И здѣсь снова мы встрѣчаемся съ подтвержденіемъ выбранныхъ мною чиселъ. Такъ, изъ семи чиселъ, приведенныхъ въ первой таблицѣ для *фенола*, мною было выбрано (стр. 45) 732,5 (при пост. давлен.), которое и получено Штоманомъ⁵⁾ при новомъ опредѣленіи теплоты горѣнія этого тѣла. Также точно на стр. 31—32

¹⁾ L. c., p. 310.

²⁾ L. c., p. 314—318.

³⁾ L. c., S. 412—424.

⁴⁾ Zeits. f. phys. Ch., 6 (1890), S. 336—357.

⁵⁾ J. pr. Ch., B. 45, 332.

я, подробно обсуждая данныя Томсена для гексана, указывалъ, насколько произвольно поступалъ Горстманъ, беря для гексана наибольшія (изъ чиселъ Штомана—1006,0 и 1007,0. Просматривая журналъ наблюдений Томсена, относящійся къ разбираемому случаю, я внесъ въ таблицу стр. 30 число 999,2, на стран. же 39, гдѣ я приводилъ лишь углеводороды, опредѣленія теплотъ горѣнія которыхъ я считалъ вѣроятными, гексанъ вовсе отсутствуетъ. И что же оказалось? Недавно сдѣланное Штоманомъ опредѣленіе теплоты горѣнія этого углеводорода дало 991,2 Cal. (при пост. давл.), т. е., слѣд., меньше меньшаго изъ чиселъ Томсена. Можно бы привести и еще нѣкоторые примѣры (напр., съ янтарною к.), но я ограничусь приведенными, такъ какъ, по моему мнѣнію, и ихъ уже достаточно, чтобы видѣть извѣстную обоснованность моихъ соображеній.