

О НѢКОТОРЫХЪ НОВЫХЪ СЛУЧАЯХЪ
ХИМИЧЕСКАГО СОЧЕТАНІЯ

И

ОБЩІЯ ЗАМѢЧАНІЯ ОБЪ ЭТИХЪ ЯВЛЕНІЯХЪ.

Н. Бекетова.



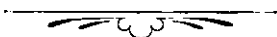
Представлено во 2-е отдѣленіе физико-математическаго
факультета С.-Петербургскаго університета

для полученія

СТЕПЕНИ МАГИСТРА ХИМІИ.



Перепечатана съ изданія 1853 года.





Тип. А. Давро.

Н. Н. Бекетовъ—проф. Харьковскаго Университета. 1856 г.

Явленія сочетанія, Substitutions par résidus (Gerhardt), Pa-
arung, представляютъ самыя ясныя реакціи и, обнимая большую
часть дѣйствій органическихъ веществъ другъ на друга, даютъ
возможность усложнять эти соединенія; потому онѣ болѣе дру-
гихъ изслѣдованы учеными.

Желая ближе познакомиться съ этими явленіями и, если
можно, содѣйствовать развитію этого ученія, я предпринялъ рядъ
изслѣдованій, какъ практическихъ, такъ и теоретическихъ, въ
этомъ направленіи.

Дѣйствіе нѣкоторыхъ соединеній съ этой точки зрѣнія не
было еще изучено, какъ напр., фосфористаго водорода, PH_3 ; ана-
логія его съ амміакомъ, который такъ легко входитъ въ сочета-
нія, даетъ право думать, что и онъ можетъ представлять подоб-
ныя явленія; и потому я счелъ не бесполезнымъ рѣшить это
опытомъ. Дѣйствіе альдегида и ацетона было также предметомъ
моихъ изслѣдованій, которыя, однако, еще не привели меня къ
рѣшительнымъ результатамъ.

Наконецъ, я производилъ нѣкоторыя уже извѣстныя соче-
танія при другихъ химическихъ условіяхъ.

Въ общей части моихъ изслѣдованій я имѣлъ цѣлью дойти
до болѣе опредѣленнаго понятія объ этихъ явленіяхъ и показать
ихъ настоящую аналогію съ другими химическими явленіями.

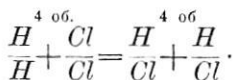
Нѣкоторыя общія замѣчанія о явленіяхъ сочетанія.

Многія соединенія, образованіе которыхъ относятъ къ явленіямъ этого рода, какъ-то: сложные эфиры, амиды и т. п. — были давно извѣстны химикамъ (уксусный эфиръ былъ извѣстенъ Шееле, а первый амидъ — щавелевой кислоты — былъ открытъ Дюма въ 1829 году), но они не были соединены въ общую группу по аналогіи ихъ химическаго происхожденія, которое объяснялось различно для различныхъ соединеній. Особенность и общность этихъ явленій первый подмѣтилъ Жераръ при образованіи двойныхъ кислотъ, которымъ онъ тогда (1849 г.) предложилъ¹⁾ названіе *acides copulés*, сочетанныхъ кислотъ, принятое тотчасъ Берцелиусомъ; но понятіе сочетанія (*accouplement*) относили только къ образованію этихъ кислотъ. Наконецъ, Жераръ, основываясь на болѣе точныхъ аналогіяхъ, соединилъ образованіе сложныхъ эфировъ, амидовъ, сочетанныхъ кислотъ и т. п. въ одинъ общій классъ явленій, связавъ ихъ двумя законами — *основности* (*loi de basicité*) и *остатковъ* (*loi des résidus*), — и такимъ образомъ положилъ основаніе ученію о явленіяхъ сочетанія, которое изложилъ въ своемъ классическомъ сочиненіи *Précis de chimie organique* 1844—45, гдѣ онъ эти явленія называетъ также замѣщеніемъ остатками (*substitution par résidus*). Онъ и послѣ развивалъ это ученіе въ разныхъ мемуарахъ, такъ наприм., въ общей съ Лораномъ статьѣ — *Sur les anilides et les acides amidés*²⁾; также въ издавав-

¹⁾ Ann. ch. Ph., t. LXXII.

²⁾ Ann. ch. Ph. 3. 1848, t. XXI.

момъ ими отчетъ о химическихъ работахъ онъ еще въ 1851 году¹⁾ помѣстилъ общую съ Шанселемъ статью—*Sur la basicité des acides*. Жераръ опредѣляетъ эти явленія слѣдующимъ образомъ: два соединенія, дѣйствуя другъ на друга, выделяютъ элементы воды (въ нѣкоторыхъ случаяхъ соляную кислоту и др.), а остатки соединяются или сочетаются; если же, при другихъ обстоятельствахъ, къ продукту сочетанія присоединятся выделившіеся элементы, то возстановляются опять первоначальныя соединенія. Это опредѣленіе, какъ очень хорошо замѣчаетъ Штрекеръ²⁾, слишкомъ обще, такъ что подъ него подходит всякое двойное разложеніе, и въ такомъ случаѣ всѣ соли нужно также называть сочетанными соединеніями; далѣе, впрочемъ, мы увидимъ, какая дѣйствительно аналогія существуетъ между этими явленіями. Наконецъ, это опредѣленіе не отдѣляетъ сочетанія отъ металептического замѣщенія; впрочемъ, и самъ Жераръ не отдѣляетъ ихъ совершенно, что уже видно по его названію *substitution par résidus*. Какъ видно, онъ въ этомъ случаѣ основывается только на симметріи реакціи, въ чемъ, какъ мы далѣе увидимъ, только и заключается сходство между ними; но замѣтимъ, что большая часть химическихъ явленій, даже многіе случаи прямого соединенія разсматриваются учеными какъ двойныя разложенія или замѣщенія, такъ напр., соединеніе хлора съ водородомъ выражаютъ, и весьма основательно³⁾, такъ:



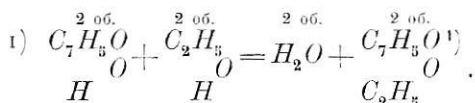
1) *Comptes Rendus des tr. dech. par Laurent, Gerhardt et Chancel*. 1851.

2) *Ann. ch. Phr.* 1848, B. 48, S. 47.

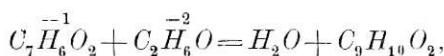
3) Это мнѣніе приобретаетъ большую вѣроятность вслѣдствіе опытовъ Гг. Фавра и Зильберманна (*Inst* 1848), которые показали, что при соединеніи освѣтленнаго хлора съ водородомъ отдѣляется болѣе теплорода, нежели при соединеніи хлора, не подвергавшагося дѣйствію солнечныхъ лучей; это они объясняютъ тѣмъ, что соединенію Cl_2 съ H_2 предшествуетъ какъ бы разложеніе хлора, которое именно производится свѣтомъ.

II, вообще, всѣ реакціи, при которыхъ не измѣняются объемы, суть двойныя разложенія, что, какъ мы въ послѣдствіи увидимъ, имѣетъ мѣсто и при сочетаніяхъ даже для жидкаго состоянія. Указавъ на аналогію всѣхъ этихъ химическихъ явленій, какъ двойныхъ разложеній съ точки зрѣнія симметріи реакцій, постараемся дать болѣе точное понятіе о явленіяхъ сочетанія.

Чтобы опредѣлить ихъ химическій характеръ, обратимъ прежде всего вниманіе на дѣйствующіе, т. е. перемѣщающіеся во время сочетанія элементы; для этого рассмотримъ подробно, какія могутъ происходить реакціи въ разныхъ случаяхъ сочетанія. Для примѣра возьмемъ образованіе бензойнаго эфира, которое можетъ происходить четырьмя различными способами: самый простой— непосредственнымъ дѣйствіемъ бензойной кислоты на спиртъ:

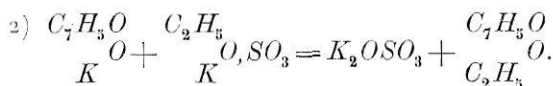


Жераръ выражаетъ это слѣдующимъ уравненіемъ:

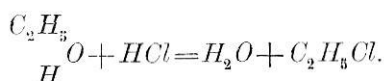


означающимъ, что бензойная кислота дѣйствуетъ (*est actif*) электроотрицательнымъ элементомъ, выдѣляя кислородъ, а спиртъ отдаетъ положительный элементъ $2H$; онъ вообще разсматриваетъ такимъ образомъ всѣ сочетанія съ выдѣленіемъ воды, выражая это общимъ уравненіемъ: $\overset{-O}{a} + \overset{-H_2}{b} = H_2O + y$. Здѣсь опытъ не можетъ показать, дѣйствительно ли реакція такъ происходитъ, но другіе случаи образованія эфировъ могутъ дать намъ возможность рѣшить этотъ вопросъ. Разберемъ взаимное дѣйствіе сѣрновинной и бензойной солей калия:

¹⁾ Мы употребляемъ правильное обозначеніе Жерара (въ 2 об.), основанное по преимуществу на законахъ сочетаній, составляющихъ предметъ этого разсужденія и безъ помощи котораго ихъ невозможно выразить; это одно могло заставить насъ изображать реакціи формулами, не принятыми еще большинствомъ ученыхъ.

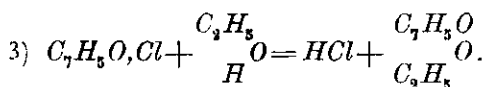


Тутъ самая реакція показываесть, откуда выдѣляются $2H$, замѣ-
щенные здѣсь $2K$, и въ то же время опредѣляется химическое
значеніе этого водорода, заключающееся, именно, въ его замѣсти-
мости металломъ и въ томъ, что онъ выдѣляется при дѣйстви
соляной кислоты въ реакціи, которая чрезвычайно сближаетъ
образованіе галоидныхъ эфировъ съ явленіями сочетанія:

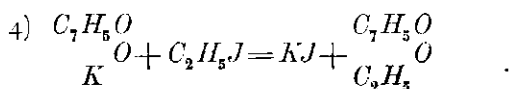


Въ разбираемомъ нами случаѣ не видно только, откуда берется чет-
вертый эквивалентъ кислорода сѣрнокислой соли; вѣроятноже, что
изъ сѣрновинной соли, какъ соединенія болѣе электроотрица-
тельнаго характера, тогда какъ въ первомъ случаѣ, по той же
причинѣ, онъ, вѣроятно, выдѣлялся изъ бензойной группы. Но
замѣтимъ, что органическіе остатки C_7H_5O и C_2H_5 въ обоихъ
случаяхъ постоянны, только 1 экв. кислорода присоединяется то
съ однимъ, то съ другимъ. Впрочемъ, это не измѣняетъ хими-
ческаго значенія его, потому что O спирта равнозначущъ съ однимъ
изъ экв. 'кислорода бензойной' кислоты: оба они встрѣчаются при
дѣйстви пятихлористаго фосфора, который не трогаесть другого
экв. O бензойной кислоты. Какъ видимъ, они играютъ ту же
роль и при сочетаніи, потому-то мы выразили эту аналогію въ
нашихъ формулахъ, отдѣливъ одинъ экв. O въ обоихъ соедине-
ніяхъ; они же показываютъ аналогію типа этихъ соединенийъ съ
типомъ воды—аналогію, которую Жераръ такъ хорошо провелъ
черезъ цѣлые ряды спиртовъ и кислотъ.

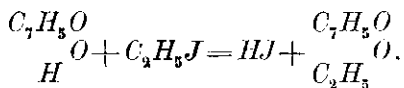
Наконецъ, разберемъ еще два случая образованія сложныхъ
эфировъ, которые еще лучше разяснятъ намъ эту реакцію. Самый
обыкновенный изъ нихъ встрѣчается при дѣйстви хлористаго
бензоила на спиртъ:



Тутъ реакція имѣетъ только одно выраженіе, остатки $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$ и C_2H_5 все тѣ же; второй эквив. кислорода берется отъ спирта. Но я уже замѣтилъ, что все равно, отъ какой бы группы онъ не брался, химическое значеніе его въ обоихъ случаяхъ должно быть одно и то же. Чтобы вполне въ этомъ убѣдиться, я сдѣлалъ слѣдующіе опыты: нагрѣвалъ въ закрытыхъ трубкахъ смѣсь бензойно-кислаго кали съ іодистымъ этиломъ, а въ другой смѣсь того же эфира просто съ бензойной кислотой; при этомъ должна была произойти реакція, подобная 3-му случаю, но мѣста выдѣляющихся элементовъ и, слѣдовательно, относительная роль органическихъ соединений, здѣсь должны быть обратныя, а продуктъ тотъ же. И, дѣйствительно, результатъ опыта съ бензойной солью оправдалъ мои предположенія: образовался бензойный эфиръ съ выдѣленіемъ іодистаго калия. Но другой опытъ былъ нерѣшителенъ—реакція слѣд.:



или по аналогіи



Во второмъ опытѣ дѣйствующія средства слабѣе, и потому его труднѣе было вызвать, чтобы произвести реакцію; это насъ убѣждаетъ, между прочимъ, въ томъ, что сочетанія происходятъ преимущественно на счетъ средства выдѣляющихся элементовъ, тогда какъ средство органическихъ остатковъ играетъ второстепенную роль. Эту послѣднюю мысль уже высказалъ Митчерлихъ въ своей статьѣ о средствахъ химическихъ соединений ¹⁾, гдѣ онъ

¹⁾ An. ch. Ph. t. 3. 1840. Berz. Résumé des travaux de ch. et de phys. pour l'ан 1841.

говорить, что образованіе сложныхъ эфировъ не происходитъ отъ взаимнаго сродства спирта и кислоты, какъ при дѣйствіи основанія на кислоту; но, къ несчастію, онъ замѣняетъ его каталитическимъ дѣйствіемъ электро-отрицательнаго тѣла. Берцелиусъ выполнѣ раздѣлялъ его мнѣніе. Мы видѣли, что эту силу можно просто замѣнить взаимнымъ сродствомъ выделяющихся элементовъ.

Опредѣливъ химическое значеніе этихъ элементовъ, намъ легко будетъ предвидѣть всѣ случаи сочетанія и самый характеръ этого явленія. Разобранныя нами реакціи уже позволили отчасти опредѣлить это значеніе, которое мы выразили въ формулахъ, но мнѣніе наше можетъ еще показаться произвольнымъ; теперь же мы увидимъ, что оно оправдывается и отношеніемъ химическихъ свойствъ дѣйствующихъ соединений и продукта, выполнѣ соотвѣтствуя настоящему выраженію закона *основности*, предложеннаго лѣтъ 12 тому назадъ Жераромъ, но требующимъ при настоящемъ состояніи науки нѣкоторыхъ измѣненій.

Извѣстно, что онъ изображаетъ этотъ законъ слѣдующимъ уравненіемъ: $a + b - 1 = Z$, т. е. основность (Z) продукта сочетанія равна суммѣ основностей ($a + b$) сочетающихся соединений — 1. Но этотъ законъ примѣнимъ только къ нѣкоторымъ частнымъ случаямъ, преимущественно къ сочетанію нейтральныхъ или основныхъ тѣлъ съ кислотами. Въ нашемъ примѣрѣ (1 сл.) это уравненіе имѣетъ слѣдующее значеніе по Жерару: $0 + 1 - 1 = 0$, т. е. сочетание спирта, основность котораго $= 0$, съ одноосновой кислотой даетъ нейтральный продуктъ. Штреккеръ замѣчаетъ въ своей статьѣ о сочетанныхъ соединеніяхъ, на которую мы уже ссылались, что этотъ законъ непримѣнимъ къ нѣкоторымъ случаямъ сочетанія кислотъ, и потому предлагаетъ его измѣнить въ слѣдующій:

$a + b - \frac{n}{2} = Z$, гдѣ n есть число эквив. выделяющейся воды;

¹⁾ Въ примѣненіи къ формуламъ Жерара этотъ законъ слѣдуетъ писать просто: $a + b - n = Z$, потому что, гдѣ выделяется по обыкновеннымъ формуламъ 2 экв. воды, тамъ обозначеніе Жерара показываетъ 1 экв.

эта формула, дѣйствительно, общнѣ и опредѣленнѣ, потому что третій членъ $\frac{n}{2}$ имѣетъ не случайное или эмпирическое значеніе, какъ у Жерара, а опредѣленное и притомъ въ прямой зависимости отъ реакціи, но въ этомъ только и состоитъ ея преимущество, существенной же разницы въ примѣненіи, какъ полагаетъ Штреккеръ, нѣтъ никакой: во-первыхъ, въ большей части случаевъ выдѣляется 1 экв. воды по обозначенію Жерара, а по обыкновенной 2, слѣдовательно, $\frac{n}{2}$ въ этихъ случаяхъ = 1. Тамъ же, гдѣ выдѣляется, по Жерару, 2 экв. воды, т. е. гдѣ 3-й членъ = 2, что всегда бываетъ при сочетаніи двуосновныхъ кислотъ, то по этимъ же формуламъ постепенно сочетаются 2 экв. нейтральнаго тѣла, напримѣръ, спирта, и потому нужно 2 раза вычитать 3-й членъ, слѣдовательно, и въ этихъ случаяхъ, къ которымъ законъ Жерара, по мнѣнію Штреккера, будто бы, не примѣнимъ, они имѣютъ то же значеніе, какъ это и объяснилъ знаменитый французскій химикъ въ своемъ журналѣ ¹⁾ въ отвѣтъ на статью германскаго ученаго.

Но мы сейчасъ увидимъ, что есть много случаевъ, къ которымъ ни то, ни другое выраженіе закона основности непримѣнимо.

Въ прошломъ году Жераръ открылъ общій способъ образованія безводныхъ кислотъ (ангидридовъ) посредствомъ сочетанія двухъ экв. одноосновныхъ кислотъ, одинакихъ или различныхъ, такимъ образомъ онъ произвелъ бензойную, уксуснобензойную и т. п. Кіюцца въ томъ же году увеличилъ число этихъ соединений; примѣняя къ этому случаю законъ основности Жерара, получимъ: $1 + 1 - 1 = 1$, ^{укс. в. бенз. к.} уксусно-бензойный ангидридъ. Формула Штреккера $a + b - \frac{n}{2} = Z$, гдѣ $\frac{n}{2} = 1$ даетъ то же самое. Слѣдовательно, по обоимъ выраженіямъ, въ продуктѣ должна получиться одноосновная кислота, тогда какъ на самомъ дѣлѣ получается тѣло, совершенно нейтральное, которое

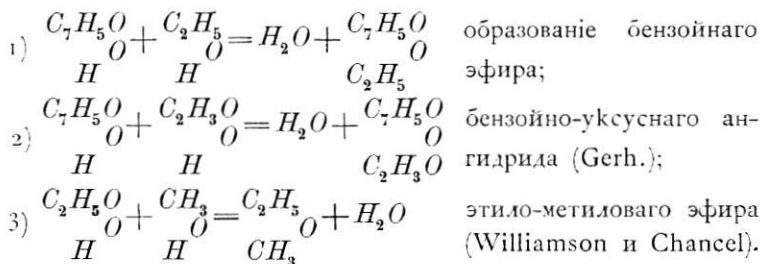
¹⁾ Comptes rendus, 1850.

только, принявъ опять элементы воды, распадается на 2 экв. кислоты; этого результата ожидать, разумѣется, и самъ Жераръ, по своимъ понятіямъ о кислотахъ, но законъ-то его выражалъ другое. Приведемъ еще случай: Вилліамсонъ и Шансель открыли оба въ 1850 году общій случай сочетанія 2-хъ спиртовъ, частное примѣненіе котораго, когда оба экв. спирта одинаковы, есть образованіе такъ называемыхъ простыхъ эфировъ; къ этому сочетанію законы г.г. Жерара и Штреккера опять не примѣнимы, потому что сумма основности = нулю, слѣдовательно, должна получиться ничего не выражающая отрицательная величина. Итакъ, вотъ три случая сочетанія равно общихъ: сочетаніе одноосновныхъ кислотъ со спиртами, этихъ же кислотъ между собою, и наконецъ, сочетанія 2-хъ спиртовъ; и изъ всѣхъ этихъ 3-хъ случаевъ, изъ которыхъ каждый можетъ произвести столько же сочетанныхъ соединений, только къ первому, т. е. къ сочетанію кислотъ со спиртами, законы Жерара и Штреккера примѣнимы. Итакъ, мы имѣли полное право сказать вначалѣ, что этотъ законъ есть выраженіе только частнаго и именно этого случая сочетанія.

Но отчего же могло произойти такое противорѣчіе въ правилѣ, высказанномъ при томъ Жераромъ, проницательная логика котораго дала столь раціональное направленіе химическимъ изслѣдованіямъ, которое уже привело его изслѣдователей къ блистательнымъ результатамъ? Замѣтимъ, однако, въ пользу закона Жерара, что, въ то время какъ онъ его предложилъ (12 лѣтъ тому назадъ), извѣстныя явленія сочетанія ограничивались сложными эфирами, винными кислотами, амидами, къ которымъ онъ совершенно примѣнимъ, — слѣдовательно, онъ удовлетворялъ настоящимъ требованіямъ науки; но теперь, особенно въ послѣдніе годы, столько прибавилось въ науку новыхъ и самыхъ разнообразныхъ случаевъ сочетанія, что явилась потребность выразить ихъ болѣе общимъ, и точнымъ закономъ.

Необщность закона Жерара зависитъ, по нашему мнѣнію, отъ того, что онъ не основанъ на химической причинѣ явленій сочетаній и основности: французскій ученый не обратилъ при

этомъ вниманія на химическое значеніе дѣйствующихъ элементовъ. Въ разобраннымъ нами примѣрѣ мы имѣли въ виду указать на это значеніе, выразивъ его формулами, смыслъ которыхъ тогда же отчасти объяснили; примѣнимъ ихъ теперь къ сравненію реакцій упомянутыхъ трехъ случаевъ сочетанія, т. е. сочетанія кислотъ между собою, кислотъ со спиртами и спиртовъ между собою:



Мы здѣсь выразили, что реакція во всѣхъ трехъ случаяхъ одна и та же; это, кажется, самое вѣроятное предположеніе; видъ же этой реакціи мы уже опредѣлили при разборкѣ перваго случая.

Замѣтимъ, что продукты всѣхъ трехъ реакцій, соединенія нейтральныя и при томъ такія, которыя уже не могутъ безъ разложенія вступить въ дальнѣйшія сочетанія. Это послѣднее обстоятельство для насъ самое важное: химическую причину его мы видимъ въ томъ, что дѣйствующія соединенія выдѣлили при сочетаніи весь тотъ водородъ, *химическое значеніе котораго обуславливаетъ эти явленія*. Мы это выразили въ формулахъ, написавъ этотъ водородъ отдѣльно, хотя лучше было бы, по нашему мнѣнію, выразить это просто какимъ-нибудь знакомъ, какъ наприм., для спирта $C_2H_{(5^m+1^n)}O$, потому что тогда эта формула нисколько бы

не напоминала такъ называемыхъ раціональныхъ формулъ, которыми многіе химики выражаютъ расположеніе элементовъ, чего мы не имѣли претензіи представить. Мы хотѣли только сказать этимъ, что изъ 6-ти экв. водорода 5 экв. имѣютъ другое химическое значеніе (*m*) (мы далѣе будемъ имѣть случай говорить и объ этомъ значеніи), нежели шестой (*n*); но, не желая теперь же вводить новое химическое означеніе, мы это выразили обыкновенными

формулами. Впрочемъ, мы совсѣмъ произвольно распредѣлили такимъ образомъ различное значеніе водорода въ этихъ соединеніяхъ; большинство химиковъ, основываясь на разныхъ реакціяхъ, отдѣляютъ въ нихъ 1 экв. водорода отъ другихъ. Берцеліусъ, Либихъ и ихъ школы давно уже отдѣляютъ въ нихъ элементы воды, что, какъ намъ кажется, приблизительно выражаетъ химическое значеніе этихъ двухъ элементовъ, и наши взгляды отличаются главное тѣмъ, что мы не идемъ далѣе этого значенія, не входя въ предположеніе о предсуществованіи воды въ упомянутыхъ соединеніяхъ. Жераръ недавно, для выраженія аналогіи этихъ соединеній съ типомъ воды, представилъ ихъ именно тѣми формулами, которыя мы у него заимствовали для изображенія реакцій сочетанія; далѣе мы увидимъ, въ чемъ, однако, иногда наши взгляды различны. Чтобы опредѣлить химическое значеніе этого водорода, напомнимъ, что во всѣхъ этихъ соединеніяхъ онъ болѣе или менѣе легко замѣщается металломъ; такъ напримѣръ, въ поташномъ спиртѣ $C_2H_5O_K$, который послужилъ Вилліамсону и Шанселю доказать настоящую теорію эфиризаціи и открыть такимъ образомъ цѣлый рядъ двуспиртныхъ эфировъ; этотъ же водородъ, вмѣстѣ съ однимъ эквив. кислорода, вступаетъ въ двойное разложеніе съ соляной кислотой при образованіи галоидныхъ эфировъ, какъ мы объ этомъ уже упоминали; такъ, вообще можно сказать, что этотъ водородъ съ соотвѣтствующимъ ему амфиднымъ элементомъ сохранили отчасти въ этихъ соединеніяхъ то химическое значеніе, которое они имѣли въ минеральныхъ, какъ напримѣръ: въ водѣ кислотахъ, соляхъ и т. д.

Явленія сочетанія, какъ мы видѣли, суть также двойныя разложенія и происходятъ именно на счетъ этихъ, такъ сказать, минеральныхъ элементовъ ¹⁾, присутствіе которыхъ въ органическихъ

¹⁾ Остальные, находящіеся подъ непосредственнымъ химическимъ вліяніемъ углерода, можно назвать органическими. Намъ кажется, что углеродъ, соединяясь съ водородомъ, даетъ ему совсѣмъ другое химическое значеніе (по преимуществу металентическое), нежели то, которое онъ имѣетъ въ соединеніи съ амфидными и галоидными тѣлами, гдѣ онъ играетъ роль металла.

соединенійхъ только и даетъ имъ возможность сочетаться: безъ нихъ это явленіе не можетъ происходить. При сочетаніяхъ въ большей части случаевъ выдѣляется вода (выдѣленіе соляной кислоты и т. д. есть только частный случай, который при томъ можно всегда свести, какъ мы далѣе увидимъ, на нормальный или болѣе общій, съ выдѣленіемъ воды) и водородъ ея $2H$ берется изъ обоихъ соединеній, электро-отрицательный же элементъ (O или S фра)—то изъ одной, то изъ другой. Поэтому, изъ всѣхъ элементовъ, химическое значеніе которыхъ обуславливаетъ эти явленія, на него слѣдуетъ обратить главное вниманіе для точнаго выраженія этихъ явленій; его, по справедливости, можно назвать *водородомъ сочетанія*, такъ какъ здѣсь только это значеніе его намъ и нужно выразить.

Такимъ образомъ, мы логически пришли къ тому, что эгогъ-то водородъ и слѣдуетъ ввести въ *общее уравненіе сочетанія*, котораго законъ *основности*, какъ мы далѣе увидимъ, есть только частное значеніе. Переимѣнивъ такимъ образомъ въ уравненіи Жерара (ангебранческая форма котораго, выражающая число участвующихъ соединеній, останется та же) значеніе членовъ, получимъ: $aH + bH - cH = zH$ или болѣе простое и общепримѣнимое уравненіе: $a + b - c = z$, гдѣ коэффиціенты или члены a и b выражаютъ число экв. водорода сочетанія или замѣщающаго его метала въ двухъ сочетающихся соединеніяхъ, c экв., выдѣляющагося въ видѣ воды, соляной кислоты или соли, водорода или метала, а Z —число оставшихся элементовъ сочетанія въ копулированномъ соединеніи. Для одно-водородныхъ тѣлъ, какъ въ нашихъ примѣрахъ, a и b равны 1-цѣ, $c = 2$ (выражая выдѣленіе одного экв. воды), а $Z = 0$, и значитъ, что копулированное соединеніе не можетъ болѣе сочетаться. Если бы одно изъ тѣлъ было двухъ или трехъ-водородное, какъ наприм., анилинъ и амміакъ и сочеталось съ однимъ $b = 1$, то Z будетъ равно въ первомъ случаѣ 1, а во второмъ 2, что значитъ, что продуктъ этихъ сочетаній, наприм., хогъ этиланилинъ, можетъ вступать еще въ одно сочетаніе, или для амміака получившійся, наприм., этиламинъ можетъ еще вступить въ два сочетанія; слѣдовательно, наше уравненіе выражаетъ число возможныхъ

сочетаній или, какъ мы это назовемъ, — *степень сочетанія*; по-моему, спирты и одноосновныя кислоты имѣютъ только одну степень сочетанія, анилинъ, этиламинъ и т. п. и всѣ двуосновныя кислоты (также сахаръ, что, кажется, видно изъ новыхъ изслѣдованій Штреккера, обсужденныхъ Лораномъ, о распаденіи дубильной кислоты на сахаръ и орѣшковую кислоту) имѣютъ двѣ, амміакъ и трехосновныя кислоты, какъ наприм. камфорная, имѣютъ три степени сочетанія и т. д.

Вотъ самое главное и общее значеніе нашего уравненія: выражать степени сочетанія. Для тѣхъ же соединений, гдѣ водородъ сочетанія играетъ роль настоящаго металлическаго элемента, т. е. вступаетъ въ двойныя солянныя разложенія, какъ это бываетъ для всѣхъ кислотъ, *степень сочетанія* совпадаетъ съ основностью, и тогда наше уравненіе выражаетъ въ одно время оба эти свойства. Такъ напр., въ примѣненіи къ сочетанію двухъ кислотъ (третій случай) члены уравненія $a + b - c = Z$ выражаютъ основность соединений; но для большей точности въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ сочетаются кислоты съ нейтральными или основными тѣлами, надъ соотвѣтствующими кислотѣ можно поставить знакъ, хотъ — и такъ, какъ при выдѣленіи воды, водородъ берется поровну изъ обоихъ соединений, то отрицательный членъ C долженъ выражать сумму водорода двухъ нѣсколько различныхъ значеній, почему его нужно замѣнить $\frac{C + C}{2}$; впрочемъ, это необходимо только въ тѣхъ случаяхъ, когда a или b , или оба вмѣстѣ содержатъ болѣе 1 экв. водорода, чтобы членъ Z выразилъ основность продукта, въ такомъ случаѣ и его нужно замѣнить суммой $\bar{Z} + Z$. Такъ напр., уравненіе сочетанія амміака съ щавелевой кислотой будетъ:

$$\bar{a} + b - \left(\frac{\bar{c} + c}{2} \right) = Z + \bar{Z} \quad \text{или} \quad \overset{\text{щ. к. ам.}}{2} + 3 - (\bar{1} + 1) = \bar{1} + 2,$$

оксаминовая кислота. Оно означаетъ, что продуктъ есть одноосновная кислота, которая можетъ сочетаться еще съ однимъ экв. амміака или другого соединенія, а остатокъ амміака въ ней

сохранилъ еще 2 степени сочетанія, что и дѣйствительно справедливо, потому что оксаминовой кислотѣ соответствуетъ такая же кислота биэтиламина (полученная Гофманомъ), которая имѣетъ одну степень сочетанія, а сама кислота поэтому = только $\bar{1}$; наконецъ на счетъ этого водорода (1) оксаминовая кислота образуетъ съ другимъ экв. амміака оксамидъ, котораго образованіе выразится:

$$a + 2b - \left(\frac{c+e}{2} \right) = \bar{Z} + Z \text{ или } 2 + 2 \cdot 3 - (2 + 2) = 4,$$

или лучше 2.2.

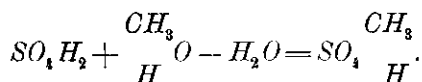
Въ случаѣ же одноводородныхъ соединений эти знаки можно выпустить, потому что весь водородъ сочетанія и, слѣдов., основности выдѣляются; такъ, уравненіе образованія эфировъ одноосновныхъ кислотъ будетъ просто:

$$\bar{a} = b - c = Z, \text{ гдѣ } a \text{ и } b \text{ равны единицѣ, } c = 2, \text{ а } Z = 0.$$

Посмотримъ примѣненіе нашего уравненія къ нѣкоторымъ частнымъ случаямъ. Мы уже убѣдились въ его справедливости относительно сочетанія одноосновн. кислотъ между собою, со спиртами и этихъ соедин. между собою, погому начнемъ теперь съ двуосновныхъ кислотъ:

А) сочетаніе сѣрной кислоты съ метиловымъ спиртомъ; $\bar{a} = \bar{2}$; $b = 1$. Первая степень; образованіе сѣрнометиловой кислоты ($c = \bar{2}$), слѣдовательно,

$$\bar{2} + 1 - 2^1) = \bar{1}$$



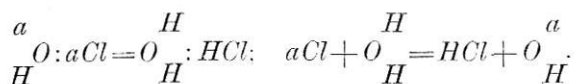
Вторая степень; образованіе сѣрнометиловаго эфира

$$2 + 2 \cdot 1 - 4 = 0.$$

Для щавелевой кислоты и подобныхъ ей, (т. е. гомологовъ) двуосновныхъ кислотъ, каковы, напр., янтарная и пробковая, урав-

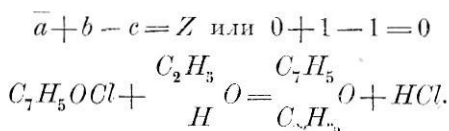
1) Такъ какъ уже извѣстно, что при выдѣленіи воды H берется поровну изъ обоихъ соединений, то вмѣсто $\frac{c+e}{2}$ можно просто писать c для краткости.

неніе это то же, какъ и для сѣрной. Примѣнимъ его теперь къ образованію эфировъ по 3-му способу (стр. 8), когда вмѣсто кислотъ дѣйствуютъ ихъ хлорангидриды. Извѣстно, что въ обоихъ случаяхъ получаются тѣ же сочетанныя соединенія, и разница только въ выделяющихся элементахъ, потому что эти галоидныя соединенія только и отличаются отъ соотвѣствующихъ имъ нормальныхъ типовъ одними минеральными элементами и въ прикосновеніи съ водой могутъ болѣе или менѣе легко перейти въ нихъ; однимъ словомъ, —однѣ принадлежатъ къ типу воды, а другія къ типу соляной кислоты, что можно выразить такимъ образомъ:

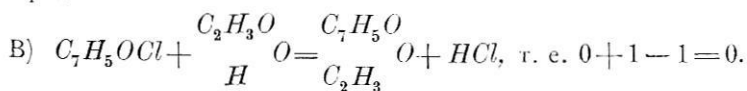


Слѣдовательно, уравненіе ихъ сочетанія должно давать то же значеніе для $\bar{Z}$, какъ и въ нормальныхъ случаяхъ, что и оказывается изъ слѣдующаго.

Образованіе бензойнаго эфира: $\bar{a}=0$, потому что хлорангидриды не содержатъ болѣе водорода сочетанія, $\bar{c}=1$, такъ какъ вмѣсто H_2O выделяется HCl , слѣдов.,



То же самое уравненіе выражаетъ сочетаніе хлорангидрида съ одноосновной кислотой, напр., образованіе уксуснобензойнаго ангидрида.



Этимъ-то способомъ они и были получены Жераромъ и Кюцца, но мы для сравненія представили нормальный случай образованія двойныхъ ангидридовъ, т. е. когда вмѣсто хлорангидрида дѣйствуетъ соотвѣствующая ему кислота. Изъ уравненія (B) видно, что мы имѣли на это полное право: во-первыхъ, потому, что относительно продукта оба эти случая равнозначущи, и его

формулу Жераръ и др. разсматриваютъ, какъ сумму двухъ кислотъ безъ элементовъ одного экв. воды; а во-вторыхъ, наше уравненіе равно справедливо въ обоихъ случаяхъ; но законъ Жерара показываетъ, противъ факта, разницу или совсѣмъ непримѣнимъ, потому что во второмъ случаѣ (стр. 12) онъ: $1+1-1=1$ (несправедливо), а въ случаѣ $B: 0+1-1=0$.

Впрочемъ, настоящаго выраженія для хлорангидридовъ у Жерара нѣтъ, такъ что въ сущности его законъ основности и непримѣнимъ къ этому, хотя весьма обыкновенному, случаю.

Мы уже упоминали, что въ нашемъ уравненіи должно выражаться сочетаніе амміака и алкалоидовъ, а именно: амміакъ и сходные съ нимъ RH_3 и AsH_3 означаются тремя, такъ какъ они имѣютъ 3 экв. водорода сочетанія и, слѣдов., 3 степени сочетанія; алкалоиды общаго типа NH_2a , каковы анилинъ, этиламинъ и т. п., какъ амміаки первой степени сочетанія, имѣютъ еще 2, алкалоиды NHa_2 имѣютъ одну и т. д.; вотъ между прочимъ, одно изъ важныхъ преимуществъ нашего уравненія предъ уравненіемъ Жерара, у котораго и спиртъ, и амміакъ, и всѣ алкалоиды безразлично означались 0, и выраженіе продукта, одинаковое во всѣхъ этихъ существенно различныхъ случаяхъ, ничего не говорило о его химическихъ свойствахъ. Наше же уравненіе отчасти предсказываетъ химическую исторію этихъ соединений и даетъ возможность предвидѣть и объяснить нѣкоторыя весьма интересныя явленія, такъ напр., урав. образованія бензамида, $C_7H_5OCl + NH_3 = HCl + C_7H_5O.NH_2$; $0+3-1=2$ показываетъ, что амміакъ, сохранивъ 2 степени сочетанія, можетъ еще вступить въ реакцію хоть съ 2 экв. того же хлористаго бензоила и образовать *трибензамидъ*, что уже, впрочемъ, можно было предвидѣть по аналогіи его сочетанія съ 3 экв. спирта (или бромистаго этила); далѣе, въ описаніи нашей работы съ RH_3 мы увидимъ еще новую аналогію этой реакціи.

Но самое интересное наведеніе нашего уравненія относится къ солямъ амміака, въ которыхъ онъ, очевидно, сохраняетъ всѣ свои три степени сочетанія. Принявъ это во вниманіе, означеніе

этихъ солей въ нашемъ уравненіи должно быть: $a = \bar{1} + 3$ (въ одноосн. соляхъ), если NH_4 принимать за одинъ выдѣляемый элементъ, то $a = \bar{1}$, какъ для всѣхъ солей, и сочетаніе происходитъ, какъ съ самой кислотой, только вмѣсто воды или соляной кислоты выдѣляется вода и амміакъ ($\bar{1}$ не можетъ выдѣлиться безъ амміака) или нашатырь.

Такое сочетаніе не представляетъ ничего особеннаго: это та же реакція, какъ напр., при образованіи бензойнаго эфира изъ бенз. к. кали и іодистаго этила съ выдѣленіемъ іодистаго калия; но сочетаніе можетъ происходить и на счетъ водорода амміака, не касаясь H кислоты, какъ показываетъ первое обозначеніе соли въ уравненіи. Образованіе бромистыхъ солей би- и триэтиламина изъ соли этиламина (когда всѣ онѣ одновременно образуются въ смѣси бромист. этила съ амміакомъ), замѣченное Гофманомъ ¹⁾, есть уже извѣстный примѣръ такого сочетанія.

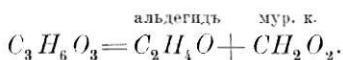
Если теперь взять какую-нибудь органическую соль амміака, напр., уксусную и дѣйствовать на нее хоть щавелевымъ эфиромъ, то можетъ произойти сочетанное соединеніе, соотвѣтствующее оксамиду или оксаминовой кислотѣ безъ выдѣленія уксусной; и тогда, выдѣляя остатки элементовъ амміака по способу Пиріи, посредствомъ N_2O_3 (азотноватой кислоты), произвести косвенное сочетаніе двухъ упомянутыхъ кислотъ, т. е. на счетъ постороннихъ (по крайней мѣрѣ, — для одной изъ нихъ) элементовъ, почему ихъ основность отчасти сохранится.

Въ этомъ случаѣ можетъ образоваться одна изъ тѣхъ кислотъ, которыя въ нѣкоторыхъ обстоятельствахъ распадаются на щавелевую и уксусную, каковы: виннокам., лимонная и т. п., которыя Дюма поэтому называлъ *acides conjugués*; онѣ, какъ замѣчаетъ Жераръ, представили бы ту особенность между сочетанными соединеніями, что сохранили всѣ элементы обѣихъ первоначальныхъ кислотъ безъ выдѣленія воды; но, судя по тому, какъ мы выводимъ ихъ происхожденіе, т. е. косвеннымъ сочетаніемъ, это

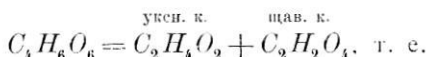
¹⁾ Ann. ch. Ph. t. XXX, III. 1851.

именно такъ и должно быть. Замѣтимъ, что общераспространенность щавелевой и уксусной кислотъ и въ то же время аммоніакальныхъ солей въ растительныхъ сокахъ невольно наводитъ на мысль о возможности такого косвеннаго сочетанія этихъ двухъ кислотъ и, слѣдовательно, о происхожденіи высшихъ, богатыхъ кислородомъ, кислотъ въ растеніяхъ.

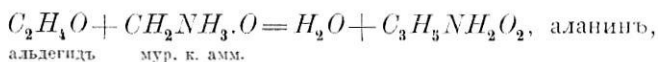
Мы, именно, обратили вниманіе на аммоніакальныя соли, а не на амиды первой степени, которые также могутъ сочетаться съ другими органическими соединеніями; но врядъ ли, при дѣйствіи на нихъ азотноватой кислоты органич. группы останутся въ соединеніи, тогда какъ амиды первой степени уже дали въ этомъ случаѣ положительные результаты. Такого рода косвенныя сочетанія были уже производимы, такъ напр., Штреккеръ получилъ молочную кислоту, которую онъ вслѣдствіе ея образованія называетъ: альдегидо-муравейною:



Мы видимъ, что она представляетъ ту же особенность, какъ напр., виннокаменная:



что она содержитъ всѣ элементы первоначальныхъ соединеній; это и есть признакъ косвеннаго сочетанія, и, чтобы представить ихъ происхожденіе уравненіемъ сочетанія, нужно прибавить то соединеніе, на счетъ котораго оно происходило: такъ, образованіе молочной кислоты выразится слѣдующей полной реакціей:



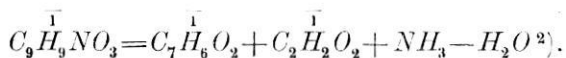
$$b=1; \quad a=1+3; \quad c=2; \quad +1-2(1+3)=1+2$$

который при дѣйствіи азотноватой кислоты теряетъ элементъ *NH* и, присоединяя 1 экв. *O*, превращается въ молочную, одноосновную кислоту.

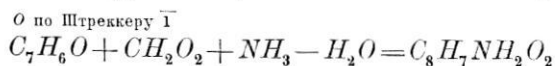
Такимъ образомъ, мы видимъ, что продукты косвеннаго сочетанія подходятъ подъ общее правило, изъ котораго они по

виду своихъ формулъ, казалось, дѣлали исключеніе. Къ такого рода косвенно-сочетаннымъ соединеніямъ (*combinaisons sorulées indirectes*—во французскомъ переводѣ), которыя всѣ до сихъ поръ называли просто сочетанными соединеніями, не отдѣляя ихъ отъ случаевъ прямого сочетанія, относятся муравейно-бензоиловая, молочная, бензогликоловая (полученная Штреккеромъ изъ гипсуровой кислоты) и т. п. кислоты.

Этотъ взглядъ на химическое происхожденіе подобныхъ соединеній кажется намъ тѣмъ болѣе правдоподобнымъ, что такимъ образомъ объясняется, почему основность ихъ не есть сумма основностей первоначальныхъ двухъ соединеній, что, напр., по формулѣ виннокаменной кислоты должно было бы быть, потому что вода изъ нихъ какъ бы не выдѣлялась; но выше приведенное уравненіе показываетъ причину этого. Штреккеръ, который такъ успѣшно изслѣдовалъ многія подобныя соединенія, разсматриваетъ ихъ происхожденіе почти такъ же, вводя амміакъ для сочетанія двухъ соединеній; такъ напр., гипсуровую кислоту онъ представляетъ какъ амидированную кислоту 2-хъ одноосновныхъ кислотъ ¹⁾:



Въ этомъ случаѣ уравненіе г-на Штреккера совершенно примѣнимо; но, представивши такимъ же образомъ образованіе молочной кислоты и миндальной, оно показываетъ нейтральный продуктъ, тогда какъ во всѣхъ этихъ случаяхъ получаются одноосновныя кислоты; наше же уравненіе равно объясняетъ всѣ три случая

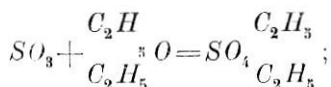


¹⁾ Streck. I. с.

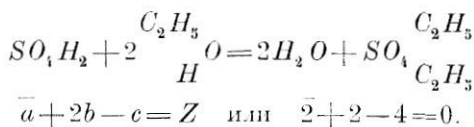
²⁾ По нашему взгляду, гипсуровую кислоту нужно разсматривать какъ продуктъ второй степени сочетанія амміака съ бензойной и гликоловой (предсказанной Лораномъ и описанной потомъ Штреккеромъ): бензамидъ, имѣя еще 2 степени сочетанія, или гликоламинъ (клеевой сахаръ), сочетается 1-й съ гликоловой кислотой, а второй съ бензойной, даютъ гипсуровую кислоту, которая при обработкѣ N_2O_3 дала Штреккеру бензогликоловую, какъ продуктъ косвеннаго сочетанія двухъ упомянутыхъ кислотъ.

амидъ, который при обработкѣ N_2O_3 долженъ дать одноосновную кислоту, соответствующую бензогликолевой.

Обратимся къ другимъ случаямъ сочетанія. Иногда оно можетъ быть замѣнено прямымъ соединеніемъ, когда, напр., выдѣленіе воды предшествуетъ самому сочетанію; но это, намъ кажется, нисколько не противорѣчитъ общему понятію объ этихъ явленіяхъ, — такъ же, какъ двойное разложеніе солей, какъ самая полная или, лучше, симметрическая реакція ихъ образованія не исключаетъ случаевъ прямыхъ соединеній безводныхъ кислотъ съ окисями или галоидовъ съ металлами; нужно только, чтобы подобныя соединенія, т. е. въ смыслѣ сочетанія остатки могли существовать отдѣльно, какъ это часто бываетъ для двусловныхъ кислотъ, сочетающихся съ двумя экв. одноводородныхъ тѣлъ, какъ напр., спиртовъ, которые, предварительно сочетаясь, выдѣляютъ воду и потомъ прямо соединяются съ безводной кислотой. Такимъ образомъ, какъ извѣстно, образуется нейтральный эфиръ сѣрной кислоты:



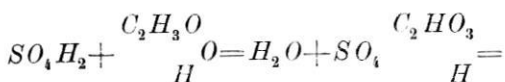
въ уравненіи такого сочетанія нужно выпустить отрицательный членъ и оно будетъ: $a + b = z$. Тутъ каждый членъ, соответствующій соединенію, не заключающему болѣе выдѣлимаго водорода, равенъ нулю; но химическое происхожденіе этого эфира можно, по аналогіи, представить и полной реакціей:



Такимъ образомъ, въ случаѣ косвеннаго сочетанія одно тѣло можетъ прямо соединиться съ амидомъ другого, какъ напр., при образованіи молочной кислоты чрезъ аланинъ, альдегидъ, кажется прямо соединяется съ формамидомъ въ моментъ его образованія:



Теперь скажемъ нѣсколько словъ о нѣкоторыхъ соединеніяхъ, не подходящихъ подъ общій законъ сочетанія, хотя образованіе ихъ всѣ химики относятъ къ этимъ явленіямъ. Такова, напр., сѣрноуксусная кислота Мельсена $C_2H_2H_2SO_3$ двуосновная; какъ извѣстно, она образуется прямымъ соединеніемъ уксусной съ безводной сѣрной: $C_2H_4O_2 + SO_3$, но никогда не образуется и не можетъ образоваться по своимъ свойствамъ двуосновной кислоты сочетаніемъ SO_4H_2 съ $C_2H_4O_2$, потому что въ такомъ случаѣ, какъ слѣдуетъ изъ нашего уравненія, должна получиться одноосновная кислота, соответствующая сѣрновинной, хотя эквивалентная формула была бы та же самая, а именно:



$= \bar{a} + \bar{b} - \bar{c} = Z, = \bar{2} + \bar{1} - \bar{2} = \bar{1}$; а для сѣрновинной $= \bar{2} + \bar{1} - (\bar{1} + \bar{1}) = \bar{1}$, но и другія ея химическія свойства показываютъ, что она не представляетъ сочетанное соединеніе двухъ этихъ кислотъ. И въ самомъ дѣлѣ, при разложеніи (кислотами или щелочами) она никогда не распадается на сѣрную и уксусную, какъ всякое сочетанное соединеніе, какъ напр., въ тѣхъ же обстоятельствахъ сѣрновинная распадается опять на спиртъ и на сѣрную кислоту, а отдѣляетъ сѣрнистую кислоту, углекислоту и др. продукты ¹⁾. Это даетъ намъ право объяснить ея образованіе, соответственно дѣйствительнымъ обстоятельствамъ его, тѣмъ, что SO_3 раскисляется, образуя на счетъ уксусной кислоты воду ²⁾,

¹⁾ Сѣрноуксусная кислота скорѣй всего соответствуетъ изотіоновой кислотѣ, которая, хотя изомерна съ сѣрновинной, но не распадается, какъ она, на спиртъ и сѣрную кислоту и образуется она такъ же, какъ сѣрноуксусная, при дѣйствіи безводной сѣрной кислоты на безводный спиртъ. Очевидно, что ее нельзя разсматривать какъ продуктъ сочетанія SO_4H_2 со спиртомъ.

²⁾ Оставаясь вѣрными нашему взгляду, мы должны были бы сказать, что $2H$ укс. к. и O изъ SO_3 вслѣдствіе этой реакціи переимѣняютъ свое прежнее химическое значеніе на то, которое они имѣютъ въ водѣ, не выдѣляясь

которая остается въ соединеніи со вновь образовавшимся продуктомъ замѣщенія и придаетъ ему свойства двуосновной кислоты.

Такимъ образомъ, понятно, почему при разложеніи ея не могутъ возстановиться уксусная и сѣрная кислоты, разрушенныя во время реакціи. То же самое разсужденіе можетъ относиться и къ сѣрнобензойной кислотѣ Митчерлиха, образованіе и разложеніе которой такія же, какъ и сѣрноюксусной; поэтому намъ кажется, что эти названія къ нимъ совсѣмъ не идутъ.

Замѣтимъ, что къ этимъ-то двумъ соединеніямъ законы Жерара и Штреккера и примѣнимы. Но это то самое, какъ намъ кажется, и говоритъ въ пользу нашего уравненія, которое прямо показываетъ, что эти соединенія совсѣмъ другого рода, какъ это и очевидно изъ всѣхъ ихъ химическихъ свойствъ. Законы эти, не будучи основаны на химической причинѣ основности и сочетанія, представляютъ произвольное уменьшеніе основности вслѣдствіе сочетанія, и потому болѣе или менѣе случайное согласіе или несогласіе (какъ мы видѣли при сочетаніи двухъ одноосновныхъ кислотъ) съ фактами и примѣнимы, собственно говоря, только къ тѣмъ случаямъ, изъ которыхъ они эмпирически были выведены.

Теперь разсмотримъ отношеніе явленій сочетанія къ явленіямъ замѣщенія, или металенсіи, для болѣе полного ихъ охарактеризованія.

Извѣстно, что эти замѣщенія происходятъ при непосредственномъ дѣйствіи хлора и другихъ галоидовъ органическія соединенія, простираясь на большую или меньшую часть водорода, иногда на весь (какъ въ нѣкоторыхъ углеводородахъ), но во многихъ случаяхъ оно оставляетъ извѣстную и постоянную часть водорода нетронутою; такъ, въ уксусной оно прямо доходитъ до этого предѣла: $C_2Cl_3O_2H$; въ фенолѣ или въ феновой кислотѣ получаютъ разныя степени, двухъ трехъ и наконецъ предѣльное пяти-хло-

однако въ видѣ этого соединенія. Мы такъ, дѣйствительно, понимаемъ всѣ химическія превращенія въ предѣлахъ соединеній и только для краткости позволили себѣ такъ выразиться, какъ въ текстѣ.

ристое замѣщеніе, C_6H_3O даетъ C_6Cl_5O . Всѣ летучія кислоты, подобно уксусной, даютъ легко разныя степени замѣщенія, но во всѣхъ этихъ случаяхъ онѣ сохраняютъ свое химическое отправление одноосновныхъ кислотъ и ту же степень сочетанія, вступая со всѣмъ своимъ хлоромъ въ сложные эфиры и амиды; это уже прямо указываетъ на разницу между этими двумя явленіями съ точки зрѣнія дѣйствующихъ элементовъ. Въ сочетаніяхъ участвуетъ металлическій водородъ, котораго въ упомянутыхъ соединеніяхъ 1 экв., не замѣщаемый галоидомъ, тогда какъ весь остальной—металептической. Поэтому-то эти два явленія взаимно независимы и могутъ происходить въ томъ же соединеніи, не мѣшая другъ другу: не смотря на то, что уксусная кислота теряетъ при замѣщеніи 3 экв. водорода, она все таки сочетается, по-прежнему, на счетъ 4-го экв., но, выдѣливши этотъ только при одномъ сочетаніи со спиртомъ, она далѣе не можетъ сочетаться, хотя въ ней еще остались 3 экв. водорода. Итакъ, степени сочетанія и замѣщенія для одного и того же соединенія совершенно различны, потому что происходятъ на счетъ различныхъ элементовъ, напр.: въ уксусной и во всѣхъ ей подобныхъ одна ст. сочетанія, а степени замѣщ. въ нихъ различны и зависятъ отъ эквивалента: въ укс. 3, бутир. 7, валер. 9 и т. д., тогда какъ та зависитъ только отъ химическаго отправления (*fonction chimique*) соединеній. Это послѣднее обстоятельство особенно подтверждаетъ высказанную нами мысль, что явленія сочетанія происходятъ на счетъ минеральныхъ элементовъ, которые и придаютъ органическимъ группамъ извѣстныя химическія отправления неорганическихъ соединеній ¹⁾, которыхъ они сами по себѣ, кажется, не имѣютъ; но зато представляютъ другого рода явленія, неизвѣстныя и, вѣроятно, несвойственныя минеральнымъ соединеніямъ,—я хочу именно сказать о металептическихъ замѣщеніяхъ.

¹⁾ Какъ напр., отпр. одноосн. къ двуосновной и т. д. средней соли, кислотъ и т. д.

Итакъ, *существенное различіе* между разсматриваемыми нами теперь двумя явленіями мы видимъ въ *разницѣ химическаго значенія участвующихъ въ нихъ элементовъ*; кромѣ водорода, эту разницу можно замѣтить и для галоидныхъ элементовъ, которые также могутъ быть двухъ химическихъ значеній: хлорорганической группы или металеptической не участвуетъ въ сочетаніяхъ, никогда не выдѣляясь при этомъ въ видѣ соляной кислоты, а, какъ мы уже замѣтили, весь входитъ въ сочетанное соединеніе, тогда какъ галоидный хлоръ (болѣе или менѣе легко выдѣляющійся въ видѣ HCl или галоидной соли), который вводится въ органическія соединенія пятихлористымъ фосфоромъ (хлор. бензоилъ, хлор. анизилъ и т. п.) или соляной кислотой (галоидн. эфиры), производитъ эти сочетанія, выдѣляясь при этомъ въ видѣ соляной кислоты или галоидной соли (4-ый случай, стр. 8).

Жераръ же почти не отдѣляетъ эти два явленія, причисляя ихъ обоимъ къ замѣщеніямъ¹⁾, и различіе между ними видитъ только въ томъ, что металеptія есть замѣщеніе простыми тѣлами, а явленія сочетанія—замѣщеніе сложными группами, почему и называетъ это послѣднее *substitution par résidu*; въ этомъ случаѣ мы съ нимъ совершенно несогласны и далѣе, въ примѣненіи этихъ понятій, мы яснѣе увидимъ, въ чемъ заключается разница нашихъ взглядовъ.

Дѣйствительно, Жераръ вслѣдствіе такихъ понятій причисляетъ образованіе тѣлъ азотныхъ (*corps nitrés*, напр.: нитробензолъ, нитранисовая к. и т. п.) къ явленіямъ сочетанія, какъ онъ это ясно говоритъ въ своемъ сочиненіи, томъ II, страница 498, въ статьѣ «*Loi des résidus*» и далѣе на 522 стр. описываетъ ихъ подъ именемъ: «*Nitrides copulés*» и примѣняетъ даже къ нимъ свой законъ основности. По нашему же мнѣнію, съ точки зрѣнія дѣйствующихъ элементовъ образованіе азотныхъ тѣлъ происходитъ настоящимъ металеptическимъ замѣщеніемъ, что, какъ мы поста-

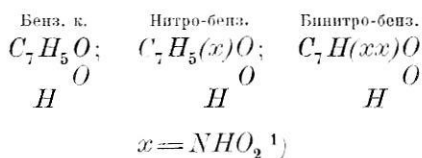
¹⁾ Мы уже замѣтили, что это выражаетъ только симметрію реакцій (въ этомъ смыслѣ явленія сочетанія только и могутъ назваться замѣщеніями), но нисколько не опредѣляетъ химическаго ея характера.

раемся показать, оправдывается степенями азотнаго замѣщенія и химическими свойствами этихъ тѣлъ.

При дѣйствіи азотной кислоты на нѣкоторыя одноосновныя кислоты, каковы бензойная, анисовая и т. п., какъ извѣстно, получаются нитробензойная и бинитробензойная тоже для анисовой и многихъ другихъ; есть примѣры 3-хъ азотныхъ кислотъ, какова пикриновая или тринитрофеновая. Какъ же, спросимъ мы теперь Жерара, одноосновныя кислоты, которыхъ характеръ, по его логическому и точному опредѣленію, въ томъ и состоитъ чтобы имѣть только одну степень сочетанія (т. е. образовать одинъ только нейтральный эфиръ, одинъ амидъ, анидъ и т. п.), въ этомъ случаѣ вдругъ сочетаются съ однимъ, потомъ съ двумя и даже съ тремя экв. азотной кислоты; отчего же въ одномъ случаѣ онъ самъ показываетъ дѣйствительно существующее отношеніе между степенями сочетанія и основностью тѣлъ, а тутъ онъ этого не признаетъ—и для тѣхъ же самыхъ соединений? А, между прочимъ, не смотря на это, примѣняетъ, какъ мы уже замѣтили, свой законъ основности къ этимъ явленіямъ; и даже недавно ¹⁾, въ отвѣтъ на возраженіе г. Штреккера, который впалъ въ ту же ошибку, подводя подъ законъ основности, имъ предложенный, образованіе азотныхъ тѣлъ, Жераръ объясняетъ, почему кислоты двуазотныя, какъ напр., бинитробензойная, по его закону, съ помощью принципа постепеннаго сочетанія одно-, а не двуосновныя. Но и такое примѣненіе закона основности не вѣрно: мы уже показали, что при сочетаніи одноосновныхъ кислотъ между собою, основность должна уменьшиться не на 1, а на 2 (напр., для уксусно-бензойной и т. п.), слѣдовательно, въ этомъ случаѣ всѣ эти азотныя тѣла должны бы были быть нейтральными, еслибъ тутъ дѣйствительно происходило сочетаніе. Но этотъ самый фактъ, т. е., что они сохраняютъ свою прежнюю основность при всѣхъ степеняхъ азотнаго замѣщенія, и показываетъ, что это скорѣй металентическія явленія, не имѣющія, какъ мы уже видѣли, никакого отношенія

¹⁾ Comp. Rend, L. et G. 1850.

къ основности органическихъ соединеній такъ же, какъ и къ степенямъ сочетанія, которыя въ этомъ случаѣ (т. е. въ кислотахъ) совпадаютъ. Только не обращая вниманія на химическое значеніе дѣйствующихъ элементовъ, Жераръ могъ тутъ отдѣлить эти два свойства, которыя, какъ мы, кажется, достаточно доказали, происходятъ отъ одной и той же химической причины,—отъ присутствія въ тѣлахъ минеральнаго или металлическаго водорода, котораго значеніе въ кислотахъ яснѣе выражается; но во всѣхъ соединеніяхъ онъ играетъ роль *водорода сочетанія*. Другія химическія свойства азотныхъ тѣлъ еще болѣе подтверждаютъ наше мнѣніе. Извѣстно, что азотныя тѣла такъ же, какъ охлоренныя, могутъ входить въ такія же сочетанія, какъ и первоначальныя ихъ типы, такъ напр.: существуютъ нитро-бензойный эфиръ, нитро-бензамидъ и множество тому подобныхъ соединеній, тогда какъ, напр., бензойный эфиръ уже не можетъ прямо дать амидъ, не разлагаясь, не выдѣливъ спирта. По нашему взгляду, это такъ и должно быть, потому что азотное замѣщеніе происходитъ на счетъ другихъ элементовъ, нежели сочетание, именно надъ металептическими и, слѣдовательно, не мѣшаетъ сочетанію. Это можно объяснить слѣд. формулами:



Азотныя тѣла отличаются отъ сочетанныхъ соединеній еще тѣмъ, что ни въ какихъ обстоятельствахъ не распадаются опять на первоначальныя соединенія, т. е. азотную кислоту и нормальный органическій типъ, принимая элементы воды, которая выдѣлилась при ихъ образованіи, тогда какъ такой способъ распадающаго состава, именно, существенный характеръ всѣхъ продуктовъ сочета-

¹⁾ Мнѣ кажется болѣе правдоподобнымъ мнѣніе Жерара, что не NO_2 замѣщаетъ H , а NHO_2 замѣщаетъ $2H$, что согласно съ нашимъ взглядомъ, потому что при сочетаніи этотъ H долженъ бы выдѣлиться изъ NO_3H (азотная кислота).

нія по замѣчанію самого же Жерара, который обобщаетъ это явленіе подъ именемъ закона остатковъ (*loi des résidus*). Это противорѣчіе въ ученіи французскаго химика произошло, какъ намъ кажется, только отъ того, что онъ въ немъ обращалъ вниманіе на одну симметрію реакцій, придавая ей слишкомъ большое значеніе, а химическій ихъ смыслъ, зависящій отъ значенія участвующихъ элементовъ, былъ имъ не принятъ въ разсужденіе.

Изъ всего сказаннаго, кажется, можно убѣдиться, что азотныя тѣла происходятъ замѣщеніемъ металептического водорода органическихъ соединений, почему не имѣютъ никакого вліянія на основность ихъ, но зато и степени ихъ отъ нея независимы и совсѣмъ другія, нежели степени сочетанія; поэтому къ нимъ и никакъ нельзя примѣнять законъ основности, какъ это сдѣлали Жераръ и Штреккеръ, и случайная его примѣнимость въ этомъ случаѣ есть только новое доказательство его нераціональности. Наше уравненіе сочетанія и основности, какъ мы уже замѣтили, и тутъ указываетъ на настоящій химическій характеръ этихъ явленій.

Итакъ, мы видимъ, что, обративши вниманіе на химическое значеніе дѣйствующихъ при сочетаніяхъ элементовъ, мы могли сдѣлать болѣе или менѣе раціональный анализъ этихъ явленій и дойти до болѣе точнаго опредѣленія ихъ относительнаго химическаго характера.

Теперь мы позволимъ себѣ вывести слѣдующія заключенія:

1) Явленіе сочетанія, въ смыслѣ симметріи реакціи, есть двойное разложеніе, или замѣщеніе, которое въ этомъ случаѣ производитъ перемѣщеніе минеральныхъ элементовъ (т. е. металлическаго и галоиднаго или амфиднаго значеній) въ *одно-двойное неорг. соединеніе* (какъ-то: вода, соляная кислота, галоидная или амфидная соль), а органическихъ группъ въ другое—*сочетанное*, находящееся подъ вліяніемъ только одного минер. элемента (именно *O* или *N* въ б. ч. случаевъ), который удерживаетъ ихъ въ извѣстномъ неорганическомъ типѣ (вода или амміакъ).

2) Съ точки зрѣнія химическаго значенія участвующихъ элементовъ, сочетаніе происходитъ преимущественно на счетъ

средства минеральных элементовъ, присутствіе которыхъ въ органическомъ соединеніи только и обусловливаетъ эти явленія; органическіе (относительно водорода металептическія) элементы не участвуютъ, а перемѣщаются цѣлыми группами, средство которыхъ, во всякомъ случаѣ, должно быть самое слабое ¹⁾.

3) Вообще, слѣдствіемъ сочетанія 2-хъ органическихъ соединенийъ бываетъ вытѣсненіе изъ нихъ элементовъ минеральнаго химическаго значенія, которое достигаетъ предѣла въ полной или послѣдней степени сочетанія, почему сочетанное соединеніе не имѣетъ всѣхъ неорганическихъ отпавленій (напримѣръ: отпавленіе кислоты, одноосн., двуосн. и т. д., спирта, альдегида и т. п.) первоначальныхъ соединенийъ, и, наконецъ, въ послѣднемъ случаѣ не имѣетъ уже болѣе ни одного изъ нихъ.

4) Отъ двойныхъ соляныхъ разложеній (которые суть настоящіе двойныя замѣщенія) явленія сочетанія отличаются именно тѣмъ, что въ нихъ не сохраняются *химическія отпавленія* дѣйствующихъ соединенийъ, тогда какъ въ тѣхъ они остаются безъ всякаго измѣненія, такъ какъ перемѣщеніе или замѣщеніе производится между элементами или группами одинакихъ химическихъ значеній; такъ напр., при сочетаніи 2-хъ одноосновныхъ тѣлъ получаются, съ одной стороны, двуосновное тѣло (вода), а съ другой—(нейтральное) безосновное; а при соляномъ разложеніи такихъ тѣлъ получаются 2 одноосновныхъ соединенія.

Сходны же они, кромѣ общей симметріи реакціи, еще тѣмъ, что выделяющееся соединеніе есть двойное неорганическое (соль, вода и т. п.) и при томъ такого же химическаго происхожденія ²⁾, какъ въ соляномъ разложеніи. Но главное сходство этихъ 2-хъ

¹⁾ Напримѣръ, въ двойныхъ и смѣшанныхъ эфирахъ, 2 эт. группы, или 2 мет. или эт. и мет. и т. д., также для сложныхъ безводн. кислотъ, да и въ сложныхъ эфирахъ, судя по элементарному сходству 2-хъ орган. группъ, средство ихъ должно быть слабое.

²⁾ Хоть и въ металептич. замѣщеніи выделяется двойное соедин. *СН* и т. п., но оно другого химич. происхожденія; въ этомъ случаѣ отъ прямого соединенія хлора съ водородомъ.

явленій заключается въ томъ, что, хотя химическое отправление при сочетаніи иначе распредѣляется, нежели при соляномъ разложеніи, но химическое значеніе перемѣщающихся элементовъ и группъ въ обоихъ случаяхъ не измѣняется, что и составляетъ главный характеръ настоящихъ двойныхъ разложеній.

5) Отъ металептического замѣщенія явленія сочетанія отличаются гораздо болѣе, потому что происходятъ на счетъ элементовъ другого химическаго значенія, отъ чего зависитъ разница степеней этихъ двухъ явленій. Дѣйствующія сродства—совсѣмъ другія: тутъ дѣйствуетъ первоначальное сродство, которое измѣняетъ химическое значеніе дѣйствующихъ элементовъ¹⁾; тамъ же, какъ мы видѣли, эти значенія не измѣняются.

¹⁾ Металептическій водородъ дѣлается металлическимъ, выдѣляясь въ видѣ соляной кислоты изъ органической группы.

О взаимномъ отношеніи нѣкоторыхъ физическихъ свойствъ соединеній, участвующихъ въ сочетаніи.

Исслѣдованія Кюппа еще въ 1845 году¹⁾, дополненныя потомъ имъ самимъ и другими физиками, показали, что разница между температурами кипѣнія двухъ органическихъ соединеній остается постоянною и для всѣхъ ихъ сочетаній, и при томъ для подобныхъ соединеній (гомологовъ) эта разница между двумя соседними членами ряда (соотвѣтствуя $=CH_2$ въ разницѣ элементовъ) одна и та же для всѣхъ остальныхъ, взятыхъ рядомъ; такъ, для подобныхъ кислотъ общей формулы $nCH_2 + O_2$ и для спиртовъ эта разница $=18,5^0 - 19^0C$. Поэтому и сочетанія этихъ двухъ рядовъ соединеній, т. е. сложные эфиры, если отличаются только спиртомъ или кислотою, будутъ отличаться между собой въ температурѣ кипѣнія на $n19^0$ (n , означая разницу эквив. углерода) или, если отличаются и тѣмъ и другимъ, то на сумму разницъ, $n19^0 + m19^0$. Теперь замѣтимъ, что температура кипѣнія сочетанныхъ соединеній всегда меньше суммы температуры кипѣнія первоначальныхъ соединеній, что и понятно, потому что они не содержатъ всѣхъ элементовъ этихъ послѣднихъ; но, такъ какъ разница между температурами ихъ кипѣнія должна остаться безъ измѣненія, то это уменьшеніе, которое назовемъ φ , должно имѣть постоянную величину для всѣхъ сочетаній подобныхъ кислотъ со спиртами, т. е. для всѣхъ сложныхъ эфировъ (наше разсужденіе преимущественно относится къ явленіямъ этого рода, а другія въ этомъ отношеніи еще мало изслѣдованы). Это совершенно согласно и съ тѣмъ, что φ выра-

¹⁾ Ann. ch. Ph. 3. 1842, p. 46.

жаетъ уменьшеніе отъ выдѣленія тѣхъ же элементовъ во всѣхъ случаяхъ, т. е. воды.

Поэтому отношеніе между температурами кипѣнія первоначальныхъ соединений и продукта ихъ сочетанія можно выразить такимъ же простымъ уравненіемъ, какъ и самое химическое явленіе: $a + b - \varphi = z$, гдѣ a и b суть температуры кипѣнія первоначальныхъ соединений, φ постоянное уменьшеніе, соотвѣтствующее выдѣленію воды, а z темп. кипѣнія продукта сочетанія. Такъ какъ φ должна быть постоянною для всѣхъ случаевъ, то, опредѣливъ ее разъ эмпирически изъ одного, она должна быть примѣнима ко всѣмъ остальнымъ: выведемъ ее, напр., изъ сочетанія муравейной кислоты

съ виннымъ спиртомъ, гдѣ наше уравненіе $\overset{\text{мур. к.}}{100^\circ} + \overset{\text{спиртъ}}{78^\circ} - \varphi = \overset{\text{мур. эф.}}{58^\circ}$, откуда $\varphi = 120^\circ$. Слѣдовательно, 120° есть то уменьшеніе температуры кипѣнія, которое соотвѣтствуетъ выдѣленію воды при сочетаніи подобныхъ кислотъ $n\text{CH}_2 + \text{O}_2$ со спиртами; замѣтимъ же теперь, что это величина φ почти одинакова и для сочетаній другого рода съ выдѣленіемъ воды, такъ напр., при взаимномъ сочетаніи двухъ экв. спирта, образующихъ такимъ образомъ обыкновенный эфиръ: $78^\circ + 78^\circ - \varphi = 35^\circ$, откуда $\varphi = 121^\circ$.

Уравненіе это, члены котораго имѣютъ, такъ сказать, химическое значеніе, кажется намъ, наглядно выражаетъ простое отношеніе, существующее между темп. кип. первоначальныхъ соединений и продукта ихъ сочетанія; оно притомъ позволитъ намъ сдѣлать нѣсколько интересныхъ замѣчаній на счетъ этихъ температуръ. Такъ напр., съ перваго взгляда на него видно, что, когда $\varphi >$ одного изъ членовъ a или b , то сочетаніе произведетъ пониженіе темп. кип. относительно его, а если $>$ каждаго изъ нихъ, то—относительно обоихъ. Коппъ это уже замѣтилъ для сочетанія метиловаго и обыкнов. спиртовъ; это видно и изъ нашего уравн., потому что температуры ихъ кипѣнія 60° и 78° ; это вообще относится къ спиртамъ первыхъ четырехъ семействъ; слѣдов., къ пропіоновому (еще неизв.) и бутириновому (недавно открытъ), потому что темпер. кип. для всѣхъ ихъ менѣе 120° . Такимъ образомъ

отчасти объясняется, почему въ нѣкоторыхъ случаяхъ, какъ въ приведенныхъ нами примѣрахъ, органическія соединенія, усложняясь, т. е. присоединяя нѣсколько углеводородныхъ элементовъ (при чемъ относительный вѣсъ паровъ дѣлается иногда вдвое больше), понижаютъ свою температуру кипѣнія, тогда какъ это совершенно непонятно, если сравнивать температуры кипѣнія только по элементарному составу. Это также указываетъ на причину разницы температуры кипѣнія нѣкоторыхъ изомерныхъ соединеній: сочетанное соединеніе всегда кипитъ ниже своего изомера первоначальнаго соединенія (для изомеровъ сочетанныхъ нѣтъ разницы); такъ напр., извѣстно, что всякому сложному эфиру подобнаго ряда ($nC_nH_{2n}+O_2$) соотвѣтствуетъ изомерная кислота въ другомъ подобномъ рядѣ той же формулы, которая всегда кипитъ 85° — 81° выше своего изомера—эфира, такъ напр.: уксусный эфиръ $=74^{\circ}$, изомеренъ бутирин. кисл. $=160^{\circ}$, разница 82° ; уксусно-мет. $=58^{\circ}$ изомеренъ пропіоновой 140° , разн. 82° и т. п.

Слѣдовательно, вообще, встрѣчая соединеніе, котораго низкая температура кипѣнія не совсѣмъ соотвѣтствуетъ его элементарному составу, можно довольно вѣроятно заключить, что оно сочетанное: напр., обыкновенный эфиръ $C_4H_{10}O$, котораго температура кипѣнія 35° , ниже 80° его изомера—бутирин. спирта (115° Вюрцъ) и 33° ниже вин. спирта (78°), хотя экв. его почти вдвое тяжеле, уже поэтому позволяетъ думать, что онъ есть сочетанное соединеніе, какъ это и доказали недавно Вилліамсонъ и Шансель. Мы видѣли при томъ, что температура кипѣнія эфира подходитъ подъ наше уравненіе, выражающее эти отношенія.

Для эквивалентъ-объемовъ Коппъ нашелъ то же постоянство разницы между двумя первоначальными соединеніями и ихъ сочетаніями (онъ это преимущественно замѣтилъ метил. и этиловыхъ соединеній). Слѣдовательно, такъ какъ и здѣсь экв. обоихъ сочетанныхъ соединеній менѣе суммы экв. обоихъ первоначальныхъ соединеній, то уменьшеніе и здѣсь должно быть постоянною величи-

ною φ для всѣхъ сочетаній, иначе не сохранилось бы постоянство разницы между двумя первоначальными соединеніями и ихъ сочетаніями. Поэтому и отношеніе экв. объемовъ соединеній сочетанія можно выразить такимъ же уравненіемъ, какъ для температуръ кипѣнія, т. е. $a+b-\varphi=z$, гдѣ a и b суть экв. объемы сочетающихся соединеній, φ —постоянное уменьшеніе, соотвѣтствующее выдѣленію воды, а z —экв. объемъ продукта (по преимуществу сложнаго эфира). Въ этомъ случаѣ даже можно было думать, что постоянная величина φ , а вслѣдствіе этого и все уравненіе, имѣетъ не эмпирическое (какъ въ уравненіи температурнаго кипѣнія), а дѣйствительное, физическое значеніе; выражая уменьшеніе объемовъ вслѣдствіе выдѣленія воды, она можетъ быть именно равна эквивал. объему этого соединенія. Вслѣдствіе такого предположенія, я пробовалъ вычислять экв. объемы сложныхъ эфировъ, взявъ сумму экв. объемовъ спирта и кислоты и вычитая изъ нея объемъ одного экв. воды, т. е. 9 (для вычисленія я бралъ экв. относительно $H_2=1$), и, дѣйствительно, получилъ такимъ образомъ экв. объемы почти тождественные съ выведенными изъ наблюденій ихъ удѣльнаго вѣса; такъ напр., экв. объемъ уксуснаго эфира (экв. его=44), вычисленное по его уд. в. при 14° , 0,89 экв. об. спирта при 16° укс. к. 18° есть 49, а выведенный изъ нашего уравненія: $28,8+28,3-9=48,1$; уксусно-метиловый эфиръ: $20+28,3-9=39,3$, а изъ наблюденій (уд. вѣсъ мет. спирта=0,798) 40 и т. д., разницы не большія между объемами, выведенными изъ наблюденія и вычисленными по нашему уравненію въ одномъ случаѣ 0,9, а въ другомъ 0,7; вычисляя изъ нашихъ объемовъ уд. вѣсъ эфировъ, разницы съ наблюдаемыми будутъ еще менѣ замѣтны, напр.: уд. вѣсъ укс. мет. эфира по наблюд.=0,92, а изъ нашего объема—0,94.

Итакъ, въ уравненіе объемовъ вмѣсто φ можно прямо поставить 9 (или n_9 для другихъ случаевъ, когда выдѣляется болѣе 1 экв. воды), и оно будетъ $a+b-9=z$.

Изъ этого простаго отношенія между экв. об. соединеній сочетанія вытекаетъ то важное слѣдствіе, что *объемъ дѣйствующей*

щихъ соединеній не измѣняется во время реакціи и для жидкаго состоянія (какъ это уже было извѣстно для газообразныхъ объемовъ), потому что въ объемѣ сочетаннаго соединенія не достаетъ именно объема выдѣливашагося соединенія; это ясно видно изъ самаго уравненія, если оба продукта перенести во вторую часть уравненія, а первоначальныхъ соединеній оставить въ другой: $a + b = z + g$, т. е. сумма объемовъ двухъ дѣйствующихъ соединеній равна суммѣ объемовъ двухъ продуктовъ этого дѣйствія.

Замѣтимъ, что то же самое бываетъ и при соляномъ разложеніи, когда основанія даютъ изоморфныя соли, какъ напр., при взаимномъ дѣйствіи солей натрія и серебра; при этомъ, кромѣ того, и кристаллическія формы не измѣняются.

Итакъ, мы видимъ, что одно и то же уравненіе (которое есть вообще уравненіе всякаго двойного разложенія) выражаетъ тройное отношеніе между соединеніями, участвующими въ явленіи сочетанія: 1) степеней сочетанія и основности, 2) температуръ кипѣнія и 3) экв. объемовъ (и, слѣдов., уд. вѣса).

Присоединяемъ сюда примѣрную таблицу нѣкоторыхъ сочетаній съ указаніемъ ихъ уравненія и отношеній температуръ кипѣнія и эквивалентъ-объемовъ:

Первоначальныя типы		Ихъ сочетанія по уравненію $1 + 1 - 2 = 0$		Температуры кипѣнія и эквивалентъ-объемы	
Неорганич.	Органич.	Общія выраженія	П Р И М Ѣ Р Ы	Вычисленные по уравн. $a + b - x = z$	Наблюденные
Вода H_2O	Спирты	Двуспиртные эфиры a a O , двойн. эф. a' a^2 O , смѣш. эф.	Обыкновенный эфиръ C_2H_5O $\begin{cases} 2.78 - 121 = \\ 2.29 - 9 = \end{cases}$ Метилэтил. эф. $CH_3C_2H_5O$ (Williamson)	34° 49 об.	35° 48,5
	Однооснов. кислоты b H^+O	Сложные эфиры a' a b^2O b O a^2 $b'O$	Уксуснометилловый эфиръ $\begin{cases} 120 + 60 - 121 = \\ 28,2 + 20 - 9 = \end{cases}$ Муравейный эфиръ $\begin{cases} 100 + 78 - 121 = \\ 19,6 + 29 - 9 = \end{cases}$	59° 39,2	58° 40
		a^2 b^2O	Уксусный эфиръ $\begin{cases} 120 + 78 - 121 = \\ 28,2 + 29 - 9 = \end{cases}$	77° 48,2	74° 49
		a^2 b^3O	Валериановый эфиръ $\begin{cases} 17,5 + 78 - 121 = \\ 54,2 + 29 - 9 = \end{cases}$	132° 74,2	133° 75
		a^2 b^6O	Капроновый эфиръ $\begin{cases} 204 + 78 - 121 = \\ 62 + 29 - 9 = \end{cases}$	161° 82	162° 82
		Ангидриды b_2 двойные и b_2 смѣшанные b b O b^2O b^3O	Уксусный ангидридъ (Gerhardt) Уксусно-валериановый ангидр. (Chiozza)		

Неоргани- ческий типъ	Сочетаніе 1-й сте- пени $3+1-2=2$ степени соч.	Сочетаніе 2-й сте- пени $2+1-2=1$ степени соч.	Сочетаніе 3-й предѣль- ной степ. $1+1-2=0$, не могутъ болѣе соче- таться безъ разложенія
	<i>H</i> односпиртные <i>NH</i> алкалоиды <i>a</i>	<i>H</i> <i>N a</i> ² биэтиламинъ <i>a</i> ²	<i>a</i> напр., биметилэт. <i>N a</i> <i>a</i> ² <i>a</i> <i>N a'</i> <i>a'</i>
<i>H</i>	<i>H</i> <i>NH</i> амиды 1-й степ.	<i>a</i> ²	<i>a</i> ²
<i>N H</i>	<i>b</i>	<i>N b</i> амидъ этилам.	<i>N a</i> ² амидъ биэтилам.
<i>H</i>		<i>H</i>	<i>b</i>
<i>H</i>			<i>Bz</i>
<i>P H</i>			<i>P Bz</i> трибензофосф.
<i>H</i>			<i>Bz</i> <i>Bz = C_7H_5O.</i>

Изложивъ общій взглядъ на явленія сочетанія, мы присту-
пимъ теперь къ описанію тѣхъ частныхъ случаевъ, которые были
предметомъ нашихъ практическихъ изслѣдованій. Мы предпочли
изложить ихъ послѣ, потому что, съ одной стороны, они нахо-
дятъ лучшее для себя объясненіе въ развитомъ нами въ первой
части взглядѣ степеней сочетанія и отчасти служатъ подтвержде-
ніемъ ему; но, съ другой стороны, касаясь только весьма част-
ныхъ случаевъ сочетанія, они не могутъ служить основными или
исходными фактами для общей теоріи этихъ столь разнообраз-
ныхъ явленій.

Во второй части читатель увидить, оправдали ли мои соб-
ственные опыты эту теорію и правильно ли было сдѣлано ея
примѣненіе. Въ общей части мы имѣли уже случай говорить объ
одномъ опытѣ, казавшемся намъ нелишнимъ для разрѣшенія
вопроса объ органическихъ остаткахъ и дѣйствующихъ во время
сочетанія минеральныхъ элементовъ.

Къ сожалѣнію, мы не можемъ теперь представить всѣхъ
нашихъ практическихъ изслѣдованій относительно явленій сочета-
нія, потому что нѣкоторые изъ нихъ еще не приведены въ ясность
(каковы, напр., дѣйствіе альдегида, обыкн. эфира и ацетона на

хлор. бензоиль). Начинаемъ съ изслѣдованій, болѣе другихъ оконченныхъ.

Всѣ работы мои были произведены въ лабораторіи Н. Н. Зинина при Медико-Хирургической Академіи, и я считаю пріятнѣйшею обязанностью изъяснить ему публично мою искреннюю признательность и благодарить отъ лица многихъ за то, можно сказать, отеческое вниманіе, которое онъ постоянно оказываетъ всѣмъ молодымъ людямъ, посвятившимъ себя наукѣ.

О дѣйствиі фосфористаго водорода (PH_3) на хлористый бензоилъ.

Аналогія фосфористаго водорода PH_3 съ амміакомъ, вытекающая изъ его химическаго состава, подтверждается многими фактами и совершенно признана въ наукѣ; стоитъ, напр., только припомнить его соединенія съ іодисто-и бромистоводородными кислотами, которыхъ даже кристаллическая форма, если не совсѣмъ изоморфна съ тѣми же соединеніями амміака, есть однако ромбоэдръ, чрезвычайно приближающійся къ кубу, форму котораго имъ долго и приписывали; съ хлористыми оловомъ и титаномъ онъ образуетъ также подобныя, хотя не совсѣмъ изомерныя, соединенія. Можно было думать, что дѣвствіе фосф. водорода и на органическія вещества будетъ подобно амміаку и что такимъ путемъ, именно, можно будетъ получить соединенія, соотвѣтствующія амидамъ.

Такого рода соединенія, хотя другимъ путемъ, а именно—дѣвствіемъ фосфорной извести (заключающей соединеніе P_2Ca) на іодистые этиль и метиль, были уже получены Павломъ Тенаромъ въ 1846 г.; впрочемъ, большая часть изъ нихъ относится къ соединеніямъ или, лучше,—сочетаніямъ P_2H и PH_2 , а не PH_3 .

Гофманнъ, по случаю своихъ изслѣдованій о спиртныхъ алкалоидахъ (или амміакахъ), говоритъ, что, вѣроятно, дѣвствіе PH_3 на галогидные эфиры дастъ подобныя имъ соединенія.

Руководимый такими аналогіями и имѣя въ виду, какъ я уже говорилъ, получить соединенія, соотвѣтствующія амидамъ, я предпринялъ нѣкоторыя опытные изслѣдованія, результаты которыхъ, хотя весьма еще не совершенныя, сообщаю здѣсь химиче-

ской публикѣ, полагая, что они и теперь могутъ имѣть нѣкоторый интересъ.

До этого времени, сколько мнѣ извѣстно, одинъ только Клоэцъ въ 1846 году пробовалъ такимъ образомъ дѣйствовать фосфористымъ водородомъ¹⁾, но, къ несчастію, я очень поздно узналъ о его работѣ и при томъ не имѣлъ случая прочесть его оригинальнаго мемуара. Поэтому въ своихъ практическихъ занятіяхъ я долженъ былъ довольствоваться только своими соображеніями и для успѣшнаго хода ихъ долженъ былъ предварительно приобрѣсти нѣкоторую опытность въ работѣ этого рода, тѣмъ болѣе, что, какъ всѣмъ извѣстно, трудно обращаться съ фосфороводороднымъ газомъ.

Полагая, что фосфористый водородъ, какъ амміакъ, станетъ дѣйствовать на сложные эфиры, образуя фосфиды съ кислотами ихъ, первые мои опыты были сдѣланы надъ щавелевымъ и бензойнымъ эфирами. Первый остался безъ всякаго измѣненія послѣ продолжительнаго прохожденія струи PH_3 газа; на бенз. эфиръ онъ, кажется, дѣйствовалъ, хотя весьма медленно, однако подъ конецъ опыта эфиръ нѣсколько сгустился, и, при осторожномъ выпариваніи избытка эфира, оставалась аморфная и прозрачная масса непріятнаго запаха. Не совсѣмъ еще убѣжденный въ дѣйствіи фосфористаго водорода, я рѣшился сдѣлать опытъ надъ хлористымъ бензоиломъ. Продукты должны были быть одинакиа съ тѣми, которые могли образоваться при дѣйствіи его на эфиръ, но въ такомъ случаѣ легче было вызвать сродство, такъ какъ извѣстно, какъ легко хлористый бензоилъ отдаетъ свой хлоръ въ прикосновеніи съ водой, спиртомъ и амміакомъ, который

¹⁾ Онъ дѣйствовалъ PH_3 -домъ на охлоренные уксусный и муравьиный эфиры (éth. acet. et formique perchlorés Malguti) и въ обоихъ случаяхъ получилъ одно и то же соединеніе, содержащее хлоръ и фосфоръ, которое онъ назвалъ хлорацетиридъ (Chloracétyphide) и которое онъ разсматриваетъ, и, кажется, весьма основательно, какъ амидъ хлоруксусной кислоты, въ которомъ N замѣщенъ P., т. е. $PH_2C_2Cl_2O$; Gmelin. Org. ch. t. I, S. 915, и Bertz, t. V S. 791.

гораздо легче въ этомъ случаѣ даетъ амидъ, нежели съ бензойнымъ эфиромъ.

Хлористый бензоилъ для этого опыта былъ приготовленъ по способу Кагура, т. е. дѣйствіемъ пятихлористаго фосфора на бензойную кислоту ¹⁾; впрочемъ, я нѣсколько сократилъ его, дѣйствуя хлоромъ прямо на смѣсь фосфора съ бензойной кислотой въ пропорціи эквивалентовъ. Реторта, въ которой производилась эта реакція, нагрѣвалась сначала въ масляной банѣ до температуры плавленія бензойной кислоты (120°); но вскорѣ такое сильное нагрѣваніе сдѣлалось безполезнымъ, потому что смѣсь могла оставаться жидкою до 60° вслѣдствіе образованія жидкаго 3-хъ хлористаго фосфора и хлористаго бензоила, которые растворяли еще не разложившуюся бензойную кислоту; наконецъ, все превратилось въ жидкость, не застывавшую при обыкновенной температурѣ отъ образовавшагося въ большемъ количествѣ хлористаго бензоила, однако я продолжалъ еще нагрѣвать, чтобы способствовать реакціи и отдѣленію хлорокиси фосфора (PCl_5O) и соляной кислоты. Наконецъ, когда хлоръ проходилъ почти безъ всякаго измѣненія, эта работа была прекращена; жидкость перевели въ другую реторту, чтобы отдѣлить ее отъ краснаго фосфора и окиси, которые неминуемо образуются при такихъ обстоятельствахъ, и перегнали сначала при 110°, чтобы отдѣлить всю хлорокись фосфора; когда жидкость перестала кипѣть при этой температурѣ и нѣсколько выше, перемѣнили пріемникъ и перегнали ее при температурѣ кипѣнія хлористаго бензоила (196°). Потомъ совершенно прозрачная жидкость была еще разъ подвержена дѣйствію хлора для превращенія послѣднихъ слѣдовъ фосфора, раствореннаго въ ней, въ хлористыя соединенія, которыя были отдѣлены перегонкой. Такимъ образомъ приготовленный и очищенный хлористый бензоилъ, нѣсколько капель котораго для пробы были разложены водой, не давалъ съ магnezіей и нашаты-

¹⁾ Ann. Ch. Ph. t. XXIII—1848, p. 327. Recherches relatives a l'action du perchlorure de phosphore sur les subst. organiques.

ремъ замѣтной реакціи на фосфоръ. Впрочемъ, въ другой разъ я употреблялъ для опыта хлористый бензоилъ, приготовленный прямо изъ масла горькихъ миндалей, но въ обоихъ случаяхъ явленія были одни и тѣ же.

Наконецъ, я пробовалъ еще новый способъ образованія хлористаго бензоила, о которомъ сообщу далѣе, въ особенной статьѣ.

Фосфористый водородъ я приготовлялъ обыкновеннымъ способомъ, нагревая фосфоръ съ вѣдкой известью¹⁾. Отдѣляющійся газъ проходилъ сначала черезъ крѣпкую соляную кислоту, которая отымала у него свойства самовозгараемости, разлагая жидкій фосфористый водородъ PH_2 , сообщающій ему это свойство, на твердое и газообразное соединенія ($5PH_2 = P_2H + 3PH_3$), какъ это извѣстно изъ наблюденій Тенара; потомъ газъ проходилъ для осушенія черезъ трубку съ жженой известью, гдѣ, кромѣ того, осѣдали пары фосфора въ видѣ желтоватаго налета, что показываетъ необыкновенную летучесть фосфора въ PH_3 газѣ или, лучше, сказать, растворимость, его паровъ въ немъ; послѣ всего этого, наконецъ, газъ проходитъ черезъ хлористый бензоилъ сначала при обыкновенной температурѣ, потомъ при легкомъ нагреваніи. Дѣйствіе немедленно оказалось, и начала отдѣляться соляная кислота. Въ этомъ я совершенно убѣдился, пропуская выходящій изъ хлористаго бензоила газъ черезъ растворъ азотнокислаго серебра, въ которомъ онъ производилъ свѣтло-сѣрый осадокъ—смѣсь хлористаго серебра съ возстановившимся и, вѣроятно, также фосфористымъ серебромъ; чѣмъ медленнѣе шелъ газъ и чѣмъ, стало быть, онъ болѣе подвергался дѣйствию хлористаго бензоила, тѣмъ осадокъ былъ свѣтлѣе, потому что большая часть фосфор. водорода поглощалась жидкостью, иногда даже получался совершенно бѣлый осадокъ одного хлористаго серебра. При этомъ я замѣтилъ, что, если жидкость была довольно сильно нагрѣта, то осадокъ получался очень тем-

¹⁾ Лучше всего для равномернаго отдѣленія газа дѣлать небольшіе шарики изъ свѣже-погашенной извести съ кускомъ фосфора внутри, какъ это описано въ руководствѣ Пелуза.

ный. Это, вѣроятно, отъ того, что газъ, проходя черезъ жидкость при такой температурѣ, нисколько въ ней не растворялся и потому дѣйствовалъ только на незначительную часть хлористаго бензоила; а при болѣе низкой температурѣ онъ распространялся болѣе или менѣе по всей жидкости, что видно было уже по пузырькамъ, которые изъ нея отдѣлялись при нагрѣваніи. Поэтому, чтобы не мѣшать этому поглощенію газа, послѣ первыхъ попытокъ я совсѣмъ не нагрѣвалъ или весьма слабо, тѣмъ болѣе, что разъ при неосторожномъ нагрѣваніи (вѣроятно, выше 100°) произошелъ взрывъ отъ прикосновенія газа съ воздухомъ, въ которомъ, какъ извѣстно, фосфористый водородъ загарается уже при 100° .

Я пропускалъ газъ по 4 или 5 часовъ въ продолженіе нѣсколькихъ дней: жидкость, сначала безцвѣтная, окрашивалась мало-по-малу и, наконецъ, приняла довольно густой оранжевый цвѣтъ, а горло реторты и пріемникъ покрылись налетомъ вещества того же цвѣта, образовавшагося тутъ, очевидно, отъ взаимнаго дѣйствія паровъ хлористаго бензоила и фосфористаго водорода.

Черезъ нѣсколько дней жидкость осадилъ изъ себя полупрозрачное аморфное вещество также оранжеваго цвѣта. Тогда пропусканіе газа было прекращено, и жидкость слита съ осадка, который былъ облитъ эфиромъ, извлекившимъ изъ него только избытокъ хлористаго бензоила, нисколько не растворивъ оранжеваго вещества. Поэтому, чтобы извлечь его отъ обработанной жидкости, я смѣшалъ ее съ большимъ количествомъ эфира, который и дѣйствительно обезцвѣтилъ ее, произведя желтый осадокъ, впрочемъ, весьма незначительный. Все оранжевое вещество было собрано и промыто до 4 разъ эфиромъ, пока онъ болѣе почти ничего не извлекалъ; потомъ я обработалъ его спиртомъ (85°), который раздѣлилъ мой продуктъ на 2 вещества: одно—бѣлое, растворимое въ немъ, другое—ярко-желтое нерастворимое.

Это обстоятельство усложнило и затруднило мои изслѣдованія, потому что, не смотря на продолжительное пропусканіе

фосф. водорода, все-таки его дѣйствіе такъ слабо ¹⁾, что только незначительная часть хлористаго бензоила превратилась въ упомянутые продукты, которыхъ я поэтому получилъ не болѣе 5 граммовъ. Такое малое количество, которое еще уменьшилось при раздѣленіи и очищеніи другъ отъ друга этихъ 2 веществъ, не позволило мнѣ сдѣлать полного анализа и всѣхъ изслѣдованій, которыхъ требуютъ неизвѣстныя еще соединенія, и потому, къ сожалѣнію, я не могу представить здѣсь полной химической исторіи этихъ соединеній; но я старался подвергнуть ихъ такого рода изслѣдованіямъ, которыя бы скорѣй всего могли опредѣлить ихъ химическій характеръ, объяснить реакцію и привести къ самому вѣроятному химическому составу неизвѣстныхъ веществъ.

Обращаюсь теперь къ ихъ описанію, начиная съ бѣлаго соединенія. Довольно легко растворимое въ крѣпкомъ и горячемъ спиртѣ, оно частью осаждается изъ него при охлажденіи въ видѣ бѣлаго аморфнаго порошка, вода совершенно выдѣляетъ его изъ этого раствора; разсмотрѣнное въ такомъ видѣ подъ микроскопомъ, оно не представляло никакихъ слѣдовъ кристаллизаціи; сухое и при обыкновенной температурѣ оно не имѣетъ запаха, но при нагрѣваніи издаетъ непріятный запахъ, нѣсколько напоминающій запахъ губоцвѣтнаго растенія *Phlomis tuberosa*. Около 100° оно уже плавится и застываетъ потомъ въ полупрозрачную массу. Само по себѣ не имѣетъ никакой реакціи, но оставленное сырое на воздухѣ издаетъ непріятный запахъ и получаетъ кислую реакцію. Въ избыткѣ щелочи оно растворимо, не показывая однако свойствъ настоящей кислоты, потому что осаждается изъ раствора отъ прибавленія нѣсколькихъ капель кислоты, гораздо прежде нейтрализаціи. Отъ солей серебра оно чернѣетъ, особенно при нагрѣваніи, что уже показываетъ присутствіе въ немъ фосфора.

Окисленное и растворенное азотной кислотой, бѣлое вещество даетъ съ солями магnezіи и амміака реакцію на фосфорную

¹⁾ Нужно еще замѣтить, что газъ этотъ всегда бываетъ разжиженъ водородомъ.

кислоту; соли серебра производятъ въ этомъ растворѣ желтый осадокъ, совершенно растворимый въ азотной кислотѣ, что показываетъ отсутствіе хлора въ бѣломъ соединеніи.

Какъ я уже замѣтилъ, недостаточное количество вещества не позволило мнѣ сдѣлать полного его анализа; но самая простота реакціи, которая, очевидно, не простиралась на углеродъ, а происходила только между хлоромъ органическаго соединенія и водородомъ газа, давала возможность выразить съ большою вѣроятностью химическій составъ и, слѣдов., реакцію его образованія, не опредѣляя всѣхъ его элементовъ, а только одинъ изъ нихъ, имѣющій болѣе рѣшительное вліяніе на этотъ составъ. Потому я опредѣлилъ количественно одинъ фосфоръ, какъ единственный элементъ, который въ этомъ случаѣ могъ дать болѣе или менѣе рѣшительное понятіе объ эквивалентѣ и формулѣ цѣлаго соединенія:

0,8^г.1948 вещества, высушеннаго при 60° въ струѣ сухого воздуха, были растворены въ азотной кислотѣ, жидкость осторожно выпарена въ платиновомъ тиглѣ и остатокъ прокаленъ въ присутствіи взвѣшеннаго количества магnezіи; прибавокъ вѣса показываетъ фосфорную кислоту:

тигель съ магnezіей	= 33,5821
тигель послѣ прокаливанія съ веществомъ.	= 33,6190
прибавокъ вѣса отъ фосфорной кислоты	= 0,0369,

который соотвѣтствуетъ 0,8^г.0164 фосфора во взятомъ количествѣ вещества; такое содержаніе, переведенное на 100, даетъ 8,4; слѣдовательно процентный составъ соединенія можно выразить такъ:

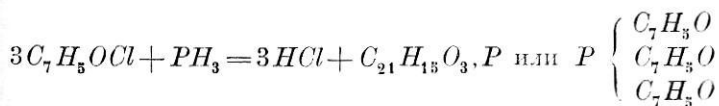
фосфора	8,4
остальныхъ элементовъ (C, H, O)	91,6
	100,0

По химическимъ свойствамъ дѣйствующихъ соединеній и, наконецъ, по тѣмъ явленіямъ, которыя сопровождали реакцію, нельзя сомнѣваться, что она происходила только между водородомъ

фосфористаго водорода и хлоромъ бензойнаго соединенія, не касаясь его углерода и кислорода; и потому намъ нужно только опредѣлить между сколькими эквивалентами обоихъ соединеній происходила реакція; содержаніе фосфора въ продуктѣ можетъ, кажется, совершенно это рѣшить; разберемъ разные случаи реакціи и сравнимъ ихъ съ результатомъ нашего анализа.

Если бы реакція происходила, какъ мы предполагали, начавши нашъ опытъ, между простыми эквивалентами соединеній по аналогіи съ образованіемъ бензамида, то въ такомъ случаѣ получался бы по реакціи:

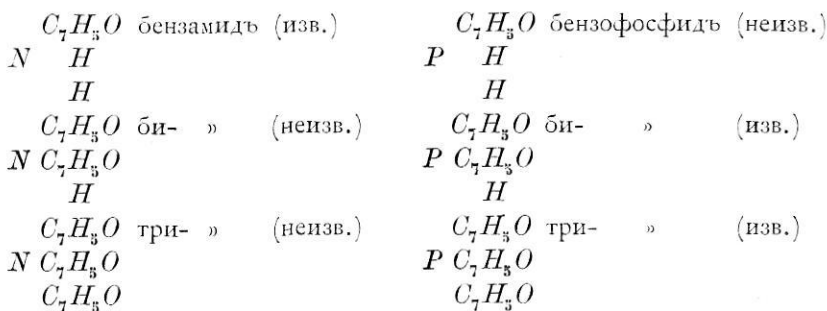
$C_7H_5OCl + PH_3 = HCl + C_7H_5O, PH_2$ бензофосфидъ, формула котораго требуетъ 20% фосфора, что несогласно съ нашимъ результатомъ, — слѣдовательно, происходила другая реакція. Въ нашихъ общихъ замѣчаніяхъ о явленіяхъ сочетанія мы показали, что PH_3 , какъ и амміакъ, имѣлъ 3 степени сочетанія, потому въ этомъ случаѣ онъ могъ вступить въ сочетаніе съ двумя и даже съ тремя экв. органическаго соединенія. Реакція съ двумя эквивалентами также несогласна съ нашимъ анализомъ. Съ тремя же эквивалентами получается соединеніе, совершенно соотвѣтствующее нашему опредѣленію фосфора, котораго эта формула требуетъ 9%, а мы получили 8,4;



разница въ полупроцентъ совершенно объяснима незначительной потерей при выпариваніи, поэтому мы считаемъ себя въ правѣ заключить, что полученное нами бѣлое соединеніе есть *трибензофосфидъ* (или, кратче, трибензифидъ).

Соотвѣтствующее ему соединеніе для амміака, хотя еще не получено, но, вѣроятно, можетъ образоваться при дѣйствіи избытка хлористаго бензоила на бензамидъ, и открытые Гофманомъ 3-хъ спиртные амміаки даютъ намъ нѣкоторое право это предполагать. Поэтому теперь можно представить рядъ извѣстныхъ и возмож-

ныхъ сочетаній амміака и фосфорнаго водорода съ бензойной кислотою или хлор. бензоиломъ слѣдующимъ образомъ:



Теперь, если мы обратимся къ химическимъ условіямъ образованія нашего соединенія, то еще болѣе убѣдимся въ вѣроятности такой реакціи.

Прежде всего замѣтимъ, что PH_3 гораздо легче отдастъ свой водородъ, нежели амміакъ: около 150° онъ уже разлагается на водородъ, твердый фосфористый водородъ и даже фосфоръ, тогда какъ амміакъ выдерживаетъ красно-калильный жаръ безъ всякаго измѣненія; онъ легко возстановляетъ многія металлическія соли, теряя свой водородъ въ видѣ воды; сѣра также при нагрѣваніи отнимаетъ у него этотъ элементъ и т. д. Ничего подобнаго амміакъ не представляетъ. Поэтому весьма естественно, что PH_3 , встрѣчая избытокъ хлористаго бензоила, который, какъ мы замѣтили, довольно легко теряетъ свой хлоръ въ видѣ соляной кислоты, даетъ третью степень сочетанія. Впрочемъ, очень можетъ быть и даже довольно вѣроятно, что не прямо образовался трибензофосфидъ, а что ему предшествовали первыя двѣ степени сочетанія; но, встрѣчая потомъ избытокъ хлористаго бензоила, онъ тотчасъ или мало-по-малу перешли въ высшую, предѣльную степень. Любопытно было бы получить эти два соединенія. Для этого, разумѣется, нужно измѣнить условія: наприм., дѣйствовать PH_3 -мъ на эфирный растворъ хлористаго бензоила; эти соединенія, вѣроятно, нерастворимыя въ немъ, осаждались бы и не подвергались такимъ образомъ дальнѣйшему дѣйствию хлористаго бензоила.

Все это, кажется, достаточно объясняетъ образованіе полученнаго нами бѣлаго вещества и подтверждаетъ предложенную для него формулу $C_{21}H_{15}O_5P$.

Способъ, который мы избрали для опредѣленія фосфора въ этомъ соединеніи, показался намъ самымъ удобнымъ въ этомъ случаѣ; простота его и скорость исполненія устраняли потери, неизбѣжныя при длинной и сложной манипуляціи: вотъ почему мы не употребили способа Бертве посредствомъ взвѣшеннаго количества чистаго желѣза, также отвергли соль магнестіи, которая еще, какъ теперь извѣстно, нѣсколько растворима въ водѣ.

Наконецъ, мы предпочли магнестію окиси свинца, которую иногда употребляютъ въ подобныхъ случаяхъ, во-первыхъ, потому, что это при прокаливаніи на воздухѣ можетъ поглотить кислородъ, а во-вторыхъ,—для того, чтобы можно было прокалывать въ платиновомъ тиглѣ.

Чтобы убѣдиться въ достовѣрности употребленнаго мною способа, я сдѣлалъ предварительный опытъ со взвѣшеннымъ количествомъ фосфора: потеря была самая незначительная—менѣе полупроцента—и произошла только отъ того, что при окисленіи фосфора азотной кислотой небольшое количество паровъ его было увлечено изъ колбы.

Другое соединеніе, оставшееся послѣ обработки осадка спиртомъ, представляется въ видѣ аморфнаго оранжеваго порошка, нерастворимаго, повидимому, ни въ какихъ жидкостяхъ, развѣ только въ хлористомъ бензолѣ, изъ котораго оно осѣло; по крайней мѣрѣ, ни эфиръ, ни бензолъ и другіе углеводороды, ни углесѣра его не трогаютъ.

Оно издаетъ очень сильный и пронизательный запахъ, особенно при нагреваніи, нѣсколько напоминающій бѣлое соединеніе, но несравненно его острѣе и болѣе похожій на запахъ хрѣна или рѣдьки. При нагреваніи со щелочами этотъ запахъ усиливается, и къ нему присоединяется еще запахъ фосфористаго водорода, и самое вещество бурѣетъ, не растворяясь; кислоты возстановляютъ его прежній цвѣтъ. Дымящаяся азотная кислота

окисляеть его со взрывомъ, а обыкновенная превращаетъ его въ смолистое вещество пріятнаго миндальнаго запаха. Опредѣленіе въ немъ фосфора привело къ слѣдующимъ результатамъ:

0,428 вещества, окисленные и прокаленные съ магнезіей (0,264), прибавили къ ея вѣсу 0,3864, что соотвѣтствуетъ 0,1717 фосфора; переведенное на сто это дастъ слѣдующій составъ желтаго вещества:

40	фосфора
60	остальныхъ элементовъ (C, H, O)
100	

Такое содержаніе фосфора всего вѣроятнѣе можно объяснить слѣдующей реакціей:



продуктъ которой есть *бифосфобензидъ*, требующій 38% фосфора; лишніе 2% могли произойти отъ примѣси незначительнаго количества какого-нибудь фосфористаго соединенія, какъ напримѣръ, окиси фосфора или твердаго фосфористаго водорода, образовавшихся во время реакціи окисленіемъ небольшого количества фосфористаго газа; и, такъ какъ полученное мною желтое соединеніе, какъ я уже говорилъ, ни въ чемъ не растворяется, то я не могъ его очистить совершенно отъ упомянутыхъ примѣсей такого же свойства.

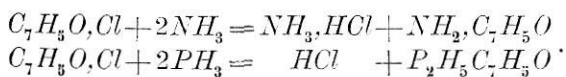
Образованіе бифосфобензида $\text{P}_2\text{H}_5, \text{C}_7\text{H}_5\text{O}$ при бывшихъ обстоятельствахъ, кажется намъ довольно вѣроятнымъ и имѣеть аналогію со многими химическими явленіями: замѣтимъ, что при взаимномъ дѣйствіи двухъ тѣлъ весьма часто одновременно образуются низшія и высшія соединенія относительно одного изъ нихъ; я уже не говорю о разныхъ степеняхъ окисленія, кислыхъ и основныхъ соляхъ и т. п., но даже самый амміакъ даетъ подобныя явленія: всѣмъ извѣстны разнообразныя соединенія, которыя получилъ Лоранъ дѣйствіемъ амміака на изатинъ; хотя образованіе ихъ выражается одной общей реакціей сочетанія амміака съ изатиномъ при выдѣленіи воды, но они отличаются между

собою относительнымъ числомъ эквивалентовъ обоихъ тѣлъ, вошедшихъ въ сочетаніе. Но ближайшая аналогія бифосфобензида — это съ биаммоніакальными соединеніями или съ биамидами и би-аммоніями, установленными недавно Лораномъ въ его общей теоріи аммоніакальныхъ соединеній¹⁾, которую потомъ оправдалъ на опытѣ Жераръ для нѣкоторыхъ платиновыхъ соединеній²⁾; такъ напримѣръ, соль Рейзе, $PtCl, 2NH_3$ Жераръ представляетъ ClH, N_2H_5Pt (chlorhydrate de diplatosammine), заключающее платинистый двуамміакъ (diamine N_2H_6 Лорана), которому, по его мнѣнію, соответствуетъ diphosphammine P_2H_6 .

Кромѣ всѣхъ этихъ аналогій, въ пользу предложенной нами формулы для оранжеваго соединенія говоритъ болѣе всего простота самой реакціи, ее объясняющей и совершенно соответствующей дѣйствительнымъ наблюдаемымъ явленіямъ.

Итакъ, изслѣдованія наши о дѣйствіи фосфористаго водорода на хлористый бензоилъ позволяютъ, я думаю, заключить, что RH_3 такъ же, какъ и амміакъ, входитъ въ этомъ случаѣ въ сочетаніе, отдѣляя свободную соляную кислоту, которая въ случаѣ амміака оставалась съ нимъ въ соединеніи въ видѣ нашатыря; но, тогда какъ амміакъ даетъ только одно соединеніе и, именно, первую степень сочетанія—бензамидъ, фосфористый водородъ образуетъ въ этомъ случаѣ, по крайней мѣрѣ, 2 соединенія: одну высшую степень сочетанія—трибензофосфидъ, а другую низшую степень, которую можно назвать первою степенью сочетанія типа бифосфина PH_6 ; а самое соединеніе бифосфобензидъ.

Замѣтимъ, впрочемъ, что симметрія реакціи образованія этого тѣла еще ближе подходитъ къ реакціи бензамида, нежели трибензофосфида, а именно:



¹⁾ Comptes rendus des travaux de chimie. 1850, p. 201. A. Lorent. Sur es combinaisons ammoniacales.

²⁾ Ib. 273. Ch. Gerhardt. Recherches sur les combinaisons ammoniacales du platine.

Слѣдовательно, обѣ реакціи происходятъ между такими же эквивалентными пропорціями дѣйствующихъ соединений; но, такъ какъ PH_3 не можетъ соединиться съ ClH , то оба экв. PH_3 входятъ въ сочетаніе съ бензойной группой. Такимъ образомъ, можетъ быть, лучше всего объясняется образованіе бифосфобензида въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ не образуется соотвѣтствующаго ему соединенія амміака. Съ другой стороны, то обстоятельство, что соляной кислоты не отдѣляется при дѣйствіи амміака, объясняетъ, можетъ быть, почему не образуется трибензамида, потому что тогда долженъ бы быть избытокъ амміака, чтобы соединиться съ соляной кислотой, а въ такомъ случаѣ нѣтъ причины, чтобы амидъ перешелъ въ высшую степень сочетанія, когда могутъ образоваться еще низшія; тогда какъ PH_3 , теряя легче свой водородъ и не имѣя сродства къ соляной кислотѣ, легко отдѣляетъ ее. Можетъ быть, дѣйствуя PH_3 на іодистый бензоилъ, получится бензофосфидъ, потому что реакція при этомъ должна быть совершенно такая, какъ при образованіи бензамида.

Желая испытать аналогію PH_3 съ амміакомъ въ другихъ обстоятельствахъ, я пробовалъ получить его соединеніе съ альдегидомъ, подобное альдегидъ-аммоніаку, но безъ всякаго успѣха; я пробовалъ также его дѣйствіе на іодистый этилъ, въ надеждѣ получить соединеніе, соотвѣтствующее этиламину, но, прочитавъ въ одной изъ послѣднихъ статей Гофмана, о которыхъ мы уже упоминали, намекъ на эту реакцію и, полагая, что этотъ ученый самъ намѣренъ привести ее въ исполненіе, я не продолжалъ своихъ опытовъ, хотя они были начаты гораздо прежде появленія этой статьи; кажется, впрочемъ, Гофманъ по сію пору еще ничего объ этомъ не публиковалъ. При своемъ опытѣ я однако не замѣтилъ реакціи, которая, если происходила, была, вѣроятно, чрезвычайно слабая.

Далѣе я покуда еще не продолжалъ своихъ изслѣдованій о дѣйствіи PH_3 , потому что, изучая вообще явленія сочетанія, я началъ и другія работы въ этомъ направленіи, изъ которыхъ нѣкоторыя уже привели меня къ положительнымъ результатамъ,

хотя еще не разъясненнымъ анализомъ, но о которыхъ я позволю себѣ сказать въ концѣ нѣсколько словъ.

Въ скоромъ времени, однако, я постараюсь болѣе разъяснить описанную мною реакцію фосфористаго водорода. Теперь же я обращаюсь къ упомянутымъ изслѣдованіямъ.

О новомъ случаѣ образованія хлористаго бензоила.

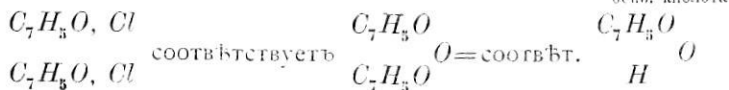
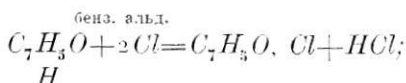
Нѣкоторые химики, какъ напр., Жераръ ¹⁾, относятъ образованіе хлористаго бензоила изъ масла горькихъ миндалей къ явленіямъ металептическаго замѣщенія, и въ самомъ дѣлѣ, симметрія реакціи, которой, какъ мы уже замѣтили въ общей части, Жераръ придаетъ слишкомъ большое значеніе, согласуется съ этимъ мнѣніемъ, но всѣ химическія свойства этого соединенія и новый способъ его образованія, открытый Кагуромъ, совершенно противорѣчатъ такому предположенію знаменитаго французскаго ученаго: они показываютъ, что хлоръ не имѣетъ въ немъ металептическаго значенія, а скорѣе галондное, и замѣщаетъ $\frac{1}{2}$ объема кислорода, а не 2 объема водорода. Въ самомъ дѣлѣ, онъ участвуетъ въ сочетаніяхъ, выдѣляясь при этомъ въ видѣ соляной кислоты, что никогда не бываетъ, какъ мы уже показали съ металептическимъ хлоромъ, который переходитъ въ сочетанное соединеніе въ органической группѣ; при томъ извѣстно, что въ бензойномъ альдегидѣ можно произвести азотное (слѣд., металептическое) замѣщеніе, и этотъ азотный альдегидъ при окисленіи даетъ нитробензойную кислоту, можетъ также дать гидрамидъ и т. п., однимъ словомъ,—всѣ соединенія, какъ и первоначальный его типъ. Если бы хлористый бензоилъ былъ бы продуктъ металептическаго замѣщенія, то онъ точно такъ же далъ бы хлорбензойную кислоту и при сочетаніи съ амміакомъ гидрамидъ, а не бензамидъ. Мы все это объясняемъ тѣмъ, что бензойный альдегидъ, заключая одинъ

¹⁾ Онъ описываетъ оба эти тѣла въ одномъ родѣ (genre); масло горьк. минд. подъ именемъ benzoïlcl, это—benzoïlcl chloré.

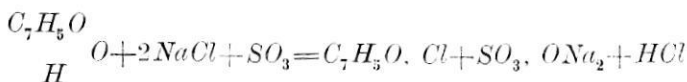
экв. водорода сочетанія (или металлич.) теряетъ именно его при дѣйствіи на него хлоромъ, а остатокъ соединяется съ хлоромъ, который тутъ представляетъ $\frac{1}{2}$ объема кислорода. Удвоивши эквивалентъ хлор. бензоила и замѣстивъ хлоръ кислородомъ, получится

бензойный ангидридъ $\frac{C_7H_5O}{C_7H_5O}O$, соотвѣтствующій $2C_7H_5O, Cl$, ко-

торый есть, слѣдовательно, хлористый ангидридъ бензойной кислоты, что и оправдывается тѣмъ, что, вступая въ двойное разложеніе съ водой, онъ переходитъ въ бензойную кислоту; къ бензойному ангидриду онъ относится какъ соляная кислота (одноводородная) къ водѣ (соединенію двухводородному). Реакцію образованія хлористаго бензоила и его аналогію можно выразить слѣдующимъ образомъ:



Образованіе хлористаго бензоила при дѣйствіи пятихлористаго фосфора на бензойную кислоту подтверждаетъ эти аналогіи. Основываясь на этомъ, я придумаю новую реакцію образованія хлористаго бензоила, состоящую въ томъ, чтобы дѣйствовать на бензойную кислоту галоидной солью въ присутствіи безводной кислоты:

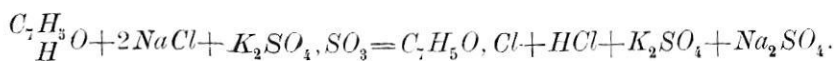


$2NaCl$ вступаютъ въ двойное разложеніе съ бензойной кислотой (типъ воды $\frac{Bz}{H}O$) и переводятъ ее въ HCl и C_7H_5O, Cl , также

типа соляной кислоты, а образовавшаяся Na_2O соединяется съ SO_3 .

Чтобы исполнить эту реакцію, я смѣшала бензойную кислоту съ поваренной солью и безводнымъ кислымъ сѣрнокислымъ кали $SO_4K_2 + SO_3$ въ пропорціи показанной реакціи и смѣсь нагрѣвала въ ретортѣ до $180^\circ - 200^\circ$.

Предвидѣнная мною реакція дѣйствительно произошла: стала выдѣляться соляная кислота и смѣсь сдѣлалась мокрою отъ образовавшагося хлористаго бензоила; но, поглощенный большимъ количествомъ твердыхъ веществъ, онъ почти совсѣмъ не перегонялся, и я долженъ былъ, разбивши реторту, извлечь изъ твердой массы, издававшей острый и характеристическій запахъ хлористаго бензоила, это соединеніе эфиромъ, который, выпаренный, оставилъ небольшое количество смѣси бензойной кислоты и хлористаго бензола со всѣми его признаками. Реакція почти не требуетъ объясненія.



Какъ видно, эта реакція имѣетъ только теоретическій интересъ, но неудобна на практикѣ для приготовленія хлоробензойнаго ангидрида; но, впрочемъ, она можетъ быть удобна для приготовленія подобныхъ соединений болѣе летучихъ кислотъ, какъ напр., уксусной; извѣстно, что ея хлорангидридъ C_2H_3O, Cl недавно получилъ Жераръ дѣйствіемъ трехъ-хлористаго фосфора на кристаллическую кислоту.

Теперь, въ заключеніе этого разсужденія, позволю себѣ сказать нѣсколько словъ о начатыхъ мною работахъ, относящихся также къ явленіямъ сочетанія.

Наблюденія надъ сухой перегонкой альдегидъ-аммоніака.

Сочетаніе амміака со спиртомъ (1-нимъ экв.) есть алкалоидъ, этиламинъ $NH_2C_2H_5$, съ уксусной кислотою—нейтральный ацетамидъ $NH_2C_2H_3O$. Любопытно было бы получить сочетаніе его съ альдегидомъ, какъ съ среднимъ членомъ между тѣми двумя соединеніями, слѣдующей реакціей $C_2H_4O + NH_3 - H_2O = NO_2, C_2O_3 -$
альдегидъ аммоніакъ.

альдегидаминъ, не содержащій въ себѣ кислорода и отличающійся отъ этиламина только H_2 ; потому можно надѣяться, что онъ также былъ бы летучій алкалоидъ. Имѣя это въ виду, я попробовалъ перегонять альдегидъ-аммоніакъ въ присутствіи безводной фосфорной кислоты, а въ другой разъ съ хлористымъ цинкомъ; извѣстно, что при такихъ обстоятельствахъ аммоніакальныя соли даютъ амиды и нитрилы, теряя элементы воды.

Сначала при слабомъ нагреваніи происходитъ, на счетъ находящейся въ смѣси воды, двойное разложеніе: отдѣляется альдегидъ и образуется аммоніакальная соль, также перегоняется нѣсколько альдегидъ-аммоніака; но при дальнѣйшемъ нагреваніи, которое поэтому нужно вести быстро, начинается очень сложное разложеніе: масса бурѣетъ, отдѣляется углекислый амміакъ и даже вода и, наконецъ, перегоняется маслообразное вещество, сначала безцвѣтное, но потомъ все болѣе и болѣе темное; въ ретортѣ остается бурое полуобугленное вещество, занимающее, по крайней мѣрѣ, вдвое большій объемъ, нежели первоначальная смѣсь. Въ приѣмникъ собирается аммоніакальная жидкость съ бурымъ маслообразнымъ слоемъ на поверхности. Отъ прибавленія кислоты

къ продукту перегонки сначала съ шипѣніемъ отдѣлилась углекислота, а потомъ совершенно исчезла маслообразная жидкость; щелочи снова выдѣляли ее изъ прозрачнаго раствора. Изъ этого я заключилъ, что маслообразное вещество имѣетъ свойства алкалоида. Но сложность реакцій во время сухой перегонки альдегида-аммоніака и весьма трудная летучесть этого тѣла показывали въ то же время, что оно не было ожидаемымъ альдегидаминомъ, а содержало, по крайней мѣрѣ, вдвое больше его углерода; однако, тѣмъ не менѣе я обратилъ на него все свое вниманіе, стараясь по возможности замѣтить его свойства, насколько позволяло мнѣ небольшое количество полученнаго мною продукта.

Это маслообразное вещество имѣетъ чрезвычайно пронизательный запахъ жженныхъ перьевъ, который на долго пристаегъ къ рукамъ и платю.

Я отдѣлилъ его эфиромъ отъ аммоніакальной жидкости и, выпаривъ, насытилъ осторожно сѣрной кислотой оставшееся маслообразное вещество, потомъ обильно его спиртомъ, чтобы отдѣлить отъ аммоніакальной соли, вѣроятно, растворимую соль алкалоида; и, дѣйствительно, профильтрованный горячій растворъ, который оставилъ много не растворенной аммоніакальной соли, при сильномъ охлажденіи осадилъ изъ себя блестящія кристаллическія пластинки; на воздухѣ онѣ чрезвычайно легко бурлили и расплывались; ни онѣ, ни жидкость не имѣли уже больше запаха, но щелочи опять производили его въ ихъ растворѣ, который при этомъ дѣлался мутнымъ. При легкомъ нагреваніи эти кристаллики снова исчезали, но при охлажденіи опять появлялись; но, оставивъ ихъ въ спиртовой жидкости, они черезъ нѣсколько дней совсѣмъ исчезли, такъ что никакое охлажденіе не вызывало болѣе ихъ выдѣленія. Я замѣтилъ, что черезъ нѣсколько дней щелочи производили въ растворѣ этого алкалоида твердый бурый осадокъ; можетъ быть,—это уже измѣненный алкалоидъ; а, можетъ быть, подобно и многимъ другимъ жидкимъ алкалоидамъ, какъ напр., анилину, онъ въ первый моментъ выдѣляется въ твердомъ видѣ.

Такая измѣняемость этого алкалоида не позволила мнѣ получить его въ чистомъ и кристаллическомъ состояніи (изъ небольшого притомъ количества), чтобъ подвергнуть его анализу и потому я про него ничего болѣе не знаю въ настоящее время, но вскорѣ надѣюсь пріобрѣсти и сообщить болѣе точныя свѣдѣнія объ этомъ предметѣ.

ПОЛОЖЕНІЯ.

- I. Химическое значеніе, *valeur chimique*, элементовъ зависитъ отъ всѣхъ явленій (какъ физическихъ, такъ и химическихъ), связывающихъ эти элементы съ цѣлымъ соединеніемъ, и можетъ быть выражено функцией тѣхъ измѣненій, которыя сопровождаютъ извѣстное превращеніе матеріи.
- II. Полезно было бы, для дальнѣйшаго развитія науки, выражать химическими формулами эти значенія, какъ это предлагалъ Персоцъ ¹⁾, — разумѣется, не соединяя съ ними понятія французскаго ученаго о молекулярномъ расположеніи.
- III. Явленія сочетанія, опредѣляясь, какъ и всѣ химическія явленія, значеніемъ участвующихъ элементовъ, обусловливаются именно металлическимъ и галогиднымъ или амфиднымъ значеніемъ ихъ.
- IV. Разсматривая съ этой же точки зрѣнія образованіе азотныхъ тѣлъ (*corps nitrés*), его слѣдуетъ отнести къ явленіямъ металлическаго замѣщенія, а не къ сочетаніямъ.
- V. Возможность сочетанія фосфористаго водорода подобно амміаку подтверждаетъ то мнѣніе, что фосфоръ находится въ ѳлковинныхъ веществахъ въ такомъ же видѣ (т. е. имѣетъ то же химическое значеніе), какъ азотъ, неопредѣленную (хотя, разумѣется, эквивалентную) часть котораго онъ замѣщаетъ въ нихъ; слѣдовательно, въ такомъ видѣ, какъ въ водородномъ соединеніи.

¹⁾ Persoz. Introduction à la chimie moléculaire. 1839.