

А. М. Беркенгеймъ.

ОСНОВЫ
ЭЛЕКТРОННОЙ ХИМИИ
ОРГАНИЧЕСКИХЪ СОЕДИНЕНІЙ.

Курсъ лекцій, читанныхъ слушатель-
ницамъ Московскихъ Высшихъ Жен-
скихъ курсовъ въ 1916 г.



Типографія Т-ва И. Д. Сытина. Пятницкая ул., с. д.
МОСКВА. - 1917.

ОГЛАВЛЕНИЕ.

	<i>Стр.</i>
Глава I. О валентности углеродного атома.	1
„ II. Типы химических реакций и реакции обменного разложения.	12
„ III. Реакции окисления и восстановления	26
„ IV. Реакции присоединения к предельным соединениям	47
„ V. Реакции присоединения к непредельным соединениям	58
„ VI. Реакции отщепления или разложения	73
„ VII. Изомеризация органических соединений	87
„ VIII. Реакции присоединения к сопряженным связям	99
„ IX. Полимеризация и деполимеризация органических соединений.	113
„ X. Теория образования молекулярных и комплексных соединений	138
„ XI. Органические комплексные соединения	156
„ XII. Электроанализ и электросинтез органических соединений.	170

ГЛАВА I.

О валентности углеродного атома.

По существу строеніи своего атомной системы атомъ углерода ничѣмъ не отличается отъ атомовъ другихъ элементовъ, и поэтому изученіе органическихъ соединеній мы можемъ вести на томъ же базисѣ, на какомъ строится изученіе соединеній минеральныхъ. Современное же изученіе этихъ послѣднихъ прежде всего должно основываться на томъ положеніи, что однимъ указаніемъ имѣющихся въ молекулѣ какаго-либо тѣла элементарныхъ атомовъ и опредѣленіемъ соотношенія ихъ между собой, даже въ томъ случаѣ, если будетъ указано пространственное расположеніе этихъ элементарныхъ атомовъ, не можетъ ограничиваться установленіе строенія даннаго тѣла. На основаніи цѣлаго ряда данныхъ, изученныхъ, главнымъ образомъ, втеченіе послѣдняго десятилѣтія, каковы явленія прохожденія электроновъ черезъ газы и металлы, явленія радіоактивныхъ, связь между оптическими и электромагнитными явленіями (дисперзія, спектральный анализъ, фотоэлектрической эффектъ, явленіе Зеемана и т. п.), мы должны прійти къ заключенію, что электронейтральный атомъ всякаго элемента слѣдуетъ себѣ представить построеннымъ изъ двухъ частей, изъ коихъ одна заряжена положительнымъ электрическимъ зарядомъ, а другая—отрицательнымъ. Отрицательно заряженныя части всевозможныхъ атомовъ состоятъ изъ отрицательныхъ частичекъ, которыя и по величинѣ своего заряда и по величинѣ своей массы (\approx около $1/1700$

Сущность электронной теоріи строенія химическихъ соединеній.

массы атома водорода) равны въ атомахъ рѣшительно всѣхъ элементовъ и въ то же время равны единицамъ или атомамъ отрицательнаго электричества или *электронамъ*; что же касается положительныхъ частей разныхъ атомовъ, то по современному состоянію нашихъ знаній мы ихъ дробить не умѣемъ, и онѣ являются по своей массѣ различными для атомовъ разныхъ элементовъ, но одинаковыми для разныхъ атомовъ одного и того же элемента.

При соприкосновеніи разныхъ атомовъ между собой нѣкоторые изъ электроновъ, входящихъ въ составъ атомныхъ системъ однихъ атомовъ перетягиваются къ атомнымъ системамъ другихъ атомовъ; образующееся вокругъ каждаго изъ такихъ электроновъ электрическое поле, одновременно охватывая опредѣленные части объемовъ пары соприкасающихся атомовъ, соединяетъ ихъ между собой. При электролитической диссоціаціи образующейся такимъ образомъ молекулы электроны могутъ въ мѣстахъ разрыва окончательно покинуть тотъ атомъ, которому они первоначально принадлежали и полностью перетянуться къ новому атому. Количество такихъ *валентныхъ* электроновъ, какъ они названы *Штаркомъ*, которые атомъ въ концѣ-концовъ можетъ потерять, никогда не превышаетъ восьми. Количества эти предопредѣляютъ собой и количество зарядовъ или *положительную валентность* положительнаго остатка или *іона*, образующагося послѣ потери атомомъ валентныхъ электроновъ. Ограничено съ другой стороны также и количество электроновъ, которое всякій элементарный атомъ въ состояніи перетянуть къ себѣ изъ атомныхъ системъ другихъ менѣе, чѣмъ онъ, устойчивыхъ элементарныхъ атомовъ, и это послѣднее количество предопредѣляетъ собой величину *отрицательной валентности* атома или отрицательнаго *іона*, образуемаго атомомъ при диссоціаціи молекулы, въ которую онъ входитъ, причемъ пока ни въ одномъ случаѣ не констатирована отрицательная валентность атома или іона, превышающая—четыре.

И вотъ при изученіи всякаго химическаго соединенія и опредѣленіи строенія его молекулы необходимо считаться не только съ пространственнымъ расположеніемъ и взаимнымъ соотношеніемъ между собою атомовъ, входящихъ въ составъ молекулы, но также и съ характеромъ или знаками зарядовъ и числомъ ихъ въ каждомъ атомѣ, входящемъ въ составъ молекулы. Изученіе характера и числа зарядовъ на каждомъ отдѣльномъ атомѣ въ то же время даетъ возможность предсказывать свойства всей молекулы, которую эти атомы составляютъ, даетъ возможность предугадать

и тѣ измѣненія, которымъ молекула должна подвергнуться при воздѣйствіи на нее данныхъ реагентовъ. Установленіе зарядовъ отдѣльныхъ атомовъ и изученіе свойствъ молекулы въ зависимости отъ этихъ зарядовъ и является задачей *электронной теоріи строения* химическихъ соединений.

Подобно атомамъ всѣхъ элементовъ, атомъ углерода содержитъ электроны, изъ коихъ нѣкоторое количество упомянутыхъ выше *валентныхъ* электроновъ онъ можетъ при извѣстныхъ условіяхъ уступать атомамъ другихъ болѣе устойчивыхъ элементовъ, т.-е. такихъ, которые въ системѣ элементовъ стоятъ правѣе его. Такимъ образомъ, напримѣръ, въ CO_2 атомъ С, уступая 4 валентныхъ своихъ электрона двѣмъ атомамъ кислорода, является положительнымъ іономъ C^{++++} . Но одновременно съ этимъ атомъ углерода можетъ при извѣстныхъ условіяхъ снять валентные электроны съ атомовъ другихъ элементовъ, и, именно, элементовъ, прежде всего стоящихъ въ системѣ элементовъ лѣвѣе его или же, если въ томъ же четвертомъ ряду или правѣе его, то обязательно ниже: напримѣръ, въ метанѣ CH_4 , въ карбидѣ алюминія Al_4C_3 или силиціумъ-карбидѣ SiC углеродъ является четырехвалентнымъ отрицательнымъ іономъ C^{----} , забирая валентные электроны съ атомовъ Н, Al или Si. Такъ какъ углеродъ стоитъ въ четвертой группѣ системы, то какъ уступить атомамъ другихъ болѣе прочныхъ элементовъ, такъ и забрать съ чужихъ менѣе, чѣмъ онъ, прочныхъ—атомъ углерода можетъ по *четыре* электрона. Иначе говоря, атомъ углерода можетъ сдѣлаться какъ *четыревалентнымъ* положительнымъ, такъ и *четыревалентнымъ* отрицательнымъ іономъ. Уже на основаніи средняго положенія углерода въ первомъ горизонтальномъ ряду системы нетрудно вывести заключеніе, что атомъ углерода почти съ одинаковой легкостью долженъ дѣлать и то и другое, т.-е. какъ терять четыре своихъ валентныхъ электрона, такъ и забирать четыре чужихъ. И эта способность терять свои 4 валентныхъ электрона или отрывать чужіе, выражающаяся у атома углерода почти въ одинаковой степени, съ нѣкоторымъ, правда, небольшимъ преобладаніемъ способности отрывать чужіе электроны,—дѣлаетъ атомы углерода способными соединяться почти со всѣми другими элементами, т.-е. ведетъ къ громадному разнообразію общаго числа химическихъ соединений, образуемыхъ углеродомъ.

Положительная и отрицательная валентность углерода.

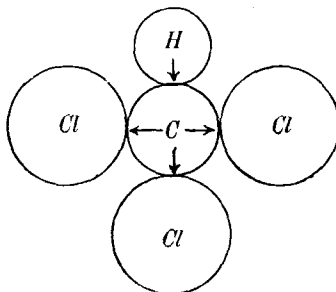
Въ этой же почти одинаковой способности атома С сдавать свои 4 электрона или отрывать чужіе четыре же электрона нужно, между прочимъ, видѣть главную причину, почему такъ ярко выражена въ атомѣ углерода способность связываться съ другими такими же атомами съ образованіемъ цѣлой цѣпи связанныхъ между собой углеродовъ. Эта способность выражена въ углеродѣ сильнѣе, чѣмъ въ какомъ бы то ни было другомъ элементѣ, и это является главной причиной возможности образованія того колоссальнаго количества соединений, что способны образоваться изъ углерода. Но отнюдь не слѣдуетъ думать, что этой способности вовсе не существуетъ у другихъ элементовъ: мы ее видимъ у сѣры, азота и другихъ элементовъ. Однако, она выражена въ этихъ послѣднихъ значительно слабѣе и кромѣ того, по мнѣнію Аббега ¹⁾, сколько бы, напримѣръ, атомовъ сѣры ни были связаны между собой въ цѣпь, такая цѣпь всегда останется только двухвалентной, между тѣмъ какъ валентность углеродистыхъ цѣпей съ увеличеніемъ ихъ длины растетъ все болѣе и болѣе. Это, впрочемъ, вѣрно отнюдь не всегда и, напримѣръ, въ сѣрватисто-кисломъ натрія мы видимъ два атома сѣры, изъ которыхъ одинъ электроположительный съ шестью зарядами и одинъ отрицательный съ двумя зарядами, и цѣпь изъ двухъ іоновъ сѣры тутъ отнюдь не двухвалентна.

Но въ атомѣ углерода мы должны, даѣе, отмѣтить еще одну особенность, которую мы уже очень рѣдко можемъ встрѣтить въ атомахъ всѣхъ другихъ элементовъ, именно, способность его въ одно и то же время сдавать одинъ, два или три своихъ электрона чужимъ атомамъ и соответвенно принимать три, два или одинъ электронъ съ чужихъ, но уже, конечно, другихъ атомовъ. Нетрудно понять, что и въ этомъ сказывается та особенность природы углероднаго атома, о которой уже была рѣчь выше,— его почти одинаковая склонность отнимать чужіе и сдавать свои электроны. Мы это встрѣчаемъ крайне рѣдко у другихъ элементовъ, такъ какъ въ этихъ послѣднихъ болѣе или менѣе ярко выражены ихъ тотъ или другой характеръ, и, слѣдовательно, въ зависимости отъ того, съ атомомъ какого элемента имѣетъ дѣло атомъ даннаго элемента, послѣдній опредѣленно является или положительнымъ, или отрицательнымъ іономъ. Однако же, такіе

¹⁾ Abegg, Die Elem. der vierten Gruppe, 32.

случаи мы изрѣдка все-таки встрѣчаемъ и въ минеральныхъ соединеніяхъ, напримѣръ, въ гидроксиламинѣ $H_2N''(OH)'$, въ фосфористыхъ кислотахъ $H'Ph''(OH)'_2$ или $H'_2Ph''(OH)'$ атомы азота или фосфора получаютъ электроны съ водородовъ и въ то же время сдаютъ электроны кислородамъ гидроксильныхъ группъ.

Въ соединеніяхъ углерода мы постоянно имѣемъ дѣло съ такими разноименными зарядами на одномъ и томъ же атомѣ. Такимъ образомъ, напримѣръ, въ хлористомъ этилѣ CH_3Cl углеродный атомъ одновременно является отрицательнымъ по отношенію къ тремъ водородамъ, съ которыхъ онъ снимаетъ по одному электрону съ каждаго, и въ то же время самъ сдаетъ одинъ электронъ хлору. Нѣтъ надобности представлять себѣ дѣло при этомъ такимъ образомъ, что электроны сразу переходятъ съ одного атома на другой. Мы уже знаемъ, что электроны съ своего нормального положенія въ электронейтральномъ атомѣ только оттягиваются къ точкѣ соприкосновенія его съ другимъ реагирующимъ съ нимъ атомомъ такимъ образомъ, что электрическое поле электрона теперь заходитъ въ этотъ чужой атомъ, не оставляя, однако, въ то же время и своего коренного атома. *Ж. Ж. Томсонъ* предлагаетъ подобные переходы электроновъ съ одного атома на другой обозначать стрѣлками, указывающими на соответствующее направленіе переходящаго электрона; слѣдовательно, напримѣръ, молекулу хлороформа можно представить себѣ такимъ образомъ:



Черт. 1.

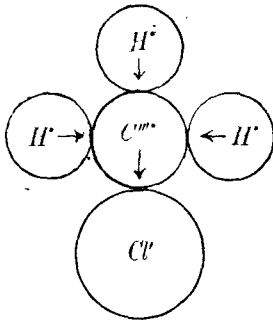
Важно отмѣтить, что при всемъ томъ никогда общая сумма валентностей, какъ отрицательной, такъ и положительной, не превышаетъ четырехъ. Казалось бы, что послѣднее обстоя-

Валентность углеродныхъ атомовъ никогда не превышаетъ четырехъ.

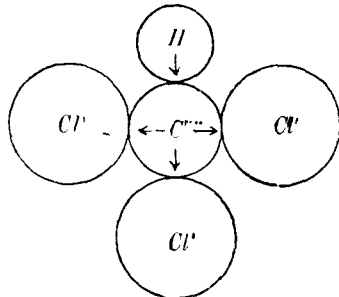
тельство должно быть связано съ соответствующими атомными объемами углерода и соединяющихся съ нимъ элементовъ. Такимъ образомъ, когда съ однимъ атомомъ углерода, выражаясь по старому, связаны четыре другихъ атома, безразлично съ передачей углеродомъ электроновъ этимъ послѣднимъ, или, наоборотъ, этими послѣдними углероду, непосредственно вокругъ атома углерода уже не остается достаточно мѣста, чтобы къ нему могъ непосредственно примкнуть и съ нимъ соединиться еще какой-нибудь пятый атомъ. При этомъ безразлично, можетъ ли этотъ пятый атомъ снимать электронъ съ атома углерода или сдавать свои электроны этому послѣднему. Если мы такъ представляли бы себѣ причину того, что сумма валентностей углероднаго атома никогда не превышаетъ четырехъ, намъ не было бы никакой надобности представлять себѣ самый атомъ углерода въ видѣ тетраэдра или придумывать въ немъ особыя четыре точки, гдѣ сосредоточивается дѣйствіе химическихъ силъ углероднаго атома, или говорить о тетраэдрѣ, геометрически образуемомъ при линейномъ соединеніи такихъ четырехъ точекъ между собой.

Однако, это не такъ. Нельзя объяснять проявляющуюся всегда четырехвалентность углерода только соответствующими размѣрами соединяющихся атомовъ, такъ какъ въ этомъ случаѣ было бы непонятно, почему въ CO_2 , гдѣ углеродъ проявляетъ 4 положительныхъ валентности, почему онъ одновременно не можетъ проявить и отрицательную валентность; вѣдь, при немъ всего 2 кислородныхъ атома, которые съ точки зрѣнія пространственныхъ причинъ не могли бы препятствовать подходу къ тому же атому С двухъ, напримѣръ, атомовъ водорода. И. если атомъ углерода въ CO_2 не можетъ присоединять еще двухъ или хотя бы одного еще атома, напримѣръ, водорода, то причину этого мы должны, по видимому, искать въ другомъ, а, именно, въ соответствующемъ ослабленіи самой системы углероднаго атома, приводящемъ къ тому, что послѣ того, какъ отторгнуты вовсе или оттянуты 4 электрона, электрическое поле которыхъ большей своей частью перетянута къ атомамъ кислорода, обезсиленный положительный іонъ C^{++++} уже не въ состояніи въ свою очередь оттягивать электроны отъ атомовъ, напримѣръ, водорода. Однако, если система атома С, напримѣръ, въ молекулѣ CCl_3H оттянула всего 3 электрона, перешедшихъ на 3 атома хлора, въ немъ еще остается достаточно силы, чтобы оттянуть одинъ электронъ отъ одного атома водо-

рода, а въ молекулѣ CH_2Cl_2 , гдѣ атомы Cl оттянули 2 электрона, остатокъ углероднаго атома въ состояніи оттянуть электроны отъ двухъ атомовъ водорода и, наконецъ, въ молекулѣ CH_3Cl — съ цѣлыхъ трехъ атомовъ водорода, и, слѣдовательно, мы можемъ молекулу хлористаго метила и хлороформа изобразить такимъ образомъ:



Черт. 2.



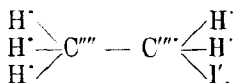
Черт. 3.

Разсуждая въ обратномъ порядкѣ, мы можемъ утверждать, что съ пріобрѣтеніемъ четырехъ чужихъ валентныхъ электроновъ, атомъ углерода настолько упрочиваетъ свою систему, что уже не выпускаетъ изъ своей системы ни одного изъ собственныхъ, такъ сказать, коренныхъ валентныхъ электроновъ; съ пріобрѣтеніемъ всего трехъ чужихъ валентныхъ электроновъ онъ сохраняетъ способность терять одинъ изъ собственныхъ валентныхъ электроновъ, съ пріобрѣтеніемъ двухъ или одного чужого электрона, онъ можетъ терять соотвѣтственно два или три собственныхъ электрона. Правильнѣе при этомъ говорить не о пріобрѣтеніи чужихъ электроновъ, а лишь о частичномъ включеніи атома углерода въ отрицательное поле электроновъ чужихъ атомовъ при ихъ соединеніи съ атомомъ углерода.

Мы можемъ сдѣлать изъ предыдущаго тотъ выводъ, что, чѣмъ большее количество атомовъ водорода или другихъ лѣвѣе или ниже въ системѣ стоящихъ элементовъ присоединено къ атому углерода, тѣмъ болѣе сильно выраженный электроотрицательный характеръ получаетъ этотъ послѣдній и, наоборотъ, чѣмъ большее количество атомовъ хлора или другихъ правѣе выше въ системѣ стоящихъ элементовъ связано съ атомомъ углерода, тѣмъ болѣе электропо-

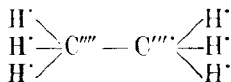
Какой изъ двухъ соединяющихся атомовъ углерода—отрицательнъ и какой положительнъ.

ложигельный характеръ получаетъ этотъ послѣдній. Отсюда легко понять, что, если между собой должны связаться два углеродныхъ атома, то уйдутъ электроны съ того изъ нихъ, который связанъ съ наибольшимъ количествомъ атомовъ хлора или ему подобныхъ элементарныхъ атомовъ, и перейдутъ они на тотъ атомъ, который связанъ съ наибольшимъ количествомъ атомовъ водорода, металловъ или, словомъ, лѣвѣе углерода стоящихъ элементовъ. Легко понять, что, напримѣръ, іодистый этилъ долженъ быть представленъ такой формулой:



И даже, если связаны между собой два углеродныхъ атома, которые въ свою очередь связаны каждый съ тремя, напримѣръ, водородами, эти два углеродныхъ атома не совѣмъ одинаковы; съ одного изъ нихъ электроны при ихъ соединеніи переходятъ на другой.

Самый важный выводъ, который мы можемъ сдѣлать изъ предыдущаго, заключается въ томъ, что выражаясь по старому, отнюдь не всегда *все 4 валентности углеродныхъ атомовъ одинаковы*. Какъ извѣстно, такого рода утверженіе лежало всегда въ основѣ органической химіи и явилось общимъ и существеннымъ правиломъ въ теоріи строенія органическихъ соединений. Такимъ образомъ, все 4 валентности въ метанѣ CH_4 одинаковы, но если мы имѣемъ 2 связанныхъ между собой углеродныхъ атома, напримѣръ въ этанѣ,



то оба углерода вовсе не одинаковы, а поэтому неодинаково крѣпко связаны все съ водородомъ, такъ какъ три водорода съ однимъ углеродомъ связаны прочнѣе, чѣмъ три атома водорода съ другимъ. Мы позднѣе увидимъ, какой важный выводъ мы сумѣемъ сдѣлать изъ этого послѣдняго заключенія.

Какъ атомы всехъ другихъ элементовъ, атомъ углерода, теряя при встрѣчѣ съ атомами другихъ элементовъ свои электроны, можетъ потерять отнюдь не обязательно все тѣ 4 валентныхъ электрона, которые онъ максимумъ можетъ терять. Какъ атомъ Pb можетъ терять или 2, или 4 электрона, или

Соединенія двухвалентнаго углерода.

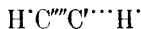
атомъ Fe — два или три электрона, точно такъ же атомъ C можетъ потерять не 4, а лишь 2 изъ своихъ валентныхъ электроновъ. Совершенно ясно двухзарядность углероднаго атома выступаетъ въ окиси углерода CO. Въ послѣднемъ случаѣ, могло бы казаться, что ионъ углерода является тутъ, какъ всегда, четырехзаряднымъ, и, наоборотъ, атомъ O является здѣсь такъ же четырехзаряднымъ иономъ, какъ это бываетъ съ находящейся съ кислородомъ въ одномъ вертикальномъ ряду сѣрой, атомъ которой въ молекулѣ SO₂ является иономъ четырехзаряднымъ: но изъ всего предыдущаго для насъ очевидно, что такое предположеніе недопустимо и не потому, чтобы не могла быть рѣчь о четырехзарядномъ ионѣ кислорода, а лишь потому, что четырехзарядный ионъ кислорода долженъ бы быть положительнымъ. Допускать же, чтобы въ CO кислородъ могъ образовать положительный ионъ, а углеродъ — отрицательный, никоимъ образомъ нельзя, такъ какъ кислородъ въ системѣ стоитъ правѣе углерода и находится съ нимъ въ одномъ горизонтальномъ ряду. Отрицательный же ионъ O^{''} не можетъ имѣть болѣе двухъ зарядовъ.

Почти до самаго конца прошлаго вѣка двухзарядный углеродъ допускался только въ CO, но работы *Неффа* заставили усмотрѣть двухзарядный ионъ углерода въ цѣломъ рядѣ другихъ соединений. Въ первую очередь, кромѣ окиси углерода, Неффъ двухзарядный ионъ углерода усмотрѣлъ въ синильной кислотѣ и ея производныхъ: въ нихъ трехзарядный отрицательный ионъ азота N^{'''} два электрона снимаетъ съ углерода и обращаетъ его въ онъ C^{''}, а третій съ водорода или съ замѣняющаго его элемента или радикала. Двухзарядный положительный ионъ C^{''} Неффъ усматриваетъ также въ гремучей кислотѣ HON^{'''}C^{''} и ея соляхъ. Съ этой точки зрѣнія гремучая кислота является такимъ образомъ тѣломъ близкимъ къ гидроксиламину: она является какъ бы продуктомъ замѣщенія двухъ ионовъ H⁺ въ молекулѣ гидроксиламина однимъ двухзаряднымъ положительнымъ иономъ C^{''}. Далѣе, двухзарядный ионъ C^{''} Неффъ усматриваетъ далѣе въ двухзамѣщенныхъ производныхъ ацетилена $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix} \text{C}^{\text{'''}} = \text{C}^{\text{''}}$. Всѣ такія соединенія, гдѣ такимъ образомъ можно усмотрѣть двухзарядный ионъ C^{''}, какъ справедливо замѣчаетъ Неффъ, характеризуются чрезвычайной ядовитостью, огромной способностью химически реагировать и т. д. *Общей причиной всѣхъ этихъ свойствъ является неустойчивость іона C^{''}, обусловливаемая высокимъ напряженіемъ*

еще остающихся въ немъ неиспользованными двухъ валентныхъ электроновъ.

**Метиленъ, этиленъ
и ацетиленъ.**

Но зададимъ себѣ вопросъ, можетъ ли существовать въ свободномъ видѣ метиленъ CH_2 котораго понынѣ при всѣхъ попыткахъ его получения получить не удалось? Отвѣтъ на этотъ вопросъ можетъ быть только отрицательный. И въ самомъ дѣлѣ, если атомъ углерода подобно атомамъ всѣхъ другихъ элементовъ, можетъ не всегда проявлять свою максимальную положительную валентность, — онъ долженъ подобно всѣмъ другимъ элементамъ проявлять всю свою максимальную отрицательную валентность, когда онъ выступаетъ сполна отрицательнымъ іономъ. Ни кислородъ, ни сѣра, ни азотъ, ни фосфоръ, ни какой либо другой элементъ, выступая въ видѣ сполна отрицательнаго іона, никогда не выступаютъ съ уменьшенной отрицательной валентностью; а всегда съ полной имъ свойственной, т.-е., какъ O'' , S'' , N''' , Ph''' и т. д. Точно также, очевидно, долженъ вести себя и углеродъ, между тѣмъ въ метиленѣ CH_2 атомъ углерода долженъ бы быть, конечно, отрицательнымъ іономъ и притомъ двухзаряднымъ. И всякій разъ, когда, казалось, долженъ получиться метиленъ CH_2 получался этиленъ CH_2CH_2 , представляющій собою удвоенный метиленъ съ молекулой, образуемой двумя стянувшимися между собой метиленовыми группами. Какъ всегда, двѣ группы атомовъ, какъ и два простыхъ атома, стягиваясь между собой, обязаны этимъ дѣйствію валентныхъ электроновъ, и вотъ и въ данномъ случаѣ два валентныхъ электрона съ одного изъ углеродовъ переходятъ на другой, и этотъ послѣдній получаетъ, такимъ образомъ, полное свойственное отрицательному углеродному іону количество зарядовъ, т.-е. образуетъ іонъ C'''' въ то время, какъ другой его товарищъ образуетъ іонъ смѣшаннаго характера, а, именно, іонъ C'''' . Мы безъ труда поймемъ, что, идя далѣе въ направленіи приведенныхъ выше разсужденій, мы строеніе ацетилена можемъ себѣ представить такимъ образомъ:



Такимъ образомъ, намъ приходится придти къ заключенію, что въ такихъ соединеніяхъ, какъ этиленъ CH_2CH_2 или ацетиленъ HCN два углерода соединены между собой дѣйствіемъ соответственно двухъ или трехъ электроновъ. Въ этомъ, конечно, ничего новаго по сравненію съ тѣмъ, что мы встрѣчаемъ въ ми-

неральной химіи, усмотрѣть нельзя. Тамъ мы тоже подобную двойную связь между атомами встрѣчаемъ неоднократно, напримѣръ, въ обыкновенныхъ окислахъ, такихъ, какъ CaO , MgO и т. п. Правда, въ этихъ послѣднихъ двойная связь проявляется между двумя разнородными атомами; въ органическихъ же соединеніяхъ мы ее видимъ между двумя атомами одного и того же углерода. Если мы зададимъ себѣ вопросъ, крѣпче ли связываются два атома, когда между ними устанавливается такая двойная связь, мы должны на такой вопросъ отвѣтить утвердительно. И, въ самомъ дѣлѣ, и этиленъ и ацетиленъ, напримѣръ, являются обыкновенно продуктами пирогенетическихъ реакцій, т.-е. такихъ, когда разнаго рода органическія соединенія подвергаются дѣйствию высокихъ температуръ. При такихъ высокихъ температурахъ нарушается простая связь между атомами, составляющими молекулы этихъ соединеній и изъ обломковъ молекулъ собираются новыя, лучше выдерживающія высокія температуры, и между этими новыми молекулами мы всегда встрѣчаемъ этиленъ, ацетиленъ и ихъ производныя. Однако, мы позднѣе увидимъ, что этому факту какъ будто противорѣчатъ другіе факты, и, именно, что соединенія, гдѣ имѣются двойныя и тройныя связи, легче вступаютъ въ разнаго рода химическія реакціи съ образованіемъ уже соединеній съ простыми связями. Мы позднѣе разберемъ, что это послѣднее обстоятельство совмѣстимо и вовсе не противорѣчитъ идеѣ о большей прочности соединеній, содержащихъ двойныя и тройныя связи.

Г Л А В А II.

Типы химическихъ реакцій и реакціи обмѣннаго разложенія въ органическихъ соединеніяхъ.

Четыре типа химическихъ реакцій и ихъ общая характеристика.

Переходя къ разсмотрѣнію тѣхъ химическихъ реакцій, на какія способны органическія соединенія, мы должны констатировать, во-первыхъ, что всѣ тѣ типы реакцій, какія возможны съ соединеніями минеральными ¹⁾, всѣ возможны и съ соединеніями органическими и, во-вторыхъ, что никакихъ новыхъ типовъ реакцій мы въ области органической химіи не встрѣчаемъ. И, если уже говорить о какихъ-либо различіяхъ между этими двумя категоріями химическихъ соединеній, то они будутъ количественнаго, а не качественного характера. Въ органическихъ соединеніяхъ мы также встрѣчаемся съ реакціями перваго типа, т.-е. съ реакціями обмѣннаго разложенія, и съ реакціями втораго типа, т.-е. реакціями окисленія и восстановленія, и, сравнительно чаще, встрѣчаемся съ реакціями третьаго типа, т.-е. съ реакціями присоединенія и разложенія. Наконецъ съ органическими соединеніями возможны также реакціи четвертаго типа, т.-е. реакціи вълѣдствіе прямого дѣйствія электрическаго тока.

То общее, что можно сказать о всѣхъ этихъ возможныхъ типахъ химическихъ реакцій исчерпывается тѣмъ, что во всѣхъ нихъ имѣетъ мѣсто стремленіе къ новому взаимному между собой стяженію положительныхъ іоновъ съ отрицательными въ иномъ, чѣмъ въ исходныхъ молекулахъ, порядкѣ, что вызывается понятнымъ нами изъ закона деградациі энергии стремленіемъ взятой системы молекулъ къ уменьшенію напряженія ея энергии. И, если процессъ происходитъ безъ воздѣйствія какой-нибудь формы энергии извнѣ, то въ новой образующейся при свободно идущемъ процессѣ системѣ молекулъ напряженіе энергии обязательно меньше, чѣмъ въ исходной.

¹⁾ А. М. Беркенгеймъ. Основы теоретической химіи. Москва. 1914 г.

Чтобы подобное стяжение ионовъ въ новомъ порядкѣ могло имѣть мѣсто, прежде всего реагирующія молекулы должны предварительно диссоциировать съ образованіемъ при этомъ свободныхъ ионовъ; иначе не было бы возможно никакое новое стяжение ионовъ для образованія новой системы изъ менѣе диссоциирующихъ молекулъ. Отсюда ясно, что всякому химическому процессу должна предшествовать диссоціація исходныхъ молекулъ на іоны. Какъ мы увидимъ подробнѣе далѣе, можетъ происходить двоякого рода диссоціація ионовъ: она можетъ быть *полная* съ полнымъ расщепленіемъ каждой исходной молекулы на два или нѣсколько отдѣльныхъ свободныхъ простыхъ или сложныхъ ионовъ, или же можетъ имѣть мѣсто только *частичная* диссоціація, сводящаяся къ частичному разрыву между двумя стянутыми іонами исходной молекулы безъ того, чтобы эти послѣдніе сполна разошлись между собой. Понятно, что послѣднее возможно только въ тѣхъ молекулахъ, въ которыхъ, выражаясь по старому, имѣются двойныя или тройныя связи между атомами. Частичный разрывъ такой двойной или тройной связи приводитъ къ образованію простой связи между двумя стянутыми іонами съ образованіемъ на каждомъ изъ нихъ соответственно одного или двухъ свободныхъ зарядовъ, на одномъ — положительныхъ и на другомъ — отрицательныхъ. Первоначальныя электронейтральныя молекулы превращаются при этомъ въ сложные іоны съ двумя или четырьмя свободными и обязательно противоположными зарядами каждый.

И вотъ при всякой реакціи, безразлично какого типа, процессъ сводится къ взаимному новому стяженію противоположныхъ зарядовъ съ образованіемъ возможно менѣе при данныхъ условіяхъ диссоциирующихъ молекулъ. Если происходитъ реакція *перваго типа*, т.-е. реакція обмѣннаго разложенія, то подобнымъ стяженіемъ двухъ свободныхъ ионовъ съ противоположными зарядами все дѣло и ограничивается, причемъ всегда стремятся стянуться іоны наиболѣе отрицательные съ іонами наиболѣе положительными. При реакціи *второго типа*, т.-е. реакціи окисленія и восстановленія безъ предварительнаго ли стяженія двухъ противоположно заряженныхъ ионовъ, или же вслѣдъ за подобнымъ предварительнымъ стяженіемъ ионовъ съ противоположными зарядами всегда имѣетъ мѣсто дальнѣйшій процессъ измѣненія зарядовъ на стянувшихся между собой іонахъ, а послѣ окончательнаго установленія опредѣленныхъ зарядовъ на всѣхъ іонахъ уже обязательно устанавливается опредѣленная группировка всѣхъ

іоновъ съ образованіемъ системы изъ наименѣе диссоціирующихъ молекулъ. При реакціяхъ *третьяго типа* или реакціяхъ соединенія и расщепленія имѣеть мѣсто притяженіе іоновъ съ противоположными зарядами со стороны всѣхъ зарядовъ образовавшагося вслѣдствіе частичнаго разрыва двойной или тройной связи сложнаго іона одновременно. Эти притягивающіеся къ свободнымъ зарядамъ исходной молекулы іоны могутъ быть или двумя отдѣльными свободными іонами, образовавшимися вслѣдствіе диссоціи молекулъ реагента, или же могутъ составлять такой же одинъ сложный іонъ съ двумя или больше свободными зарядами, который въ свою очередь образовался также изъ какой-либо молекулы съ двойными или тройными связями. Наконецъ въ электроаналитическихъ или электросинтетическихъ реакціяхъ, составляющихъ *четвертый типъ* реакцій, имѣеть мѣсто притяженіе свободныхъ іоновъ исходной молекулы не къ другимъ такимъ же свободнымъ іонамъ другой молекулы, а непосредственное притяженіе ихъ къ электродамъ т.-е. къ индифферентнымъ пластинкамъ, которыя снабжены опредѣленными электрическими зарядами, доставленными извнѣ какимъ-нибудь источникомъ тока.

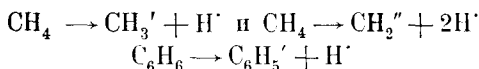
Диссоціація іоновъ въ молекулахъ органическихъ соединенийъ.

Итакъ всякой химической реакціи безразлично какого типа должна предшествовать предварительная диссоціація реагирующихъ молекулъ на іоны. Между тѣмъ органическія соединенія чаще всего являются плохими іоногенами, даже когда онѣ хорошо растворимы въ водѣ, въ другихъ же растворителяхъ, въ значительно меньшей степени поглощающихъ лучистую энергію инфракрасныхъ лучей, которые, по *Крюгеру*¹⁾, являются главными возбудителями электролитической диссоціи молекулъ въ растворѣ,—степень диссоціи органической молекулы должна быть еще слабѣе. Безусловную способность къ диссоціи мы можемъ прямымъ опытомъ прослѣдить въ органическихъ кислотахъ и ихъ соляхъ; соли, образуемая органическими кислотами съ органическими же основаніями являются уже прямо хорошими іоногенами. Но было бы неправильно думать, что какое-нибудь органическое соединеніе можетъ оказаться совершенно неспособнымъ къ какой бы то ни было диссоціи, хотя бы самой слабой.

Особенно рьянымъ защитникомъ идеи о способности органическихъ соединеній къ электролитической диссоціи является

¹⁾ Z. f. Electrochemie. 1913 г.

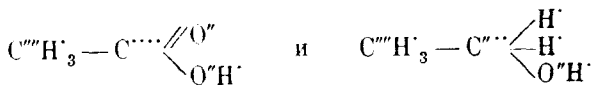
уже упомянутый нами Нефъ, который одинъ изъ первыхъ и сталъ указывать, что способность всякаго тѣла химически реагировать является исключительнымъ слѣдствіемъ предшествующаго процесса диссоціаціи. Если тѣ или другія реакціи протекаютъ очень медленно, то это можетъ быть объяснено только тѣмъ, что, слѣдовательно, процентъ или степень диссоціаціи реагирующихъ тѣлъ очень малы. Но даже такое соединеніе, какъ метанъ CH_4 или бензолъ C_6H_6 , по Нефу, даже при обычной, комнатной температурѣ, диссоціируютъ такимъ образомъ:



Степень диссоціаціи, конечно, въ подобныхъ молекулахъ незначительна, и мы не можемъ ея установить обычными методами, напримѣръ, опредѣленіемъ электропроводности растворовъ. Но въ данномъ случаѣ мы имѣемъ аналогичное съ тѣмъ, что имѣетъ мѣсто въ такихъ минеральныхъ нерастворимыхъ или почти нерастворимыхъ въ водѣ соединеніяхъ, какъ гидратъ алюминія $\text{Al}(\text{OH})_3$. Мы знаемъ, что въ этомъ послѣднемъ слѣдуетъ предполагать диссоціацію молекулъ, такъ какъ только, допуская такую предварительную диссоціацію, мы можемъ объяснить, напримѣръ, дѣйствіе на него кислотъ или оснований.

Особенно интересный случай углеводорода, который настолько хорошо диссоціируетъ, что растворы его уже въ состояніи проводить электрической токъ, мы можемъ видѣть въ гексафенилэтанѣ, іонами котораго и является столь шумѣвшій *трифенилметиль*, открытый *Гомбертомъ*. О немъ, впрочемъ, будетъ рѣчь дальше.

Мы не только въ органическихъ соединеніяхъ должны признавать способность ихъ молекулъ къ электролитической диссоціаціи, но часто мы даже можемъ отдавать себѣ отчетъ въ большей или меньшей способности данной органической молекулы къ диссоціаціи въ зависимости отъ ея строенія и отъ прочности связей между ея іонами, въ свою очередь зависящей отъ характера зарядовъ, которыми послѣдніе снабжены. Сравнимъ, напримѣръ, молекулу уксусной кислоты и молекулу виннаго спирта:



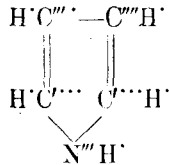
Вліяніе состава молекулы на степень диссоціаціи.

Электролитическая диссоциация связана въ обѣихъ молекулахъ съ іонами группы OH, примыкающей въ уксусной кислотѣ къ іону C''''', а въ винномъ спиртѣ къ іону C'''''. Связь отрицательнаго кислороднаго іона O'' съ углероднымъ іономъ крѣпче въ первомъ случаѣ, гдѣ онъ связанъ со сполна положительнымъ углероднымъ іономъ C'''''' группы C'''''' $\begin{matrix} // O'' \\ \backslash O''H' \end{matrix}$, чѣмъ въ послѣднемъ

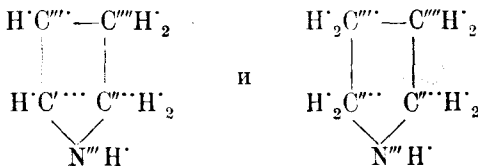
случаѣ, гдѣ отрицательный іонъ O'' связанъ съ іономъ смѣшаннаго характера C'''''' группы C'''' $\begin{matrix} \leftarrow H' \\ \leftarrow H' \\ \leftarrow O''H' \end{matrix}$. Вслѣдствіе этого мы въ

винномъ спиртѣ вправѣ ожидать большую склонность, чѣмъ въ уксусной кислотѣ, къ диссоциациі всего гидроксильнаго іона, но, именно, поэтому связь кислороднаго іона O'' съ іономъ H' должна быть крѣпче въ винномъ спиртѣ, чѣмъ въ уксусной кислотѣ, и мы вправѣ ожидать въ послѣдней большую степень диссоциациі водороднаго іона гидроксильной группы, чѣмъ въ винномъ спиртѣ. Какъ извѣстно, такъ оно и есть на самомъ дѣлѣ.

Мы на этомъ же основаніи понимаемъ причину, почему въ молекулѣ *пиррола*



въ группѣ NH іонъ H' сравнительно легко диссоціируетъ, и пирроль обладаетъ ясно выраженными кислотными свойствами, а въ *дигидро- и тетрагидропирроль*



іонъ H' въ группѣ NH не диссоціируетъ вовсе или во всякомъ случаѣ диссоціируетъ настолько слабо, что въ нихъ не признается вовсе кислый характеръ молекулы. И въ самомъ дѣлѣ, вмѣсто одного изъ іоновъ C'''''' молекулы пиррола, съ которыми связанъ іонъ N'' въ дигидропирролѣ, этотъ послѣдній связанъ съ однимъ, а въ тетрагидропирролѣ съ двумя іонами C'''''. Естественно,

связь съ этими послѣдними іонами и іономъ N''' слабѣе, чѣмъ связь съ нимъ же іоновъ C'''' пиррола, и поэтому соотвѣтственно крѣпче въ дигидро- и тетрагидропирролѣ связь того же N''' съ іономъ H' , съ которымъ онъ одновременно связанъ, чѣмъ въ простомъ пирролѣ. Отсюда и большая способность іона H' въ пирролѣ къ диссоціаціи, чѣмъ въ дигидро- и тетрагидропирролѣ.

Особый интересъ представляетъ собой диссоціація молекулы бензола, которая можетъ диссоціировать амфотерно, т.-е. могутъ отдиссоціировать іоны H' , какъ стоящіе при отрицательныхъ углеродахъ, такъ и при углеродахъ смѣшаннаго характера. Отъ послѣднихъ іонъ H' диссоціируетъ, отталкиваемый обиліемъ положительныхъ зарядовъ, имѣющихся на этихъ іонахъ; отъ отрицательныхъ же іоновъ углерода іонъ H' отдиссоціировываетъ оттого, что отрицательный іонъ C'''' въ сильной степени перетягиваетъ къ себѣ электрическое поле переходящаго къ нему электрона съ атома водорода, и на послѣднемъ остается лишь небольшой сегментъ этого поля. Какъ мы увидимъ на разныхъ примѣрахъ далѣе, диссоціація развивается въ реакціяхъ, въ которыя вступаетъ молекула бензола, въ зависимости отъ характера іоновъ реагента. Однако большую степень диссоціаціи, надо полагать проявляетъ іонъ H' , стоящій при отрицательныхъ углеродахъ C'''' , что видно, напримѣръ, изъ того обстоятельства, что фенильная группа въ самыхъ разнообразныхъ процессахъ выступаетъ чаще всего, какъ группа съ сильно выраженнымъ отрицательнымъ зарядомъ.

Остановимся теперь нѣсколько на изученіи того вліянія, какое имѣетъ на измѣненіе степени диссоціаціи органическаго соединенія замѣщеніе однихъ входящихъ въ составъ молекулы іоновъ другими, это и дастъ намъ возможность предсказывать усиленіе или ослабленіе степени диссоціаціи въ полученной новой молекулѣ по сравненію съ исходной. Особенно нагляднымъ примѣромъ въ этомъ случаѣ можетъ служить замѣщеніе въ молекулѣ уксусной кислоты іоновъ водорода іонами хлора съ образованіемъ моно-, ди- и трихлоруксусной кислоты. Эти послѣднія соединенія являются не только также кислотами, но еще кислотами болѣе сильными, чѣмъ простая уксусная кислота, при чемъ монохлоруксусная слабѣе, какъ кислота, чѣмъ дихлоруксусная, а эта послѣдняя, чѣмъ трихлоруксусная. Какъ извѣстно, классическимъ открытіемъ этихъ кислотъ

Усиленіе диссоціаціи въ моно-, ди- и трихлоруксусной кислотѣ.

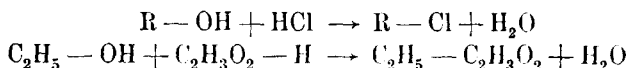
Дюма нанесъ наиболѣе сильный ударъ старой электро-химической теоріи *Берцелиуса*, такъ какъ основнымъ положеніямъ этой послѣдней противорѣчило то обстоятельство, что замѣна электроположительныхъ водородовъ электроотрицательными хлорами не только возможно, но она даже не измѣняетъ общаго кислотнаго характера или, какъ въ то время выражались, *химическаго типа* исходнаго соединенія, и еще даже усиливаетъ его.

Разберемъ, какъ мы съ современной точки зрѣнія можемъ объяснить себѣ это усиленіе кислотности при замѣщеніи іонами хлора іоновъ водорода въ молекулѣ уксусной кислоты. Мы теперь понимаемъ, что это объясняется тѣмъ, что диссоціация іоновъ Н' постепенно усиливается и во всѣхъ хлорозамѣщенныхъ кислотахъ она превышаетъ степень диссоціации этихъ же іоновъ въ уксусной кислотѣ. И, въ самомъ дѣлѣ, съ замѣщеніемъ, напримѣръ, водородныхъ іоновъ группы СН_3 тремя іонами хлора въ трихлоруксусной кислотѣ отрицательный іонъ углерода этой группы $\text{С}'''$ переходитъ въ смѣшанный іонъ съ тремя положительными и однимъ отрицательнымъ зарядомъ $\text{С}''''$; слѣдовательно, онъ уже только въ слабой степени можетъ оттянуть къ себѣ электронъ съ соедѣнаго углероднаго іона карбоксильной группы, и связь его съ этимъ послѣднимъ ослабѣваетъ. Вслѣдствіе этого усиливается связь карбоксильнаго углерода съ кислороднымъ іономъ гидроксильной группы и, въ свою очередь, наоборотъ, ослабѣваетъ связь кислороднаго іона съ іономъ водорода, и этотъ послѣдній можетъ поэтому диссоціировать въ значительно большей степени, чѣмъ въ простой уксусной кислотѣ.

**Реакціи обмѣннаго
разложенія или
перваго типа.**

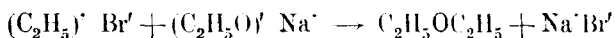
Мы легко можемъ понять ту общую причину, почему сравнительно рѣдки въ органическихъ соединеніяхъ реакціи перваго типа. Въдѣ, въ основѣ реакцій перваго типа лежитъ прежде всего способность молекулъ, находящихся въ растворѣ, распадаться на свободные іоны, и во всякой реакціи обмѣннаго разложенія мы усматриваемъ стремленіе системы взятыхъ тѣлъ къ образованію новой системы менѣе диссоціированныхъ тѣлъ, какое стремленіе является слѣдствіемъ требованій закона деградации энергіи. Между тѣмъ, всѣ органическія соединенія чаще всего являются сами по себѣ плохими іоногенами. Разсмотримъ рядъ примѣровъ реакцій перваго типа въ органическихъ синтезахъ. Прежде всего мы имѣемъ дѣло съ такими реакціями при полученіи галогидопроизводныхъ, а также сложныхъ эфировъ дѣй-

ствием галоидоводородных или органических кислот на спирты:

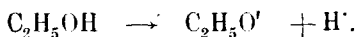


Мы в обоих этих случаях должны допускать диссоциацию спирта на однозарядный положительный радикаль и ион OH' .

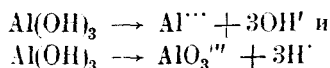
Совершенно аналогичное мы усматриваем при получении простых эфиров действием галоидопроизводных углеводородов на алкоголяты, например, действием бромистаго этила на алкоголятъ натрия:



Подобных примеров, где при синтезе органических соединений имѣютъ мѣсто реакціи перваго типа, конечно, можно привести множество. Но уже на приведенныхъ примѣрахъ мы можемъ усмотрѣть, что прежде всего намъ при ихъ разсмотрѣніи приходится допускать диссоциацию спирта C_2H_5OH на ионъ C_2H_5' и OH' или алкоголята на ионы C_2H_5O' и Na' . Нечего и говорить о томъ, что подобнаго рода диссоциация, если и имѣетъ мѣсто, то она въ высшей степени слабая. Больше того, въ случаѣ спирта мы, несомнѣнно, можемъ допускать въ одинаковой степени и другого рода диссоциацию, а, именно:



И, въ самомъ дѣлѣ, на спиртъ мы не можемъ смотрѣть ни только какъ на основаніе, ни только какъ на кислоту, мы можемъ видѣть въ молекулѣ спирта амфотерный ионогенъ, диссоціирующій и какъ основаніе, и какъ кислота, какъ мы это допускаемъ для такихъ минеральныхъ соединений, какъ гидратъ алюминія:



И въ гидратѣ алюминія степень диссоциации очень мала, и непосредственнымъ опредѣленіемъ, напримеръ, электропроводности мы степени диссоциации ни перваго типа, ни втораго опредѣлить не въ состояніи. Но когда рѣчь идетъ о дѣйствии кислотъ и щелочей на гидратъ алюминія, мы ясно понимаемъ, что дѣйствие кислотъ убиваетъ диссоциацию $Al(OH)_3 \rightarrow AlO_3''' + 3H'$ и развиваетъ диссоциацию $Al(OH)_3 \rightarrow Al''' + 3OH'$, а дѣйствие

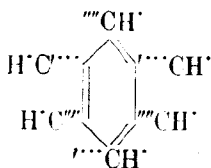
оснований, наоборотъ, развиваетъ первую и уничтожаетъ вторую. Аналогичное имѣть мѣсто въ приведенныхъ выше реакціяхъ съ этиловымъ спиртомъ.

Но является, естественно, вопросъ, въ чемъ преимущества подобной іонной точки зрѣнія на сущность реакцій обмѣннаго разложенія, если ни электропроводностью, ни какимъ-либо другимъ прямымъ методомъ, основаннымъ на опытѣ, мы ни количественно, ни даже качественно доказать существованія іоновъ не можемъ. Въдѣ, еще *Вилліамсонъ* въ началѣ 50-хъ годовъ прошлаго вѣка объяснять реакціи обмѣннаго разложенія предварительнымъ образованіемъ разныхъ одноатомныхъ и многоатомныхъ радикаловъ, которые при реакціи обмѣннаго разложенія перегруппировывались по какому-либо иному типу возможныхъ вообще химическихъ комбинацій. На первый взглядъ можетъ показаться, что никакого особаго отличія между старыми радикалами и новыми *іонами* не существуетъ.

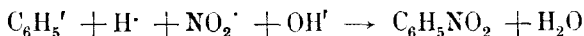
**Преимущества
электронной теоріи
при объясненіи
реакцій перваго
типа.**

Однако, это не такъ: замѣна понятія о радикалахъ понятіемъ о іонахъ поможетъ намъ ориентироваться и предугадать строеніе получающихся соединений и обобщить намъ цѣлый рядъ эмпирическихъ наблюдений, въ сущности

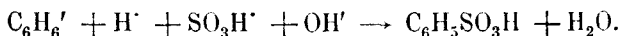
до сихъ поръ не имѣвшихъ никакихъ серьезныхъ теоретическихъ обоснованій. Разберемъ рядъ примѣровъ, который намъ выяснитъ это послѣднее положеніе. Разсмотримъ, на примѣръ, реакціи нитрованія, а затѣмъ сульфированія простаго бензола, далѣе толуола и нафталина. Изъ общепринятой формулы строенія бензола Кекуле можетъ казаться, какъ это обыкновенно всегда и принималось, что всѣ шесть углеродовъ одинаковы и всѣ шесть водородовъ бензола находятся въ совершенно одинаковомъ положеніи. Однако же, это не совсѣмъ такъ, и, принимая во вниманіе изложенныя выше воззрѣнія на возможный смѣшанный характеръ зарядовъ въ углеродномъ атомѣ, входящемъ въ составъ молекулы, мы вотъ какимъ образомъ должны выразить формулу строенія молекулы бензола:



Мы видимъ, что изъ шести углеродовъ бензола три должны имѣть исключительно отрицательные заряды и три всего лишь одинъ отрицательный и три положительныхъ заряда, т.-е. въ трехъ углеродахъ бензола отрицательный характеръ выраженъ безусловно сильнѣе, чѣмъ въ трехъ остальныхъ, которые, главнымъ образомъ, имѣютъ характеръ положительный. При этомъ всѣ три отрицательныхъ углерода находятся одинъ по отношенію къ другому въ такъ называемомъ *метоположеніи*, точно также три болѣе положительныхъ іона находятся одинъ по отношенію къ другому въ такомъ же метоположеніи; наоборотъ, болѣе отрицательные углероды по отношенію къ болѣе положительнымъ находятся или въ такъ называемомъ *орто*- или въ *параположеніи*. Когда въ той или иной степени молекулы бензола попадутъ въ растворъ, содержащій нитрирующую смѣсь, прежде всего дѣйствію поглощенныхъ растворителемъ инфракрасныхъ лучей подвергаются водороды; ихъ колебанія увеличиваются, и дѣло кончается разрывомъ связи между водородомъ и углеродомъ. Одновременно диссоциируетъ въ томъ же растворѣ и молекула азотной кислоты, и диссоциируетъ она амфотерно, при чемъ главнымъ образомъ, образуются іоны NO_3' и H' . но, правда, въ значительно меньшей степени, появляются и іоны NO'_2 и OH' . Уже по аналогіи съ тѣмъ, какъ мы представляемъ себѣ дѣйствіе кислотъ и оснований на іоны амфотернаго іоногена $\text{Al}(\text{OH})$, мы безъ труда поймемъ, что при дѣйствіи іоновъ кислоты на іоны бензола должно имѣть мѣсто образованіе *нитросоединенія*:

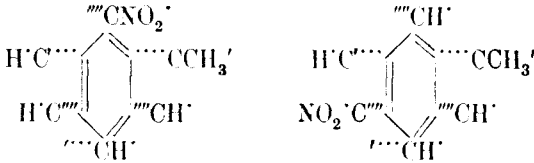


Совершенно аналогично мы должны представлять себѣ образованіе *сульфосоединеній* при дѣйствіи серной кислоты, дающей іоны SO_4'' , H' , $\text{SO}_3\text{H}'$ и OH' :



Мы легко поймемъ, что больше всего должна развиться диссоціация тѣхъ водородныхъ іоновъ, что стоятъ при отрицательныхъ іонахъ C''' , а не при іонахъ смѣшаннаго характера C'''' , такъ какъ естественно, что наиболѣе легко съ образованіемъ наихудшаго іоногена должно пойти присоединеніе положительныхъ іоновъ NO'_2 или $\text{SO}_3\text{H}'$ къ наиболѣе отрицательному углеродному іону C''' , а не къ іону смѣшаннаго характера C'''' .

ее ожидать, конечно, при одномъ изъ трехъ болѣе положительныхъ углеродовъ; при нитрованіи же или сульфированіи, какъ мы уже знаемъ, первая нитро- или сульфо- группы, будучи сами по себѣ положительными, должны становиться преимущественно при отрицательныхъ углеродахъ. Отсюда выводъ, что эти нитро или сульфо- группы должны становиться по отношенію къ метиловымъ группамъ толуола въ положеніе *орто* или *пара*:

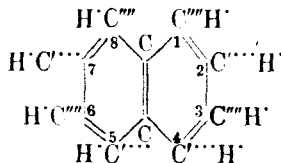


Какъ извѣстно, такъ оно и происходитъ.

Еще понятнѣе намъ, что то же должно происходить и при нитрованіи или сульфированіи галондозамѣщенныхъ производныхъ бензола. Напримѣръ, моноклорбензолъ долженъ дать мононитропродуктъ такой, при которомъ нитрогруппа стоитъ въ положеніи *орто* или *пара* къ галоиду. То же должно имѣть мѣсто при нитрованіи или сульфированіи фенола. Наоборотъ, при нитрованіи или сульфированіи бензойной кислоты мы должны получить метаположеніе для нитрогруппы, такъ какъ карбоксильная группа $C \begin{matrix} \cdots O'' \\ \diagdown \\ \cdots O''H \end{matrix}$ является группой положительной. Намъ нечего опять повторять, что, именно, такъ оно и бываетъ въ дѣйствительности, и мы, словомъ, получаемъ простое и наглядное теоретическое обоснованіе безъ того мало понятныхъ правилъ субституціи ароматическихъ соединений.

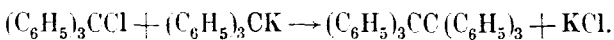
Остановимся нѣсколько на разсмотрѣніи нитрованія или сульфированія нафталина, и мы увидимъ, что и тутъ дѣло происходитъ строго согласно требованій электронной теоріи. Укажемъ при этомъ прежде всего, какъ мы можемъ изобразить молекулу нафталина согласно уже знакомыхъ намъ требованій электронной теоріи:

Нитрованіе и сульфированіе нафталина.



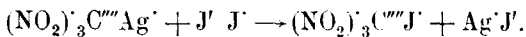
Мы понимаемъ, что прежде всего въ молекулѣ нафталина мы должны различать такъ называемыя α и β положенія замѣщающихъ іоны водорода группъ. Нитро- или сульфогруппы, какъ группы электроположительныя, въ моносубститутахъ могутъ становиться при первомъ, третьемъ, шестомъ или восьмомъ углеродахъ нафталиновой молекулы. Становясь при первомъ или восьмомъ углеродахъ, группы эти занимаютъ такъ называемое α положеніе: становясь при третьемъ или шестомъ— β положеніе. Такимъ образомъ, возможны два изомерныхъ моонитро- или моосульфосубститута нафталина. Но будемъ подвергать дальнѣйшему нитрованію или сульфированію такіе моносубституты. Естественно, что обѣ нитро или сульфогруппы, взаимно отталкиваясь, какъ одноименные по заряду іоны, должны стремиться занять положенія, наиболѣе между собой въ предѣлахъ занимаемаго молекулой пространства отдаленныя. Такими положеніями представляются положенія α въ первомъ ядрѣ и β —въ второмъ или β положенія въ обоихъ ядрахъ, т.-е. нитро или сульфогруппы должны становиться при первомъ (α) и шестомъ (β), или третьемъ (β) и восьмомъ (α), или же при третьемъ (β) и шестомъ (β) углеродахъ. Въ литературѣ, однако же, существуетъ указаніе на образованіе при прямомъ сульфированіи дѣйствиємъ сѣрной кислоты изомера съ сульфогруппой при третьемъ и седьмомъ углеродахъ. Надо полагать, что это указаніе ошибочно, такъ какъ одинъ изъ этихъ углеродовъ долженъ имѣть преимущественно положительный характеръ, и сульфогруппа не должна направляться къ нему при наличіи другихъ сполна отрицательныхъ углеродовъ.

Не бесполезно привести еще нѣсколько случаевъ синтеза органическихъ соединеній, отлично находящихъ себѣ объясненіе въ требованіяхъ электронной теоріи и вовсе не находящихъ себѣ объясненія въ старыхъ теоріяхъ строенія. Приведемъ, напримѣръ, давшій отрицательный результатъ попытки *Гантча и Кальдвелла*¹⁾ получить гексанитроэтанъ дѣйствиємъ іодпикрина $(\text{NO}_2)_3\text{CJ}$ на серебряную соль нитроформа $(\text{NO}_2)_3\text{CAg}$, а также неудачныя попытки *Гомберта* получить прочный гексафенилэтанъ при дѣйствиіи трифенилхлорметана на трифенилметанъ-калий, что соответствовало бы уравненію:



¹⁾ Ver. 36, 2478.

Невозможность получения гексанитроэтана при действии иодпикрина на серебряную соль нитроформа можно было бы предвидеть уже из того факта, который установленъ тѣмъ же Гантчемъ, что при действии электронейтральнаго йода J' J' на серебряную соль нитроформа вмѣсто ожидаемаго гексанитроэтана получается иодпикринъ. Электронное уравненіе этого процесса можетъ быть представлено слѣдующимъ образомъ:



Въ данномъ случаѣ можно полагать, что слабый галоидъ иодъ остается въ иодпикринѣ въ видѣ положительнаго іона J', такъ какъ связанный съ нимъ іонъ C^{III} и въ иодпикринѣ и въ исходной серебряной соли нитроформа имѣетъ сильный отрицательный характеръ, находясь подъ дѣйствіемъ трехъ сосѣднихъ положительныхъ іоновъ NO₂'. А если это такъ, то при дальнѣйшемъ дѣйствіи иодпикрина (NO₂)₃C^{III}J' на серебряную соль нитроформа (NO₂)₃C^{III}Ag' никакого обмѣннаго разложенія не можетъ и быть. И въ самомъ дѣлѣ, у Гантча эта реакція не протекала вовсе, и онъ изъ этого факта заключилъ, что „существуетъ непреодолимая несклонность къ образованію гексанитроэтана“.

Намъ понятно теперь также, почему не удавалось Гомбергу получить *прочный* гексафенилэтанъ при дѣйствіи трифенилхлорметана на трифенилметанъ - калий согласно приведенному выше уравненію: углеводородъ (C₆H₅)₃C^{III} — C^{IV}(C₆H₅)₃ не можетъ быть прочнымъ, такъ какъ не можетъ быть прочной связью между группой (C₆H₅)₃C^{III} и группой (C₆H₅)₃C^{IV}, не можетъ быть прочной связью между іономъ C^{III} и іономъ C^{IV}. Гексафенилэтанъ долженъ легко диссоціировать, и іоны этого углеводорода и представляютъ собою, какъ мы уже видѣли, такъ называемый *трифенилметиль*. Намъ понятно, отчего растворы гексафенилметана въ разныхъ растворителяхъ даже проводятъ электрической токъ: окраску этихъ растворовъ мы можемъ приписать іону (C₆H₅)₃C^{III} или іону (C₆H₅)₃C^{IV}, самый же гексафенилэтанъ представляетъ собой, повидимому, тѣло совершенно безцвѣтное.

Г Л А В А III.

Реакціи окисленія и возстановленія.

Общая характеристика реакцій окисленія и возстановленія.

Перейдемъ теперь къ разсмотрѣнію реакцій окисленія и возстановленія при синтезѣ органическихъ соединений, разумѣя при этомъ не только процессы прямого дѣйствія на органическія соединенія кислорода или водорода, т.-е. процессы окисленія и возстановленія въ узкомъ смыслѣ слова, но также и процессы окисленія и возстановленія въ болѣе общемъ и широкомъ смыслѣ этихъ словъ, т.-е. процессы, связанные съ увеличеніемъ или уменьшеніемъ положительныхъ зарядовъ и уменьшеніемъ или увеличеніемъ отрицательныхъ зарядовъ на іонахъ, входящихъ въ составъ органической молекулы. Процессу окисленія или возстановленія, само собой разумѣется, могутъ подвергаться, какъ углеродные іоны, такъ и іоны всякаго рода другихъ элементовъ, которые могутъ входить въ составъ органической молекулы, каковы іоны азота, сѣры, фосфора и другихъ подобныхъ имъ элементовъ.

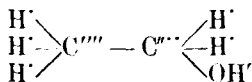
Какъ было указано выше въ другомъ мѣстѣ реакціи окисленія и возстановленія, какъ и всякой другой реакціи, всегда должна предшествовать диссоціація исходной молекулы, и процессъ отщепленія или, наоборотъ, присоединенія электроновъ направляется всегда къ тому, такъ сказать, оголенному мѣсту молекулы, гдѣ вслѣдствіе диссоціаціи полной или частичной проявляется свободный отрицательный или положительный зарядъ. Далѣе, какъ мы это увидимъ позднѣе на разныхъ примѣрахъ, возможны двѣ категоріи случаевъ: или окисляющійся и возстановляющійся іоны предварительно вовсе не стягиваются между собой въ новую молекулу и между ними сразу происходитъ перемѣщеніе электроновъ съ одного изъ нихъ на другой, или же до наступленія окислительнаго и возстановительнаго процесса предварительно имѣетъ мѣсто реакція обмѣннаго разложенія и уже вслѣдъ за

ней въ новой получающейся въ результатѣ этой реакціи молекулы начинается вторичная реакція, сводящаяся къ измѣненію зарядовъ на стянувшихся при образованіи этой молекулы іонахъ, т.-е. происходитъ какъ бы внутренняя реакція окисленія или возстановленія одного іона другимъ съ нимъ стянувшимся іономъ. Въ первой группѣ окислительныхъ и возстановительныхъ реакцій, не предшествуемыхъ реакціями обмѣннаго разложенія, процессъ направляется въ зависимости отъ сравнительной величины напряженія электроновъ на реагирующихъ іонахъ, и, именно, окисленію всего легче подвергается, напримѣръ, тотъ изъ іоновъ углерода, какой имѣетъ съ самаго начала смѣшанный характеръ и снабженъ наибольшимъ количествомъ положительныхъ зарядовъ и наименьшимъ отрицательныхъ, и, наоборотъ возстановленію всего легче поддается углеродный іонъ съ наибольшимъ количествомъ отрицательныхъ и наименьшимъ положительныхъ зарядовъ. Иначе происходитъ дѣло во второй группѣ случаевъ: предварительная реакція обмѣннаго разложенія тутъ должна происходить и всегда происходитъ по тому общему порядку, какой мы прослѣдили для реакцій этого перваго типа вообще, т.-е. положительный іонъ реагирующей молекулы направляется къ наиболѣе отрицательному, а отрицательный къ наиболѣе положительному іону, и все дѣло тутъ зависитъ отъ характера іоновъ, которые получаются при предварительной диссоціаціи исходныхъ молекулъ. Если же диссоціація исходныхъ молекулъ имѣла амфотерный характеръ, могутъ одновременно получаться изомерные продукты первоначальной реакціи присоединенія и послѣдующей реакціи окисленія и возстановленія.

Разсмотримъ простѣйшіе случаи окисленія и, именно, окисленіе обыкновеннаго этиловаго спирта въ альдегидъ и потомъ въ уксусную кислоту, являющееся яснымъ примѣромъ первой категоріи окислительныхъ и возстановительныхъ процессовъ.

Примѣры прямыхъ реакцій окисленія и возстановленія.

Въ составъ молекулы этиловаго спирта входятъ два углеродныхъ іона, изъ которыхъ одинъ еполна отрицательный, другой — смѣшаннаго характера съ двумя отрицательными и двумя-положительными зарядами.

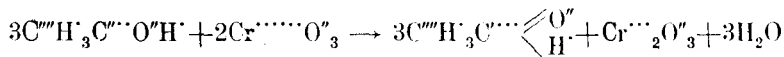


Будемъ дѣйствовать какимъ-либо изъ обыкновенныхъ неорганическихъ окислителей, напримѣръ, хромовымъ ангидридомъ $\text{Cr}^{\text{VI}} \text{O}_3$. Процессъ долженъ происходить совершенно аналогично, какъ происходятъ всѣ процессы окисленія и возстановленія въ минеральныхъ соединеніяхъ. Ионы Cr^{VI} должны гасить часть своихъ положительныхъ зарядовъ, оттягивая къ себѣ для этой цѣли электроны съ какого либо іона молекулы спирта. Спрашивается, съ какого же іона изъ всѣхъ іоновъ, составляющихъ эту молекулу? Нечего доказывать, что этимъ іономъ долженъ быть какой-нибудь изъ іоновъ углерода. Но ихъ въ составѣ молекулы входятъ два различныхъ: одинъ—сполна отрицательный, другой—смѣшаннаго характера.

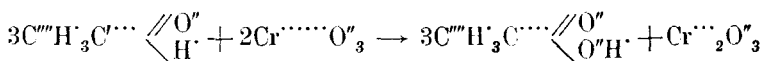
При изученіи реакцій обмѣннаго разложенія, имѣющихъ мѣсто при дѣйствіи галоидоводородныхъ кислотъ на молекулу этилового спирта, мы уже разобрали, что, именно, тутъ у этого углерода C^{IV} , имѣющаго смѣшанный характеръ, и происходитъ диссоціація молекулы. Съ отщепленіемъ при этой диссоціаціи гидроксильнаго іона OH' , именно, углеродный іонъ C^{IV} и оголяется. И вотъ при этомъ послѣднемъ находится, такъ сказать, *locus minoris resistentiae* молекулы, и, именно, онъ теряетъ еще электроны, при чемъ лишь только этотъ іонъ C^{IV} выпускаетъ одинъ только изъ двухъ, такъ сказать, благопріобрѣтенныхъ имъ электроновъ, вслѣдъ за этимъ послѣднимъ изъ системы этого атома съ уменьшеніемъ вслѣдствіе этого его устойчивости, выходитъ еще одинъ изъ коренныхъ электроновъ, входившихъ уже въ составъ его тѣла. Дѣло кончается тѣмъ, что іонъ C^{IV} обращается при этомъ въ іонъ C^{III} . Такимъ образомъ, іонъ C^{IV} теряетъ всего два электрона, между тѣмъ, какъ іонъ Cr^{VI} , который изъ 6-ти заряднаго легче всего дѣлается 3-хъ заряднымъ, долженъ получить для погашенія 3 положительныхъ зарядовъ не 2, а цѣлыхъ 3 электрона. Отсюда нетрудно понять, что на 3 молекулы спирта придется взять 2 молекулы CrO_3 . Новые іоны C^{III} уже не могутъ теперь, какъ прежніе іоны C^{IV} , притягивать по два іона H' , а лишь по одному; изъ трехъ же своихъ положительныхъ зарядовъ каждый изъ нихъ тратитъ на стяженіе со вторымъ углероднымъ іономъ своей молекулы одинъ зарядъ, а двумя другими каждый іонъ C^{III} долженъ стянуться съ іономъ кислорода, все равно изъ группы ли OH , входившей въ составъ молекулы спирта, или изъ кислородовъ, освободившихся изъ хромового ангидрида. Получается вмѣсто каждой молекулы

спирта $C^{IV}H_3-C^{III} \begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown OH \end{matrix}$ молекула альдегида $C^{IV}H_3C^{IV} \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$ Урав-

нение такого процесса окисления спирта выразится слѣдующимъ образомъ:



Аналогично разсуждая, мы легко можемъ вывести, какъ идетъ процессъ дальнѣйшаго окисления уксуснаго альдегида въ уксусную кислоту. Процессъ окисления и тутъ направляется на іонъ C^{III} , который теперь представляетъ систему еще менѣе устойчивую, чѣмъ прежній іонъ C^{IV} . При дальнѣйшемъ окисленіи іонъ C^{III} уже переходитъ такимъ же порядкомъ въ іонъ C^{IV} , какимъ іонъ C^{III} переходилъ въ C^{IV} ; освобождающійся изъ CrO_3 іонъ $O^{\prime\prime}$, переходя къ этому новому іону C^{IV} однимъ изъ своихъ отрицательныхъ зарядовъ стягивается съ нимъ, а другимъ — съ отходящимъ отъ этого послѣдняго іономъ H . Процессъ идетъ по слѣдующему уравненію:

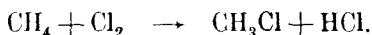


Въ разсмотрѣнныхъ сейчасъ обоихъ примѣрахъ окисления спирта въ альдегидъ и альдегида въ кислоту мы имѣемъ на первый взглядъ какъ бы случаи окисления въ прямомъ смыслѣ этого слова, т.-е. случаи прямого дѣйствія кислорода, и во второмъ изъ этихъ примѣровъ мы видимъ даже прямое присоединение атома кислорода къ молекулѣ. Мы теперь уже знаемъ, что въ сущности роль іоновъ кислорода здѣсь чисто пассивная, активнымъ же работникомъ, такъ сказать, является здѣсь 6 зарядный іонъ Cr^{VI} .

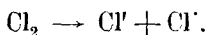
Значительно болѣе ясный и очевидный примѣръ окисления въ болѣе широкомъ смыслѣ слова мы можемъ видѣть въ столь часто встрѣчающихся въ органическихъ синтезахъ реакціяхъ прямого дѣйствія галогидовъ на углеводороды, при которыхъ получаютъ галогидосубституты этихъ послѣднихъ. Одновременно мы въ дѣйствіи галогидовъ можемъ видѣть примѣръ второй изъ указанныхъ выше категорій окислительныхъ и восстановительныхъ процессовъ, когда этимъ послѣднимъ предшествуетъ реакція обмѣннаго раз-

Дѣйствіе галогидовъ.

ложения. При дѣйствіи газообразнаго хлора на метанъ мы получаемъ хлористый метиль и хлороводородъ:



Мы уже видѣли, что, по Нефу, метанъ, можно предполагать, диссоциируетъ на сложный іонъ CH_3' и іонъ H' , а молекулу Cl_2 мы можемъ представить себѣ состоящей изъ одного отрицательнаго и одного положительнаго іона хлора:

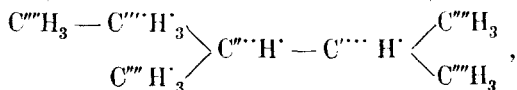


Послѣднее можно считать доказаннымъ прямымъ опытомъ, такъ какъ при электролизѣ раствора іода удалось обнаружить, что молекула этого галоида, распадается на іоны I' и I' , которые притягиваются электродами противоположныхъ знаковъ и вслѣдствіе этого при электролизѣ выдѣляется іодъ въ электронейтральномъ видѣ на обоихъ электродахъ. Что же касается диссоціи молекулы метана на іоны CH_3' и H' , то возможность ея дѣлается намъ понятной, если вспомнимъ, что такое присоединеніе галоида къ метану происходитъ на свѣту, лучи же свѣта всегда способствуютъ и вызываютъ диссоцію. При взаимодействіи получающихся такимъ образомъ іоновъ метана и хлора отрицательный метиль CH_3' долженъ стянуться съ положительнымъ іономъ Cl' , а положительный іонъ H' съ іономъ Cl' . На этомъ, однако, дѣло не останавливается, а сейчасъ же іонъ Cl' окисляетъ іонъ C'''' метиловой группы, образуя въ немъ одинъ положительный зарядъ вмѣсто одного изъ четырехъ отрицательныхъ, самъ же іонъ хлора Cl' переходить при этомъ въ іонъ Cl' .

Установивъ такого рода точку зрѣнія на реакціи замѣщенія, играющія такую колоссальную роль въ органическомъ синтезѣ, и въ частности установивъ подобный взглядъ на реакцію образованія галоидосубститутовъ, мы теперь легко можемъ обосновать тѣ эмпирическія правила, какія можно установить относительно порядка замѣщенія галоидами водородовъ, какъ въ углеводородахъ, такъ и въ другихъ органическихъ соединеніяхъ. Говоря объ окисленіи молекулы этиловаго спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ въ альдегидъ, мы уже разобрали тѣ основанія, почему окисленію подвергается углеродъ не метильной группы CH_3 , а второй группы CH_2OH : мы признали, что первый углеродъ C'''' какъ сполна отрицательный, долженъ труднѣе сдавать электроны, чѣмъ второй, уже потерявшій свою устойчивость при полученіи пер-

выхъ двухъ своихъ положительныхъ зарядовъ. Совершенно также мы должны разсуждать, разбирая, напримѣръ, реакцію образованія моносубституата при дѣйствиі свободнаго хлора на пропанъ $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$. Изъ трехъ углеродныхъ іоновъ, входящихъ въ составъ этой частицы, въ двухъ метиловыхъ группахъ мы имѣемъ сполна отрицательные іоны ($\text{C}^{\text{---}}$): въ среднемъ же углеродномъ іонѣ мы должны допускать смѣшанный характеръ, т.-е. должны допускать присутствіе двухъ отрицательныхъ зарядовъ, перешедшихъ на этотъ углеродъ съ двухъ атомовъ Н, и два положительныхъ, образовавшихся вслѣдствіе перехода собственныхъ электроновъ этого углерода на два сосѣдніе углерода. Повидимому, въ молекулѣ пропана всего больше диссоциируетъ положительный іонъ Н', стоящій при такомъ смѣшаннаго характера углеродѣ, такъ какъ его отталкиваютъ изъ системы этой молекулы два положительныхъ заряда этого углерода. А если дѣло обстоитъ такъ, то понятно, что изъ трехъ углеродовъ сдаетъ электронъ атому реагирующаго галоида скорѣе средней углеродъ группы $\text{C}^{\text{---}}\text{H}_2$, а не оба крайніе, образующіе метиловыя группы $\text{C}^{\text{---}}\text{H}_3$, тѣмъ болѣе, что окислительный процессъ интенсивнѣе долженъ имѣть мѣсто при окисленіи іона $\text{C}^{\text{---}}$, а не іоновъ $\text{C}^{\text{---}}$ обѣихъ метильныхъ группъ.

Если же мы возьмемъ углеводородъ болѣе сложный, гдѣ рядомъ съ метильными CH_3 — и метиленовой CH_2 < имѣются еще группы $\text{CH} <$, то окислительное дѣйствіе галоида направляется на эту послѣднюю группу. Если мы, напримѣръ, имѣемъ углеводородъ такого строенія:



то дѣйствіе хлора должно направиться въ первую очередь на углеродъ группы $\text{C}^{\text{---}}\text{H}$, далѣе на углеродъ группы $\text{C}^{\text{---}}\text{H}$, еще далѣе на группу $\text{C}^{\text{---}}\text{H}_2$ и уже послѣ этого на группы метильныя $\text{C}^{\text{---}}\text{H}_3$.

Эмпирическія правила, установленныя по поводу порядка замѣщенія водородныхъ атомовъ углеводородовъ, также сводятся къ тому, что *прежде всего замѣщаются водороды, стоящіе при наименьше гидрированныхъ углеродахъ, при равныхъ условіяхъ водороды, связанные въ третичномъ порядкѣ, замѣщаются легче,*

чьмъ связанные во вторичномъ, а эти послѣдніе — легче, чѣмъ въ первичномъ. Эти эмпирическія правила впервые установлены В. В. Марковниковымъ ¹⁾, который первый серьезно задумался надъ затронутыми еще А. М. Бутлеровымъ и А. Кекуле вопросами о взаимномъ вліяніи элементарныхъ частей, входящихъ въ составъ сложной частицы, и пришелъ къ болѣе, чѣмъ его предшественники, опредѣленному заключенію, что химическая натура сложной частицы вполне опредѣляется натурой, количествомъ, химическимъ строеніемъ и взаимнымъ вліяніемъ составляющихъ ее частей. И вотъ въ частности, устанавливая свои правила о замѣщеніи водородовъ въ предѣльныхъ углеводородахъ, Марковниковъ объясняетъ указанный имъ порядокъ замѣщенія тѣмъ, что все дѣло здѣсь зависитъ отъ того обстоятельства, сколько своего сродства углероды, съ коими соединены водороды, потратили на связь съ другими углеродами, и, чѣмъ больше сродства ими на эту связь потрачено, тѣмъ легче подвергаются замѣщенію соединенные съ ними водороды. Въ сущности, эти эмпирическія правила говорятъ то же, что нашъ выводъ, основанный на электронной теоріи; но мы понимаемъ, что эта послѣдняя, во-первыхъ, даетъ намъ теоретическое обоснованіе порядка замѣщенія, и, во-вторыхъ, какъ мы это можемъ видѣть, въ послѣднемъ изъ указанныхъ примѣровъ, идетъ дальше эмпирическихъ правилъ, такъ какъ даетъ возможность рѣшить, какъ должно идти замѣщеніе, когда имѣются двѣ группы, въ которыхъ водородъ одинаково связанъ съ углеродами въ третичномъ порядкѣ.

Слѣдуетъ указать, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ рядомъ съ главнымъ продуктомъ замѣщенія получается еще одинъ или нѣсколько побочныхъ. Напримѣръ, при дѣйствіи хлора на *нормальный пентанъ* $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ рядомъ съ главнымъ продуктомъ $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHCl} - \text{CH}_3$ получается также хлоридъ $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$. Въ данномъ случаѣ образованіе второго изомера, въ которомъ хлоръ становится при одномъ изъ наиболѣе отрицательныхъ углеродовъ, объясняется прежде всего возможной амфотерной диссоціаціей молекулы углеводорода, кромѣ того и притомъ главнымъ образомъ, еще сильной окислительной способностью хлора, который, конечно, въ состояніи окислить и наиболѣе отрицательные угле-

¹⁾ Марковниковъ. Матеріалы къ вопросу о взаимномъ вліяніи атомовъ Казань. 1864.

роды. Ничего подобного не происходит, если вмѣсто хлора дѣйствуетъ бромъ: при бромированіи нормальныхъ параффиновъ получаются вторичные бромиды, т.-е. бромъ становится только при наименѣе отрицательномъ іонѣ углерода, что объясняется значительно меньшей окислительной способностью брома. При прямомъ дѣйствіи іода углеводородъ уже вовсе не образуетъ никакихъ іодосубститутовъ, такъ какъ окислительная способность іода для окисленія даже наименѣе отрицательнаго іона углерода недостаточно велика.

Тѣ же самыя соображенія, которыя выясняютъ намъ, почему при полученіи моногалогидосубститутовъ прежде всего замѣщается водородъ, стоящій при углеродѣ, имѣющемъ наименьшее число отрицательныхъ и въ тоже время, наибольшее число положительныхъ зарядовъ, — эти же соображенія даютъ намъ основаніе рѣшить, куда долженъ становиться второй атомъ галоида при дальнѣйшемъ дѣйствіи галоида на моногалогидосубститутъ. Онъ опять долженъ становиться къ углероду съ наименьшимъ количествомъ отрицательныхъ и наибольшимъ количествомъ положительныхъ зарядовъ. Такимъ углеродомъ еще съ большимъ основаніемъ мы должны считать тотъ углеродъ, къ которому уже присоединился первый атомъ галоида. Такимъ образомъ, мы съ полнымъ основаніемъ можемъ предвидѣть, что при дальнѣйшемъ дѣйствіи, напримѣръ, хлора на хлористый этиль $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ мы получимъ отнюдь не $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$, т.-е. этиленхлоридъ, а получимъ CH_3CHCl_2 т.-е. этилиденхлоридъ.

Совершенно также должно идти дѣло замѣщенія іоновъ водорода галоидами въ такихъ дериватахъ углеводородовъ, которые содержатъ углеродныя группы, уже замѣстившія какимъ-нибудь порядкомъ одинъ изъ своихъ водородныхъ іоновъ другимъ отрицательнымъ іономъ, напримѣръ, іономъ OH' , NH_2' и т. п. Уже изъ самаго факта предшествовавшаго замѣщенія водородовъ этой группы отрицательными іонами слѣдуетъ, что отрицательный характеръ входящаго въ эту группу углерода уже ослабленъ. Вслѣдствіе этого замѣщеніе водорода галоидомъ въ спиртѣ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ идетъ значительно легче, чѣмъ въ углеводородѣ CH_3CH_3 . Но мы позднѣе однако поймемъ, что подобнаго рода процессы дальнѣйшаго замѣщенія могутъ осложняться новыми процессами вторичнаго происхожденія.

Дальнѣйшее замѣщеніе галоидами водородовъ въ моногалогидосубституатахъ и другихъ моно-субституатахъ.

Относительно порядка дальнѣйшаго замѣщенія галоидами водорода въ галоидосубституатахъ и другихъ моносубституатахъ предѣльныхъ углеводовъ тоже установлены эмпирическія правила тѣмъ же *В. В. Марковниковымъ*, и, именно, слѣдующія: 1) *если хлоръ замѣщаетъ часть водорода, принадлежащаго одному углеродному паю въ составъ углеводорода, то остальные эквиваленты того же углерода, связанные водороднымъ сродствомъ, получаютъ особенное стремленіе вступить во взаимодействіе съ хлоромъ*; 2) *замѣщенію подвергаются всегда водородные паи, находящіеся подъ ближайшимъ вліяніемъ кислорода*. Эти эмпирическіе свои выводы Марковниковъ старался объяснить тѣми же взаимными вліяніями элементарныхъ частей, входящихъ въ составъ частицы, но эти послѣднія правила интересны тѣмъ, что, устанавливая ихъ, Марковниковъ высказался противъ выводовъ, установленныхъ изъ наблюденій надъ замѣщеніемъ галоидами водорода въ ароматическихъ углеводородахъ *А. Кекуле*, который образованіе метасоединеній при замѣщеніи второго водорода въ бензолѣ, объяснялъ тѣмъ, что однородные атомы не одарены взаимнымъ притяженіемъ, а напротивъ стремятся по возможности избѣгать близкаго сосѣдства. Мы видимъ, что эмпирическія правила Марковникова, опять устанавливають то же, къ чему приводятъ требованія электронной теоріи.

Не меньше интереса представляетъ изученіе **Дѣйствіе галоидовъ на ароматическіе углеводороды.** съ точки зрѣнія электронной теоріи дѣйствія галоидовъ на *ароматическіе* углеводороды, въ которыхъ, какъ показалъ Кекуле, замѣщеніе идетъ въ особомъ имъ установленномъ порядкѣ, и здѣсь, какъ мы уже знаемъ, нѣтъ соответствія съ правилами *В. В. Марковникова*, установленными имъ для углеводовъ жирнаго ряда. Обыкновенно такого рода процессъ называютъ образованіемъ ароматическихъ галоидосубституатовъ и, на примѣръ, вопросъ о тѣхъ мѣстахъ, которыя въ ароматической молекулѣ занимаютъ галоиды, изучаютъ въ одной главѣ съ вопросомъ о мѣстахъ, занимаемыхъ другими субституирующими водородъ іонами, какъ іоны NO_2' , $\text{SO}_3\text{H}'$, NH_2' и т. п. Основаніемъ къ этому служитъ то, что подъ понятіемъ *субституціи* еще со временъ *Дюма*, который еще въ 1834 г. ввелъ это слово въ научную терминологію, разумѣютъ замѣщеніе элементарныхъ атомовъ, входящихъ въ составъ химическаго соединенія, какимъ-либо другимъ въ количествѣ, пропорціональномъ ихъ валентности. Позднѣе подъ этимъ понятіемъ субституціи

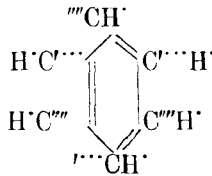
стали разумѣть замѣщеніе только въ органическихъ соединеніяхъ и притомъ, главнымъ образомъ, прямое замѣщеніе связанныхъ съ углеродами атомовъ водорода какими-либо другими атомами или радикалами, и эти то атомы или радикалы и стали называть *субституентами*. До сравнительно недавняго времени считалось при этомъ, что въ жирномъ ряду такими субституентами могутъ быть исключительно галоиды, пока работы *М. И. Коновалова* ¹⁾ не показали, что при дѣйствіи слабой HNO_3 при $130\text{--}140^\circ$ водороды жирныхъ углеводородовъ могутъ замѣщаться непосредственно группами NO_2 и давать нитропроизводныя. Въ ароматическихъ же углеводородахъ съ давнихъ поръ считалось возможнымъ водороды сравнительно легко замѣщать не только галоидами Cl , Br и даже при извѣстныхъ условіяхъ и I , но также очень легко группами NO_2 , SO_3H , *амилами* и *ацилами*. Порядокъ замѣщенія и мѣста, которыя при этомъ занимаютъ всѣ эти атомы или группы, какъ указано выше, изучается обыкновенно по одному общему шаблону.

Между тѣмъ мы теперь понимаемъ, что въ дѣйствіи галоидовъ на ароматическіе углеводороды и дѣйствіи азотной кислоты при нитрованіи или сѣрной при сульфированіи мы имѣемъ процессы, рѣзко отличающіеся между собой по своему существу. Процессы нитрованія и сульфированія ароматическихъ соединений, уже разсмотрѣнные нами выше, слѣдуетъ считать, несомнѣнно, процессами перваго типа, т.-е. реакціями обмѣннаго разложенія, и въ нихъ положительныя іоны H^+ просто замѣщаются положительными же группами NO_2^+ или SO_3H^+ безъ какихъ-либо глубокихъ измѣненій зарядовъ на тѣхъ углеродахъ, къ которымъ онѣ прилегаютъ. Но совершенно иначе идетъ дѣло при замѣщеніи іоновъ H^+ галоидами. Говоря о замѣщеніи галоидами іона H^+ въ метанѣ, мы уже указывали, что дѣйствующая при этомъ молекула, напримѣръ, Cl_2 должна состоять изъ іона Cl^+ и іона Cl' . Сначала имѣетъ мѣсто простое замѣщеніе положительнаго H^+ положительнымъ же іономъ Cl^+ . Но мы уже знаемъ, что вслѣдъ за этимъ имѣетъ мѣсто окисленіе іона углерода съ уменьшеніемъ количества его отрицательныхъ зарядовъ и одновременное возстановленіе іона Cl^+ до іона Cl' , т.-е. имѣетъ мѣсто глубокій процессъ окисленія углероднаго іона. Вотъ съ этой точки зрѣнія мы и должны подойти къ дѣйствію галоидовъ на ароматическіе углеводороды.

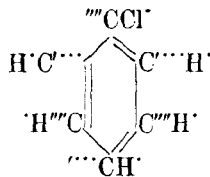
¹⁾ „Нитрирующее дѣйствіе азотной кислоты на углеводороды предѣльнаго характера“. Диссертація. Москва. 1893 г.

Измѣненія въ углеродныхъ зарядахъ при дѣйстви галоидовъ.

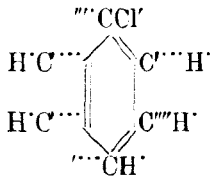
Будемъ дѣйствовать молекулой Cl_2 , представленной іонами Cl' и Cl'' на молекулу бензола:



Мы уже знаемъ, что въ молекулѣ бензола диссоціируетъ также и тотъ іонъ H' , который стоитъ у наиболѣе отрицательнаго углерода C''' ; этотъ послѣдній въ состояніи настолько оттянуть къ себѣ отрицательное поле валентнаго электрона съ атома водорода, что іонъ водорода отрывается отъ этого отрицательнаго углероднаго іона при дѣйстви инфракрасныхъ лучей. Вслѣдствіе этого положительный іонъ Cl' имѣетъ возможность связаться съ бензольнымъ углеродомъ наиболѣе отрицательнымъ и образуетъ молекулу такого строенія:



Теперь долженъ начаться новый и притомъ энергичный процессъ окисленія іономъ Cl' сосѣдняго іона C''' . Изображенная выше молекула получитъ теперь такой видъ:



Но и этимъ дѣло не ограничивается: іонъ Cl' , энергично оттянувшій электроны съ іона C''' , настолько ослабитъ его систему, что теперь электронное равновѣсіе его съ сосѣдними углеродными іонами серьезно нарушится; онъ уже не въ состояніи пересиливать сосѣдніе углероды и оттягивать къ себѣ ихъ электроны;

ментальныхъ данныхъ таблица *Армстронга*, исправленная позднѣе *Голлеманомъ*, которая указываетъ мѣста, какія занимаютъ вторые субституирующіе бензольный водородъ атомы или группы. Эта таблица даетъ представленіе о взаимномъ вліяніи субституентовъ.

Первый элементъ или группа занимаютъ мѣсто при первомъ углеродѣ.	Второй элементъ или группа становится при углеродѣ, соответственно указанномъ цифрой.				
	Cl	Br	I	SO ₃ H	NO ₂
Cl	4 (2)	4 (2)	4	4	4 (2)
Br	—	4 (2)	—	—	4 (2)
I	—	—	—	—	4 (2)
OH	4 (2)	4 (2)	4 (2)	4 (2)	4 (2)
SO ₃ H	—	3	—	3 (4)	3 (2) (4)
NO ₂	3	3	—	3 (2) (4)	3 (2) (4)
NH ₂	4	4	4	4	4 (2)
CH ₃	4 (2)	4 (2)	—	4 (2)	4 (2)
CO ₂ H	3	3	3	3 (4)	3 (2) (4)
CN	—	4	—	—	3

Въ таблицѣ цифра 2 обозначаетъ орто, 3—мета и 4—параположеніе второго субституента. Цифра безъ скобокъ указываетъ положеніе второго субституента въ главномъ продуктѣ замѣщенія. Но рядомъ съ главнымъ продуктомъ часто получается нѣкоторое количество одного и даже двухъ разныхъ побочныхъ продуктовъ, и положеніе второго субституента въ побочныхъ продуктахъ соответственно указано цифрой въ скобкахъ. Видимъ, чаще всего рядомъ съ главнымъ изомеромъ, гдѣ второй субституентъ занимаетъ параположеніе, получается въ большинствѣ случаевъ нѣкоторое количество ортоизомера. Это намъ понятно, потому что въ пара и ортоположеніи мы всегда имѣемъ углероды или съ одинаковыми зарядами или, во всякомъ случаѣ, съ одинаковымъ преимущественнымъ характеромъ зарядовъ. Но мы на таблицѣ встрѣчаемъ еще случаи, когда рядомъ съ мета мы имѣемъ положеніе

орто и пара. Эти случаи сравнительно очень рѣдки и объясняются уже знакомой намъ частичной амфотерной диссоціаціей молекулъ.

Положенія вторыхъ субституентовъ въ главныхъ продуктахъ замѣщенія, какъ мы видимъ, строго согласуется съ знакомыми намъ требованіями электронной теоріи, между тѣмъ какъ раньше наблюдаемому на опытѣ взаимному вліянію субституентовъ нельзя было подыскать теоретическаго обоснованія.

Намъ остается еще разсмотрѣть примѣры реакцій окисленія въ органическихъ соединеніяхъ, когда объектомъ окислительнаго или восстановительнаго процесса можетъ явиться не только іонъ углерода, но также іонъ какого-либо другого элемента, входящаго въ составъ той же органической молекулы. Такими іонами могутъ быть, на примѣръ, іоны азота, сѣры, фосфора и другихъ имъ подобныхъ элементовъ; объ іонахъ водорода и кислорода при этомъ говорить не приходится вовсе, такъ какъ дальше окислить іонъ Н' нельзя, а іонъ О"—сравнительно очень трудно, и наоборотъ, сравнительно трудно восстановить іонъ Н' и вовсе невозможно дальше восстанавливать іонъ О". Въ тѣхъ случаяхъ, когда взятая органическая молекула содержитъ еще іоны азота, сѣры и т. п. элементовъ, окислительному или восстановительному воздѣйствію окислителя или восстановителя могутъ подвергнуться или только іоны углерода, или только такіе чужіе іоны, съ этимъ углеродомъ связанные, или, наконецъ, и тѣ и другіе одновременно.

Окисленіе другихъ, кромѣ углерода, іоновъ органической молекулы.

Ходъ окислительнаго или восстановительнаго процессовъ прежде всего во всѣхъ такихъ случаяхъ зависитъ отъ характера или типа диссоціаціи, какой можетъ имѣть мѣсто или хотя бы предпочтительнѣе имѣеть мѣсто во взятой въ реакцію органической частицѣ. Процессъ окисленія или восстановленія, или, иначе,—процессъ отщепленія или, наоборотъ, присоединенія электроновъ, какъ мы уже знаемъ, легче всего долженъ касаться тѣхъ оголенныхъ, такъ сказать, пунктовъ диссоціированной молекулы, гдѣ произошелъ разрывъ ея на іоны. Но, если, какъ это очень часто бываетъ, диссоціація молекулы носитъ амфотерный характеръ, то, естественно, возможенъ также двоякаго рода процессъ окисленія или восстановленія, зависящій каждый отъ того или другого типа диссоціаціи. Рѣшающее значеніе при этомъ имѣеть, далѣе, сравнительное напряженіе свободныхъ зарядовъ, съ одной стороны, въ исходной органической молекулѣ или на свободныхъ

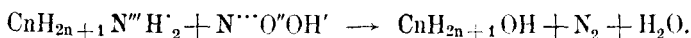
іонахъ, ею образуемыхъ, съ другой—на тѣхъ іонахъ окислителя или возстановителя, которые обусловливаютъ самую возможность окислительнаго или возстановительнаго процесса. Наконецъ важное значеніе имѣетъ прочность въ смыслѣ наименьшей способности къ электролитической диссоціаціи тѣхъ молекулъ, которыя должны образоваться отъ стяженія всѣхъ видовъ тутъ собирающихся іоновъ. Наибольшее развитіе получаетъ тотъ процессъ, который можетъ привести къ наихудшимъ іоногенамъ, и въ результатѣ все дѣло идетъ согласно требованіямъ закона деградациі энергіи въ сторону наиболѣе плохихъ іоногеновъ, и въ соответствующемъ направленіи развивается диссоціація первоначальной молекулы и работа окислителя.

Къ сожалѣнію, пока еще нѣтъ удовлетворительной сравнительной таблицы напряженій разныхъ іоновъ, и даже іоновъ реагентовъ, служащихъ наиболѣе употребительными окислителями или возстановителями. Поэтому судить объ естественномъ направленіи процесса, а точно также выбирать окислитель или возстановитель для опредѣленнаго процесса окисленія или возстановленія, какой мы желаемъ провести, мы можемъ чаще всего, основываясь пока только на эмпирическихъ данныхъ. Мы всего лучше увидимъ это на рядѣ примѣровъ.

Окисленіе жирныхъ аминовъ.

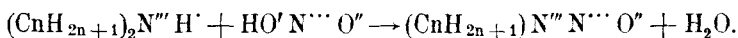
Подвергнемъ окислительному дѣйствію слабого окислителя, на примѣръ, іона N^{+++} азотистой кислоты, какой-нибудь первичный, вторичный и третичный аминъ жирнаго ряда. Всего сильнѣе отрицательный характеръ азота въ аминахъ жирнаго ряда выраженъ въ первичномъ аминѣ, въ которомъ іонъ азота легко получаетъ два электрона отъ двухъ связанныхъ съ нимъ водородныхъ атомовъ; слабѣе отрицательный характеръ азота, хотя онъ и тутъ образуетъ трехзарядный отрицательный іонъ, долженъ сказываться во вторичномъ аминѣ, и еще слабѣе—въ третичномъ аминѣ. Чѣмъ сильнѣе отрицательный характеръ іона N^{+++} , тѣмъ слабѣе можетъ оказаться его связь съ соответствующимъ углероднымъ іономъ, такъ какъ возможно, что въ этомъ послѣднемъ останется лишь сравнительно небольшой сегментъ отрицательнаго поля перешедшаго отъ него къ N^{+++} электрона, который только и вяжетъ оба іона между собой. Вслѣдствіе этого связь іона N^{+++} съ органическимъ радикаломъ и іонами водорода въ первичномъ аминѣ всего слабѣе, во вторичномъ — сильнѣе и въ третичномъ — еще сильнѣе, и поэтому разрывъ связи радикала съ іономъ азота всего легче произойдетъ

въ первичномъ аминѣ, значительно труднѣе — во вторичномъ и еще труднѣе — въ третичномъ. При дѣйствиіи молекулы азотистой кислоты $N'''O''(OH)'$ на первичный аминъ, входящій въ составъ послѣдняго іонъ N''' окисляется легко, и мы получаемъ:



Видимъ, что іонъ N''' сполна окисляется до электронейтральнаго атома, одновременно возстановляется іонъ N''' также до электронейтральнаго атома, оба они даютъ молекулу N_2 . Углеродный іонъ при этомъ нисколько не измѣняется и соединяется съ іономъ OH' , являющимся какъ бы однимъ изъ обломковъ распавшейся молекулы $N'''O''(OH)'$; въ то же время іонъ O'' съ двумя іонами H' даетъ плохо диссоціирующую молекулу воды.

При дѣйствиіи азотистой кислоты на вторичные амины $(C_nH_{2n+1})_2NH$ никакой реакціи окисленія ни іона N''' , ни углеродныхъ іоновъ не происходитъ вовсе, и дѣло ограничивается просто реакціей перваго типа, при чемъ образуется *нитрозаминъ*:

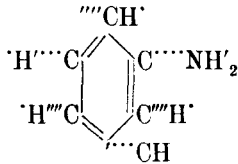


Если, наконецъ, азотистой кислотой дѣйствовать на третичный аминъ, реакціи не происходитъ вовсе. Здѣсь не можетъ происходить даже и реакціи перваго типа влѣдствіе указаннаго уже выше болѣе крѣпкаго стяженія органическихъ радикаловъ съ іономъ N''' и полного отсутствія или крайне слабаго развитія диссоціаціи молекулы амина въ нужномъ для реакціи направленіи.

Обратимъ вниманіе, что даже дѣйствиіе азотистой кислоты на первичный аминъ мы могли бы свести къ своеобразной реакціи обмѣннаго разложенія, при которой положительный іонъ N''' соединяется съ отрицательнымъ іономъ N''' . Возможно, что они, не измѣняясь, и даютъ сразу комбинацію $N'''N'''$, такъ какъ при окислительномъ процессѣ въ первую очередь должны были бы подвергнуться окисленію іоны углерода, даже если они представлены сполна отрицательными іонами C''' , не говоря уже объ іонахъ смѣшаннаго характера; и только послѣ окисленія іоновъ углерода могло бы начаться окисленіе іона N''' . И въ самомъ дѣлѣ, при окисленіи, напримѣръ, этиламина такимъ окислителемъ, какъ хромовый ангидридъ, этильная группа окисляется въ уксусную кислоту, а аминная группа $N'''H_2$ не окисляется вовсе и, съ присоединеніемъ къ ней изъ продуктовъ распада еще одного іона H' , даетъ амміакъ.

**Окисленіе и воз-
становленіе аро-
матическихъ ами-
новъ.**

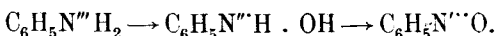
Далеко не такъ легко такой процессъ окисленія органическаго радикала можетъ имѣть мѣсто при дѣйствии окислителей на амины ароматическіе, напримѣръ, на анилинъ, въ которомъ іонъ NH_2' связанъ съ углеродомъ, имѣющимъ заряды исключительно положительные:



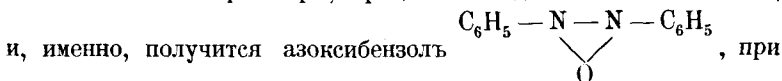
Отрицательное поле электрона, соединяющаго іонъ H' съ іономъ N''' должно глубоко уйти въ сторону послѣдняго и только еще небольшимъ сегментомъ оно можетъ еще оставаться въ толщѣ водороднаго атома. Наоборотъ, этого не должно быть съ электрономъ, соединяющимъ іонъ C'''' съ тѣмъ же іономъ N''' никакихъ отталкивающихъ силъ, какія имѣютъ мѣсто, напримѣръ, въ молекулѣ первичнаго жирнаго амина, гдѣ отрицательные заряды смѣшаннаго углероднаго іона отталкивающимъ образомъ дѣйствуютъ на отрицательный іонъ N'''' , здѣсь нѣтъ и въ поминѣ. Съ другой стороны электрическое поле электрона, соединяющаго іонъ C'''' съ іономъ N'''' , значительно глубже охватываетъ еще іонъ C'''' , съ котораго онъ оттянутъ іономъ N'''' , чѣмъ это имѣетъ мѣсто съ іономъ H' . И въ самомъ дѣлѣ, въдѣ углеродъ и азотъ сосѣди въ системѣ элементовъ, и напряженіе электроновъ на нихъ не можетъ различаться такъ рѣзко, какъ между тѣмъ же азотомъ и водородомъ. Естественно поэтому, что преобладающимъ типомъ диссоціаціи молекулъ здѣсь будетъ по мѣсту связи іона N''' съ іономъ H' , а не по мѣсту связи его съ соотвѣтствующимъ углероднымъ іономъ бензольнаго радикала. И окислительный процессъ долженъ направляться въ сторону азотнаго іона, а не углероднаго, тѣмъ болѣе, что іону C'''' и окисляться дальше нельзя, какъ іону сполна положительному. Степень же окислительнаго процесса теперь будетъ зависѣть отъ окислительнаго напряженія того окислителя, какой мы возьмемъ въ дѣло: мы можемъ одинъ только отрицательный зарядъ іона N''' замѣнить положительнымъ, можемъ—два и три, и можемъ окончить окислительный процессъ тѣмъ, что изъ отрицательнаго іона N''' получимъ положительный іонъ съ максимальной положительной зарядностью, на какую только способенъ атомъ азота. По

мѣрѣ же превращенія іона N''' въ положительный іонъ станетъ все слабѣе и слабѣе напряженіе электроновъ на азотѣ, и, когда іонъ N''' обратится только въ іонъ N''', дѣло кончится тѣмъ, что даже слабый сосѣдній іонъ углерода C'''' уже будетъ въ состояніи перетянуть къ себѣ послѣдніе два электрона, что іонъ N''' еще можетъ сдать.

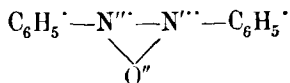
Все дѣло здѣсь зависитъ прежде всего отъ величины и напряженія работающаго тутъ съ самаго начала окислителя. Чѣмъ меньше его окислительное напряженіе, а также его концентрація, тѣмъ меньшее развитіе получить окислительный процессъ, направленный на окисленіе іона азота N'''. При дѣйствіи, напримѣръ, смѣси двухромовоокислаго калия и сѣрной кислоты процессъ идетъ такъ:



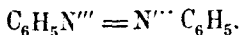
Дальнѣйшее окисленіе нитрозобензола C₆H₅NO въ нитробензолъ идетъ уже очень легко даже съ окислителями меньшаго окислительнаго напряженія, чѣмъ у іона Cr'''''. Если мы вмѣсто хромовой смѣси на анилинъ будемъ дѣйствовать другимъ окислителемъ съ инымъ напряженіемъ, напримѣръ, марганцевоокислымъ натріемъ въ алкогольномъ растворѣ, процессъ пойдетъ нѣсколько иначе,



образованіи котораго въ дѣло вступаютъ сразу двѣ молекулы анилина, при чемъ въ одной лишь одинъ отрицательный зарядъ азотнаго іона переходитъ въ положительный, а въ другой—два. Электронное строеніе азоксибензола, слѣдовательно, можетъ быть представлено слѣдующимъ образомъ:



При иной меньшей, чѣмъ въ предыдущемъ случаѣ, концентраціи того же реагента, рядомъ съ азоксибензоломъ получается еще другое производное анилина, а, именно, азобензолъ:



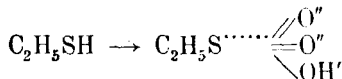
Но на практикѣ для полученія этихъ послѣднихъ ароматическихъ производныхъ, играющихъ немалую роль въ техникѣ, обыкновенно ведутъ процессъ обратный, т.-е. производятъ не окисленіе анилина, а, наоборотъ, возстановленіе нитробензола. И опять,

смотря по напряженію возстановителя и его концентраціи, получаютъ послѣдовательное возстановленіе группы NO_2 въ NH_2 . Если возстановителемъ брать растворъ хлористаго олова SnCl_2 въ KOH или просто желѣзныя опилки, получается азобензолъ $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}'' = \text{N}'''\text{C}_6\text{H}_5$; если на этотъ послѣдній или на исходный нитробензолъ дѣйствовать возстановителемъ съ большимъ возстановительнымъ напряженіемъ, напримѣръ цинковой пылью въ алкогольномъ растворѣ, получаютъ—гидразобензолъ $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}'''\text{H} \cdot \text{H} \cdot \text{N}''\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ и, наконецъ, если брать хотя бы желѣзныя опилки, но съ соляной кислотой или цинкъ съ уксусной кислотой, нитробензолъ сполна возстановливается до анилина.

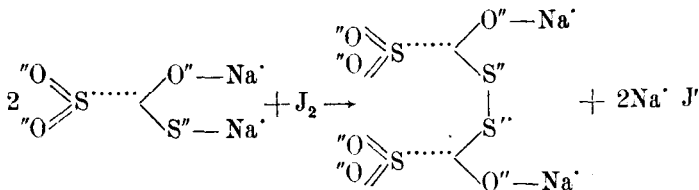
Не меньшій интересъ представляютъ собою **Окисленіе меркаптановъ и тиоэфировъ.** окислительные процессы, имѣющіе мѣсто при дѣйствіи окислителей на соединенія, въ которыхъ органической радикалъ связанъ съ сѣрой (а также селеномъ или теллуромъ), каковы *меркаптаны и тиоэфиры*. Меркаптаны аналогичны алкоголямъ, а тиоэфиры — простымъ эфирамъ; тѣ и другіе представляютъ собою производныя сѣроводорода аналогично тому, какъ простые спирты и эфиры являются производными воды, и связь іона H' съ сѣрой въ меркаптанѣ настолько же слабѣе связи іона H' съ кислородомъ въ спиртахъ, насколько она слабѣе въ молекулѣ сѣроводорода $\text{H}' - \text{SH}'$, чѣмъ въ молекулѣ воды $\text{H}' - \text{OH}'$. Меркаптаны поэтому, имѣютъ кислый характеръ, т.-е. водородный іонъ H' легко сравнительно можетъ отдиссоціировать и меркаптаны поэтому, напримѣръ, при дѣйствіи щелочей, даютъ *меркаптиды*; т.-е. соли. Способность меркаптана давать соль съ окисью ртути, какъ извѣстно, привела и къ самому названію меркаптана (*corpus mercurio aptum*).

Разберемъ теперь, какъ долженъ идти процессъ при дѣйствіи на меркаптанъ окислителей. Вслѣдствіе способности іона H' въ меркаптанѣ легко диссоціировать наиболѣе оголеннымъ мѣстомъ въ молекулѣ меркаптана и одновременно наиболѣе уязвимымъ при дѣйствіи окислителей является граница между іономъ S'' и іономъ H' . Естественно поэтому, что дѣйствіе окислителя прежде всего направляется на окисленіе, именно, іона S'' , а не органическаго радикала, какъ въ обыкновенныхъ спиртахъ. И въ этомъ надо усматривать наиболѣе рѣзкое отличіе меркаптановъ отъ спиртовъ. Что же касается предѣла окисленія іона S'' , то онъ зависитъ отъ окислительнаго напряженія окислителя, при чемъ легко мо-

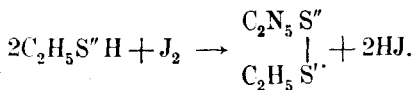
гутъ образовываться разныя соединенія, которымъ аналоги для кислородныхъ соединеній получаются лишь очень трудно или не получаются вовсе. Такимъ образомъ, при дѣйстви достаточно сильныхъ окислителей на меркаптанъ, какова азотная кислота, получается соответствующая *сульфокислота*, гдѣ ионъ сѣры уже имѣетъ шесть положительныхъ зарядовъ вмѣсто тѣхъ двухъ отрицательныхъ, что имѣетъ ионъ S'' въ меркаптанѣ, т.-е. послѣдній теряетъ цѣлыхъ 8 электроновъ, изъ нихъ 6 электроновъ перетягиваются при этомъ иономъ N'''''' азотной кислоты, а послѣдние 2 электрона оттягиваются сосѣднимъ иономъ углерода, что дѣлается возможнымъ влѣдствіе наступившаго ослабленія системы атома сѣры. Съ присоединеніемъ къ образуемому новому положительному иону S'''''' отрицательныхъ ионовъ O'' и OH', освобождающихся изъ молекулы азотной кислоты, меркаптанъ переходитъ въ сульфокислоту:



При бодрѣ умѣренномъ окислителѣ, напримѣръ, при дѣйстви электронейтральнаго іода, окислительный потенциалъ котораго сравнительно невеликъ, такъ далеко окисленіе іона S'' идти не можетъ и получается окислительный процессъ, аналогичный образованію тетраіоново-кислаго натрія при дѣствія іода на сѣрноватистокислый натрій:



Въ этомъ послѣднемъ случаѣ ионъ S'' окисляется до іона смѣшаннаго характера S'''. Точно такъ же происходитъ процессъ при окисленіи меркаптана іодомъ:



При этомъ образуются *дисульфиды*.

Соответствующія кислородныя соединенія, носящія названіе *пероксидовъ*, являются соединеніями крайне нестойкими: на-

Г Л А В А IV.

Реакція присоединенія къ предѣльнымъ соединеніямъ.

Мы переходимъ теперь къ третьему типу реакцій, именно, къ реакціямъ *присоединенія* и противоположнымъ имъ реакціямъ *разложенія*, или, вѣрнѣе, *расщепленія*. Эти реакціи въ области органической химіи играютъ гораздо большую роль, чѣмъ въ химіи минеральной, уже хотя бы по той причинѣ, что въ химіи органическихъ соединеній мы несравненно чаще встрѣчаемся съ непредѣльными соединеніями, которыя, какъ мы увидимъ, особенно склонны къ реакціямъ присоединенія или расщепленія. Всѣ возможныя реакціи присоединенія и расщепленія мы можемъ распредѣлить на слѣдующія довольно рѣзко различающіяся между собою группы:

Классификація реакцій присоединенія и разложенія или расщепленія.

а) реакціи присоединенія къ соединеніямъ предѣльнымъ съ образованіемъ новыхъ молекулъ опредѣленнаго атомнаго строенія;

б) реакціи присоединенія къ соединеніямъ непредѣльнымъ съ образованіемъ новыхъ молекулъ также опредѣленнаго атомнаго строенія;

в) реакціи отщепленія минеральныхъ или простѣйшихъ органическихъ молекулъ отъ болѣе сложныхъ органическихъ молекулъ;

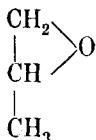
г) реакціи присоединенія къ предѣльнымъ соединеніямъ съ образованіемъ новыхъ молекулъ *комплекснаго* или *молекулярнаго* характера.

Разъ всѣ четыре группы реакцій, столь рѣзко, на первый взглядъ, отличающіяся одна отъ другой, мы относимъ къ одному общему типу химическихъ реакцій, то мы должны во всѣхъ нихъ признавать и умѣть констатировать одинъ и тотъ же общій характеръ дѣйствующихъ въ нихъ силъ притяженія. Всего желательнѣй, конечно, было бы, если бы при разсмотрѣннн отдѣльно каждой изъ этихъ группъ мы каждый разъ сумѣли бы доказать, что

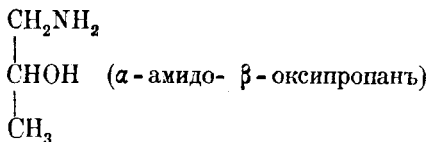
сущность дѣйствующихъ тутъ силъ притяженія носить тотъ же электронный характеръ, какой мы установили въ двухъ другихъ типахъ реакцій, уже изученныхъ нами ранѣе.

**Реакціи присоеди-
ненія къ молеку-
ламъ предѣльнаго
характера.**

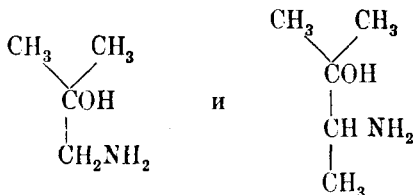
Реакціи присоединенія къ молекуламъ предѣльнаго характера служили предметомъ многочисленныхъ изслѣдованій, въ которыхъ авторы пытались установить хотя бы кое-какія обобщенія для объясненія случаевъ присоединенія простѣйшихъ молекулъ, каковы молекулы H_2O , NH_3 , CH_3NH_2 и т. п., къ органическимъ молекуламъ, относящимся къ гомологическимъ рядамъ различныхъ органическихъ соединений. Типичнымъ такимъ изслѣдованіемъ изъ новѣйшихъ работъ этого характера является, на примѣръ, работа *Красусскаго*¹⁾, изслѣдовавшаго реакціи присоединенія амміака къ органическимъ окисямъ. Онъ вывелъ эмпирическое правило, что въ такихъ реакціяхъ кислородъ окиси и молекула NH_3 образуютъ группы OH и NH_2 , изъ которыхъ первая присоединяется всегда къ наименѣе гидрогенизированному углеродному атому изъ связанныхъ съ кислородомъ двухъ атомовъ углерода, а группа NH_2 къ наиболѣе гидрогенизированному. Такимъ образомъ, на примѣръ, при дѣйствіи NH_3 на окись пропиленна



получается:



При дѣйствіи NH_3 на окись изобутилена и на окись триметилэтилена соотвѣтственно получаютъ соединенія:

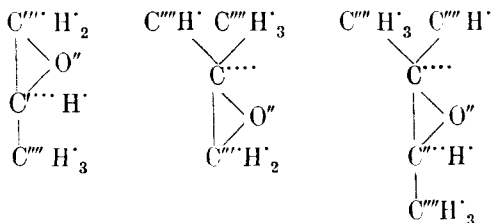


¹⁾ Красусскій. Изслѣдованіе реакціи амміака съ органическими окисями.

и т. д. Дѣйствительно, вполне соблюдается выведенное Красускимъ правило, что несимметрическія окиси и ихъ замѣщенные присоединяютъ амміакъ съ образованіемъ гидроксильной группы преимущественно при наименѣе гидрогенизированномъ атомѣ углерода. Ту же самую законность Красусскій прослѣдилъ при дѣйствіи на тѣ же окиси не амміака, а органическихъ аминовъ, напримѣръ, метиламина, этиламина и т. п.

Разберемъ теперь дѣйствіе NH_3 или аминовъ на несимметричныя окиси съ точки зрѣнія электронной теоріи. Напишемъ электронныя формулы стронія трехъ приведенныхъ нами выше окисей:

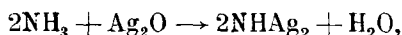
Электронное объясненіе правила Красусскаго.



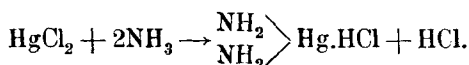
Обратимъ прежде всего вниманіе на то, что сухой амміакъ или сухіе амины, какъ это доказано *Кнорромъ* ¹⁾, вовсе не дѣйствуетъ на окиси, какъ въ то время водный амміакъ, или, напримѣръ, этиламинъ въ присутствіи воды дѣйствуетъ очень легко. Уже тотъ же Кнорръ объяснилъ обязательное присутствіе воды при этой реакціи необходимостью вызвать предварительную диссоціацію амміака или аминовъ для образованія іоновъ NH_2' и H' или $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}'$ и H' и т. д. На первый взглядъ кажется страннымъ, чтобы амміакъ NH_3 могъ диссоциировать на іоны NH_2' и H' при одновременной диссоціаціи его гидрата на іоны NH_4' и OH' . Но нетрудно понять, что тутъ имѣетъ мѣсто своеобразный случай амфотерной диссоціаціи, а эта послѣдняя является въ сущности въ достаточной степени обыкновеннымъ явленіемъ. Вспомнимъ, напримѣръ, одновременную диссоціацію молекулы HNO_3 на іоны H' и NO_3' и диссоціацію ея послѣ присоединенія одной молекулы воды на іоны ZOH' и NO'' . Іоны NH_4' и OH' въ водномъ амміакѣ являются результатомъ первоначальной диссоціаціи молекулы воды H_2O на іоны H' и OH' , причемъ іонъ NH_4' образуется

¹⁾ Ver, 32, 792, 1898.

вслѣдствіе послѣдующаго комплекснаго присоединенія молекулы NH_3 къ іону H^+ . Съ другой стороны, если мы допускаемъ диссоціацію воды на H^+ и OH^- , то мы должны допускать также способность амміака диссоціировать на H^+ и NH_2^- . Уже въ минеральной химіи мы имѣемъ рядъ случаевъ, доказывающихъ возможность подобной диссоціаціи амміака. При дѣйствиі, напримѣръ, амміака на окись серебра имѣеть мѣсто такой процессъ:

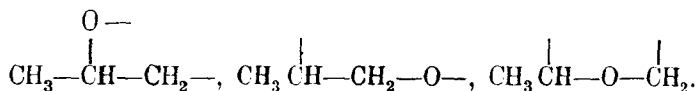


или при дѣйствиі амміака на селену получается:



О томъ, какимъ образомъ молекула органической окиси можетъ реагировать съ водой, ни Кноррь, ни тѣмъ менѣе Краускскій, не подумали вовсе. Между тѣмъ, мы и тутъ должны предполагать, какъ всегда, предварительную диссоціацію молекулы окиси. Нефъ, го-

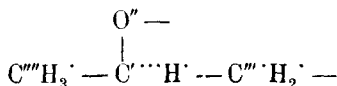
воря объ окиси пропилену $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \begin{matrix} \text{O} \\ \triangle \end{matrix} \text{CH}_2$, указываетъ, что она можетъ диссоціировать тройко, а именно:



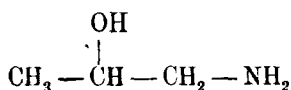
Однако, какъ указываетъ Нефъ, изъ реакцій окиси пропилену надо заключить, что больше всего диссоціація идетъ по первой изъ приведенныхъ формуль. О томъ, почему преимущественно

диссоціація идетъ по типу $\text{CH}_3 - \begin{matrix} \text{O} - \\ | \\ \text{CH} - \text{CH}_2 - \end{matrix}$ Нефъ не говоритъ ничего. Между тѣмъ на основаніи всего изложеннаго выше мы можемъ теперь дать этому послѣднему обстоятельству простое объясненіе: связь кислороднаго іона со среднимъ углеродомъ должна безусловно быть крѣпче, чѣмъ съ крайнимъ, такъ какъ срединный углеродный іонъ C''' имѣеть преимущественно положительный характеръ, въ то время, какъ крайній іонъ C'' — преимущественно отрицательный. Мы понимаемъ, что отрицательный іонъ O'' не можетъ столь прочно связываться съ іономъ C''' , какъ онъ

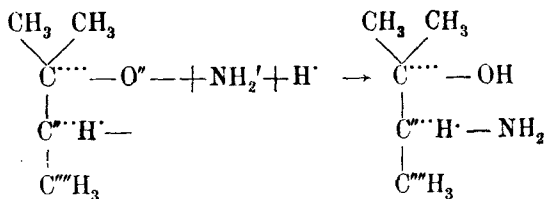
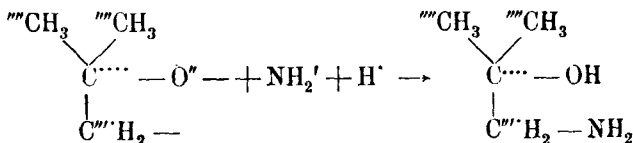
связанъ съ іономъ C'''' и поэтому вслѣдствіе дѣйствія ли инфракрасныхъ лучей, въ изобилии поглощаемыхъ водой и увеличивающихъ колебанія іоновъ, или другихъ какихъ-либо причинъ, вызывающихъ диссоцірующее дѣйствіе воды,—легче долженъ имѣть мѣсто разрывъ связи между іономъ O'' и іономъ C'''' , чѣмъ между первымъ и іономъ C'''' , вслѣдствіе чего и должна получиться преимущественная диссоціация окиси пропиленна по типу:



При дѣйствіи же іоновъ H' и NH'_2 на іонъ $CH_3 - \overset{O}{\underset{|}{CH}} - CH_2 -$ должно образоваться соединеніе:



Аналогично и также просто мы можемъ объяснить ходъ реакціи при дѣйствіи амміака или какого-нибудь амина на разныя другія окиси, напримѣръ:

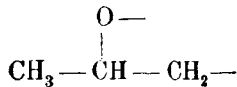


Видимъ, въ самомъ дѣлѣ реакціи должны итти строго согласно эмпирическому правилу Красусскаго.

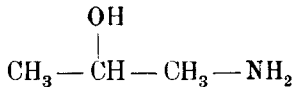
Обратимъ вниманіе, что въ основѣ только что изученной нами реакціи присоединенія молекулы амміака къ молекулѣ органической окиси лежитъ вполне основательное допу-

**Реакція присоеди-
ненія къ альдегидамъ, кетонамъ и
т. п. соединеніямъ.**

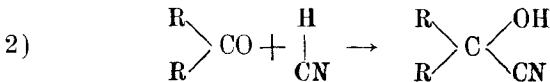
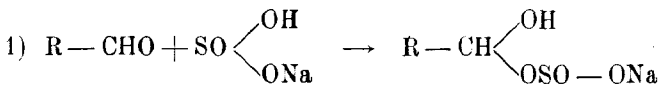
шение, что, напримѣръ, окись пропиленъ диссоціируетъ такимъ образомъ:



и изъ этого предположенія уже просто нами было выведено образование оксамида

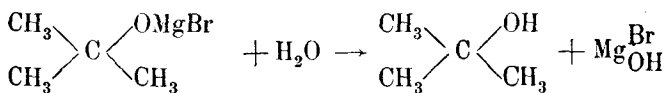
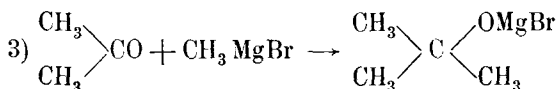
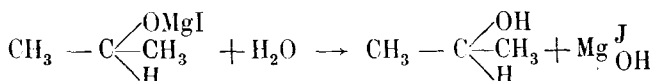
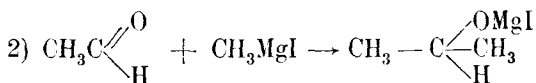
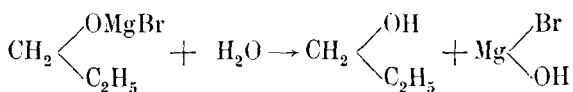
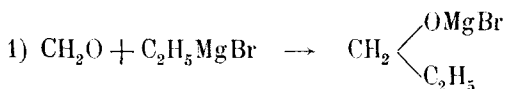


Мы вполне правильно объяснили себѣ такую преимущественную диссоціацію этой молекулы, основываясь на характеристикѣ зарядовъ тѣхъ углеродовъ, къ которымъ примыкаетъ іонъ кислорода. Но гораздо болѣе распространены въ органическихъ синтезахъ реакціи присоединенія разныхъ минеральныхъ, а также простыхъ органическихъ молекулъ къ кислородосодержащимъ молекуламъ, каковы молекулы альдегидовъ или кетоновъ, гдѣ іонъ кислорода связанъ обоими отрицательными зарядами съ однимъ и тѣмъ же іономъ углерода, а не съ двумя. Таковы, напримѣръ, реакціи присоединенія кислаго сѣрнистокислаго натрія или молекулы цианистоводородной кислоты къ альдегидамъ и кетонамъ:



Не менѣе интересны и важны для дѣла синтеза органическихъ соединенийъ реакціи присоединенія металло-органическихъ соединенийъ, каковы цинкъ-алкилы или магній-алкилы, а также въ особенности алкилцинкъ- и алкилмагній-галогенидовъ къ молекуламъ альдегидовъ, кетоновъ, окисей, галоидоангидридовъ кислотъ, эфировъ муравьиной кислоты и т. п. Дѣйствіе цинкъ-алкиловъ и алкилцинкъ-галогенидовъ предложено лѣтъ тридцать назадъ для полученія вторичныхъ и третичныхъ спиртовъ *А. М. Зайцевымъ* и его ученикомъ *Е. Е. Вагнеромъ*, но въ послѣднее десятилѣтіе этотъ теперь уже старый способъ полученія этихъ спиртовъ за-

мѣненъ сдѣлавшимся нынѣ классическимъ способомъ, впервые предложеннымъ *Барбье*, и отлично разработаннымъ его ученикомъ *Гриньяромъ*, въ которомъ цинкъ замѣненъ магниемъ. Приведемъ нѣсколько примѣровъ подобныхъ реакций:



И въ этихъ, и во множествѣ другихъ аналогичныхъ реакцій и старыми, и новыми авторами допускается разрывъ одной изъ связей соответствующаго атома кислорода, т.-е. допускается предварительное образование группъ:



Зададимъ себѣ вопросъ, какъ объяснить себѣ подобный разрывъ одной связи или, выражаясь точнѣе, подобную своеобразную диссоціацію альдегидной и кетонной молекулы. Дать этому то или другое теоретическое объясненіе важно уже потому, что мы, въ сущности, здѣсь имѣемъ, такъ сказать, прецедентъ для объясненія реакцій присоединенія къ соединеніямъ *непредѣльнымъ*.

Объясненіе разрыва двойной связи.

Въ такъ называемой *двойной* связи между углероднымъ іономъ и іономъ кислорода мы, вѣдь, имѣемъ тѣ же основную сущность, что въ двойной связи между двумя углеродными іонами въ такъ называемыхъ *непредѣльныхъ* соединеніяхъ. Мы должны усвоить себѣ, что отдѣльныя двѣ связи двухзаряднаго іона или три связи—трехзаряднаго отнюдь не обязаны быть одинаково крѣпкими, или, выражаясь иначе, что сила притяженія, соотвѣтствующая отдѣльнымъ зарядамъ двухзаряднаго или многозаряднаго іона, а *prigii* не должна быть у всѣхъ зарядовъ необходимо одинаковой по своей величинѣ. Мы можемъ вывести подобное заключеніе хотя бы изъ того обстоятельства, что напряженіе отдѣльныхъ электроновъ на двухзарядныхъ или многозарядныхъ атомахъ можетъ быть вовсе не одинаковымъ. Прибавимъ, что даже, если напряженіе отдѣльныхъ зарядовъ на одномъ какомъ-либо атомѣ и одинаковое, и тогда силы, съ какой заряды одного атома притягиваютъ противоположные заряды другого атома, могутъ быть не одинаковыми.

Въ современной теоріи строенія химическихъ соединеній раньше всегда принималось, что на поверхности атомовъ имѣются опредѣленныя точки притяженія, какъ бы полюсы, въ количествѣ, равномъ валентности соотвѣтствующаго элемента, и что при соединеніи двухъ какихъ либо атомовъ сближаются между собой эти точки притяженія. Дальнѣйшее развитіе теоріи строенія привело къ предположенію, что, напримѣръ, въ атомѣ углерода эти точки притяженія расположены на поверхности атома такъ, что образуютъ правильный тетраэдръ, вписанный въ образуемый атомомъ шаръ. Электронная теорія это старое представленіе о тетраэдрическомъ распредѣленіи на поверхности атома такихъ точекъ притяженія дѣлаетъ особенно понятной. Въ самомъ дѣлѣ четыре электрона, такъ сказать, благопріобрѣтенные отрицательнымъ углероднымъ іономъ, должны на его поверхности взаимно отталкиваться, а, если такъ, то они должны размѣщаться на поверхности шарообразнаго атома такимъ образомъ, что располагаются на углахъ вписаннаго въ атомный шаръ правильнаго тетраэдра. Но только электронная теорія не требуетъ вовсе, чтобы точки нахождения электроновъ на поверхности атома непременно были неподвижными, какъ бы прикрѣпленными; подъ вліяніемъ силъ, исходящихъ отъ другихъ сосѣднихъ атомовъ, эти точки могутъ нѣсколько смѣщаться, и въ такомъ случаѣ мы будемъ имѣть дѣло не съ правильнымъ тетраэдромъ, а съ неправильнымъ, но отъ этого сущность дѣла не мѣняется.

Мы уже знаемъ, что соединеніе двухъ атомовъ между собою слѣдуетъ представлять себѣ такимъ образомъ, что отрицательное поле электрона, переходящаго съ одного атома на другой, стягиваетъ ихъ между собой и, проникая довольно глубоко въ толщу второго атома, еще остается въ большей или меньшей степени въ толщѣ перваго атома. Такимъ же образомъ мы должны представить себѣ стяженіе двухъ атомовъ между собой, когда молекула образуется не вслѣдствіе взаимодѣйствія двухъ электронейтральныхъ атомовъ, а вслѣдствіе стяженія между собою уже, такъ сказать, готоваго однозаряднаго отрицательнаго іона съ іономъ положительнымъ. Но какъ представить себѣ взаимное притяженіе двухзарядныхъ іоновъ, напримѣръ, іона кислорода и іона магнія? Оба валентныхъ электрона отрицательнаго іона O^{2-} вслѣдствіе взаимнаго отталкиванія должны на поверхности атомной системы расположиться на концахъ наибольшаго діаметра атомнаго шара аналогично тому, какъ 4 электрона іона C^{4-} должны размѣщаться въ углахъ тетраэдра. Пусть такой двухзарядный отрицательный іонъ стягивается теперь съ іономъ магнія или какимъ-либо другимъ положительнымъ двухзаряднымъ или многозаряднымъ іономъ. Легко понять, что этотъ положительный іонъ долженъ расположиться такъ, чтобы точка соприкосновенія его шара съ шаромъ кислороднаго іона находилась въ равныхъ разстояніяхъ отъ обоихъ зарядовъ кислорода. Сегменты атомовъ углерода, охватываемые электрическими полями валентныхъ электроновъ, должны еще нѣсколько увеличиться вслѣдствіе того, что электроны эти обязательно оттянутся вдоль шаровой поверхности кислороднаго атома и расположатся ближе къ углероду, подъ вліяніемъ дѣйствующихъ между отрицательными и положительными іонами взаимныхъ силъ притяженія. Такому смѣщенію валентныхъ электроновъ съ обоихъ концовъ діаметра, гдѣ они находились въ свободномъ іонѣ, къ концамъ какой-нибудь хорды способствуетъ та сравнительная подвижность, которой электроны вообще характеризуются. Но эта дислокація электроновъ должна вызвать въ нихъ нѣкоторое *напряженіе*, которое должно дѣйствовать въ направленіи, противоположномъ дѣйствію силъ притяженія между отрицательнымъ іономъ кислорода и положительнымъ іономъ углерода. Намъ понятно теперь, что каждая отдѣльная связь въ образующейся такимъ образомъ двойной связи должна оказаться слабѣе единой простой связи и будетъ стремиться въ

Сущность двойной и тройной связи.

нее переходить, такъ какъ эта послѣдняя должна быть устойчивѣ первой. Вотъ чѣмъ и объясняется столь рѣзко бросающаяся въ глаза способность, напримѣръ, альдегидовъ и кетоновъ къ реакціямъ присоединенія, въ которыхъ двойная связь переходитъ въ простую. Стремленію двойной связи перейти такимъ образомъ въ простую содѣйствуетъ еще вліяніе присоединяющейся молекулы и вліяніе диссоціирующихъ силъ инфракрасныхъ лучей лучистой энергіи, скопленныхъ, главнымъ образомъ, растворителемъ.

Три валентныхъ электрона трехзаряднаго іона, напримѣръ, іона N''' изъ тѣхъ же соображеній объ обязательномъ ихъ взаимномъ отталкиваніи, должны размѣщаться на поверхности атома такъ, что образуютъ равноугольный треугольникъ, вписанный въ наибольшій кругъ, пересекающій шаръ атома ¹⁾. Когда такой трехзарядный іонъ соединится, напримѣръ, съ атомомъ положительнаго углероднаго іона, дислокація электроновъ должна принять еще большіе размѣры, вслѣдствіе чего три валентныхъ электрона какъ бы спустятся ближе къ точкѣ соприкосновенія атома азота съ атомомъ углерода и размѣстятся въ кругѣ меньшаго діаметра, соответствующаго какому-нибудь сегменту атомнаго шара. Взаимное отталкиваніе электроновъ должно при этомъ увеличиться; опять должно явиться опредѣленное напряженіе (Tension) между отдѣльными электронами, которое ослабитъ силу стяженія ихъ съ положительнымъ іономъ. Будетъ ослаблена сила притяженія отдѣльныхъ электроновъ, но отсюда еще не слѣдуетъ, что общая сумма силъ притяженія всѣхъ тѣхъ трехъ электроновъ, что связываютъ углеродъ съ азотомъ, будетъ меньше, чѣмъ сила притяженія, дѣйствующая въ простой связи. Мы такимъ образомъ находимъ объясненіе, почему сила тройнаго сцѣпленія между углеродами, напримѣръ, въ ацетиленѣ, больше силы сцѣпленія, дѣйствующей между двумя углеродами, стянутыми простой связью. Но сила притяженія каждой отдѣльной изъ этихъ связей между углеродами должна быть слабѣе силы притяженія одной простой связи. Поэтому намъ понятно, что при пирогенетическихъ реакціяхъ можетъ образоваться и существовать ацетиленъ съ его тройными связями, но въ то же время легче можетъ отъ разныхъ причинъ рваться въ тройной связи того же ацетилена каждая связь въ

¹⁾ См. Holleman, Bindung der Atome, J. d. Rad. u. El. XI, 193.

отдѣльности, переходя сначала въ двойную, потомъ въ простую и можетъ рваться отъ такихъ агентовъ, какъ дѣйствіе инфра-красныхъ лучей свѣта, или дѣйствіе электрическаго тока, или тихаго электрическаго разряда. Начинаящаяся при этомъ частичная диссоціація получаетъ дальнѣйшее развитіе вслѣдствіе стяженія образующихся при этомъ свободныхъ зарядовъ съ противоположными зарядами іоновъ молекулъ другого тѣла, коимъ мы на это непредѣльное соединеніе одновременно дѣйствуемъ, каковы, напримѣръ, молекулы HCl , HClO , NOCl , N_2O_3 и т. п.

Г Л А В А V.

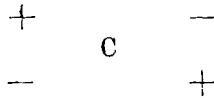
Реакціи присоединенія къ непредѣльнымъ соединеніямъ.

Диссоціація въ не-
предѣльныхъ мо-
лекулахъ.

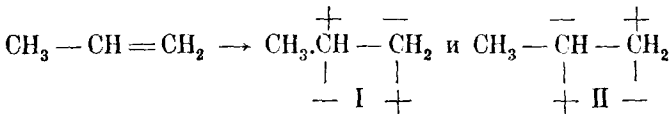
Все изложенное подготовило насъ къ изученію реакцій присоединенія къ соединеніямъ непредѣльнымъ. Мы уже теперь знаемъ, въ чемъ заключается сущность двойной и тройной связи; знаемъ также, что каждая отдѣльная связь во всякой двойной или тройной связи должна быть химически менѣе прочной, чѣмъ связь простая. Намъ теперь понятно основаніе, которое заставило многихъ выдающихся теоретиковъ послѣдняго времени, каковы *Тилэ*, *Армстронгъ* и другіе, допускать существованіе какихъ-то остаточныхъ силъ, какой-то дополнительной валентности. Тилэ въ своей *Partialvalenz* или Армстронгъ въ своей *Residualvalenz* усмотрѣли лишь проявленіе силы, которая зависитъ отъ указаннаго выше напряженія электроновъ отрицательныхъ іоновъ въ непредѣльныхъ соединеніяхъ и равна разности между силой притяженія простой связи съ одной стороны и силой притяженія отдѣльной связи въ двойной и тройной связи—съ другой. И только у Нефа мы видимъ правильный шагъ впередъ: онъ допускаетъ во всякой двойной или тройной связи еще частичную диссоціацію одной или соотвѣтственно двухъ изъ связей, и этимъ онъ объясняетъ то обстоятельство, что всякое непредѣльное соединеніе всегда является болѣе способнымъ ко всякимъ реакціямъ, чѣмъ соединеніе предѣльное. По Нефу, пропиленъ рядомъ съ преобладающимъ количествомъ инертныхъ молекулъ $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 = \text{CH}_2$ содержитъ также нѣкоторое количество диссоциированныхъ молекулъ $\text{CH}_3 - \overset{|}{\text{CH}}_2 - \overset{|}{\text{CH}}_2$. При этомъ Нефъ ¹⁾ на основаніи

¹⁾ J. of the Amer. Chem. Soc. 30, 645, 1908.

всѣхъ своихъ теоретическихъ возрѣній выдвигаетъ вновь вопросъ о томъ, слѣдуетъ ли считать равными всѣ 4 валентности углероднаго атома, и приходитъ къ заключенію, что полного равенства всѣхъ единицъ валентности признавать нельзя, но что равна каждая пара валентностей и, принимая, что химическія силы тождественны или аналогичны силамъ электрическимъ, Нефъ допускаетъ въ каждой парѣ одну валентность положительную и одну отрицательную. Такимъ образомъ, вотъ какъ онъ представляетъ себѣ атомъ углерода и его 4 валентности:

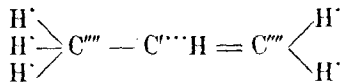


Изъ этихъ соображеній о двойственномъ характерѣ валентностей углероднаго атома Нефъ въ диссоциированной молекулѣ пропилена допускаетъ два возможныхъ типа диссоціаціи:



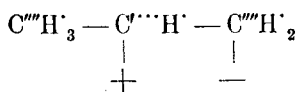
При строеніи диссоциированной молекулы пропилена по типу I свободная валентность при срединномъ углеродѣ должна быть отрицательной, а при крайнемъ углеродѣ положительной, а при строеніи по типу II — наоборотъ. Изъ того обстоятельства, что при дѣйствіи кислотъ отрицательный іонъ кислоты примыкаетъ къ среднему углероду, Нефъ выводитъ заключеніе, что строеніе диссоциированной молекулы пропилена слѣдуетъ типу II.

Таковы идеи Нефа. Мы же на основаніи всего установленнаго выше можемъ теперь проще подойти къ тому же самому выводу. Напишемъ строеніе той же молекулы пропилена на основаніи электронной теоріи.



Изъ двухъ углеродныхъ іоновъ, связанныхъ между собой двойной связью, мы крайній принимаемъ сполна отрицательнымъ, а срединному приписываемъ смѣшанный характеръ съ тремя положительными и однимъ отрицательнымъ зарядомъ. И въ самомъ дѣлѣ, съ срединнаго углерода во всякомъ случаѣ одинъ

электронъ оттянуть къ углероду метильной группы, что и привело къ образованію въ немъ перваго положительнаго заряда, а послѣ этого въ конкуренціи его съ крайнимъ углеродомъ побѣда должна была остаться за послѣднимъ, что и должно было привести къ образованію новыхъ двухъ положительныхъ зарядовъ на срединномъ углеродѣ. При послѣдующей частичной диссоціаціи одной изъ связей двойной связи мы должны въ слѣдствіе этого ожидать строеніе по типу II:



Мы пришли къ тому же выводу, что Нефъ, но только изъ совершенно другихъ соображеній, и въ то время, какъ у Нефа мы все-таки не видимъ объясненія, почему диссоціація идетъ по типу II, а не по I, мы теперь отдаемъ себѣ ясный отчетъ, почему это происходитъ.

**Реакція присоеди-
ненія галоидоводо-
родныхъ кислотъ.
Правило
Марковникова.**

Разъ мы усвоили себѣ эту точку зрѣнія на строеніе диссоціированной молекулы непредѣльнаго соединенія, то совершенно естественными и понятными для насъ сдѣлаются всѣ факты, замѣчаемые въ реакціяхъ присоеди-

ненія галоидоводородныхъ кислотъ, изъ коихъ *В. В. Марковниковъ* въ концѣ 60-хъ годовъ прошлаго столѣтія вывелъ свое-извѣстное эмпирическое правило о порядкѣ присоединенія галоидоводородныхъ кислотъ къ непредѣльнымъ соединеніямъ, по которому *при дѣйствіи галоидоводородныхъ кислотъ галоидъ присоединяется къ наименѣе гидрогенизированному атому углерода* ¹⁾. Изъ установленныхъ нами взглядовъ на электронное строеніе и диссоціацію, напримѣръ, молекулы пропилена $\text{C}'''\text{H}_2 - \text{C}'''\text{H} - \text{C}'''\text{H}_2$

| \qquad \qquad |

мы безъ труда можемъ усмотрѣть, что, именно, такъ и быть должно: отрицательные іоны Cl' , Br' или I' и должны стянуться съ наиболѣе положительнымъ и потому наименѣе гидрогенизированнымъ іономъ C''' , а положительные іоны H' съ отрицательнымъ, а потому и наиболѣе гидрогенизированнымъ іономъ C''' группы $\text{C}'''\text{H}_2$. То, что имѣетъ мѣсто въ реакціяхъ присоединенія пропилена

¹⁾ Марковниковъ, Матеріалы по вопросу о взаимномъ вліяніи атомовъ въ химическихъ соединеніяхъ. Казань, 1869, стр. 104.

повторяется и при реакціяхъ присоединенія всѣхъ непредѣльныхъ углеводородовъ или ихъ производныхъ.

Небезинтересно при этомъ остановиться на объясненіи нѣкоторыхъ фактовъ, указанныхъ въ связи съ изученіемъ реакцій присоединенія галоидоводородныхъ кислотъ, разными авторами вскорѣ послѣ установленія В. В. Марковниковымъ приведеннаго выше правила, носящаго понынѣ его имя (Markownikow'sche Regel). Установлено, что всего легче идетъ присоединеніе іодистоводородной кислоты HI, труднѣе — бромистоводородной HBr и всего труднѣе — хлористоводородной HCl: въ то время, какъ первыя двѣ кислоты присоединяются уже на холоду при стояніи смѣси непредѣльнаго соединенія съ концентрированнымъ растворомъ соответствующей кислоты, хлористоводородная кислота съ нѣкоторыми непредѣльными углеводородами реагируетъ также уже на холоду, но съ другими для реакціи присоединенія необходимо нагрѣваніе и въ нѣкоторыхъ случаяхъ даже нагрѣваніе въ запаянныхъ трубкахъ¹⁾. Дѣло, повидимому, здѣсь зависитъ отъ большей или меньшей способности къ диссоціаціи получающагося при реакціи галоидопроизводнаго. Совершенно такъ же, какъ PbCl₂ или HgCl₂ лучше растворяются и, слѣдовательно, лучше диссоціируютъ, чѣмъ PbBr₂ или HgBr₂, а эти послѣдніе лучше, чѣмъ PbJ₂ или HgJ₂, совершенно такъ же лучше диссоціируютъ хлоропроизводныя углеводородовъ, чѣмъ бромопроизводныя, а эти послѣднія, чѣмъ іодопроизводныя. Въ хлоропроизводныхъ надо предполагать почти такую же способность къ диссоціаціи, какъ въ исходныхъ углеводородахъ, причемъ одновременно, какъ мы это выяснимъ позднѣе, диссоціируютъ іонъ Cl' и іонъ H', и въ результатѣ получаются тѣ же сложные іоны, что при простомъ разрывѣ двойной связи въ молекулѣ углеводорода; въ бромо- и іодопроизводныхъ степень диссоціаціи, очевидно, значительно меньше. Такъ какъ процессъ по закону деградациі энергіи всегда долженъ происходить въ сторону менѣе диссоціирующаго тѣла, то легче всего должны при дѣйствіи галоидоводородныхъ кислотъ получаться іодопроизводныя, затѣмъ — бромопроизводныя, а хлоропроизводныя при присущей имъ большей способности къ диссоціаціи могутъ на холоду не получаться вовсе, но они получаются при увеличеніи концентраціи хлористоводородной кислоты или же при увеличеніи давленія.

¹⁾ Schorlemmer A. 166, 177. (1873); Morgan A. 177, 304 (1875).

При этомъ отмѣчено еще *Ле-Белемъ*¹⁾ (Le-Bel), что галоидопроизводное образуется тѣмъ легче, чѣмъ меньше водородныхъ атомовъ примыкають къ углеродамъ, соединеннымъ между собой двойной связью и такимъ образомъ углеводороды $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})(\text{R}_1)$ или даже $\text{CHR}=\text{C}(\text{R}_1)(\text{R}_2)$ присоединяють хлористоводородную кислоту уже на холоду, а углеводородъ $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R})$ лишь при нагрѣваніи. И этотъ фактъ находитъ себѣ объясненіе, и именно, въ томъ обстоятельстве, что съ замѣной іоновъ Н' радикалами уменьшается отрицательный характеръ и, наоборотъ, увеличивается положительный характеръ того углерода, къ коему долженъ примкнуть іонъ Cl' и, слѣдовательно, дѣлается прочтѣе соответствующее хлоропроизводное и уменьшается нѣсколько его способность къ диссоціаціи, что и приводитъ къ его болѣе легкому получению.

Если намъ понятно это послѣднее, то нечего, конечно, останавливаться на томъ, что реакція присоединенія галоидоводородной молекулы къ непредѣльной неорганической молекулѣ, гдѣ одинъ іонъ Н' углеводорода уже замѣщенъ отрицательнымъ іономъ галоида,—пойдетъ сравнительно лучше и быстрее, при чемъ галоидъ присоединяющейся молекулы долженъ примкнуть къ тому изъ углеродовъ, при которомъ уже стоитъ первый іонъ галоида. То же самое произойдетъ, если при атомѣ углерода уже стоятъ два іона галоида, такъ какъ самое присутствіе этихъ іоновъ галоида при углеродѣ уже усиливаетъ его положительный характеръ по сравненію съ другимъ углеродомъ, связаннымъ двойной связью съ этимъ первымъ углеродомъ. Если вмѣсто галоидовъ при одномъ изъ углеродовъ стоятъ другіе отрицательные іоны, галоидъ присоединяющейся молекулы галоидоводородной кислоты долженъ присоединиться къ тому углеродному іону, при которомъ уже находятся эти отрицательные іоны.

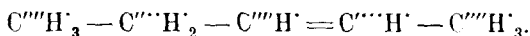
Объясненія фактовъ, противорѣчащихъ правилу Марковникова.

Надо прибавить, что почти вслѣдъ за тѣмъ, когда Марковниковымъ предложено было приведенное выше правило, это послѣднее было дополнено еще новымъ правиломъ, установленнымъ *А. М. Зайцевымъ* и его ученикомъ *Е. Е. Вагнеромъ*²⁾, что въ двухзамѣщенныхъ симметричныхъ алкиль-метиль-алкиленахъ галоидъ становится къ ненасыщенному углероду, связанному съ ме-

¹⁾ С. R. 85, 852 (1877).

²⁾ Ann. 179, 296—338.

тильной группой. И это правило станет для насъ совершенно понятнымъ, если мы будемъ исходить изъ электронныхъ представлений о строеніи даннаго углеводорода. Въ самомъ дѣлѣ, возьмемъ простѣйшій изъ такихъ алкиль-метиль-алкиленовъ и напишемъ его электронную формулу строенія:

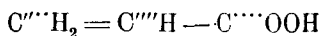


Мы понимаемъ, что наиболѣе отрицательными углеродами должны быть, во-первыхъ, оба углерода метильныхъ группъ и срединный углеродъ группы $C''''H$; изъ двухъ же углеродовъ смѣшаннаго характера наиболѣе положительнымъ долженъ быть углеродъ C'''' второй группы СН, примыкающей къ метиловой группѣ. Естественно ожидать, что при дѣйствіи галоидоводородной кислоты отрицательные іоны галоида примкнутъ къ этому послѣднему углероду, т. - е. строго въ согласіи съ правиломъ Зайцева. Между тѣмъ, даже такой теоретикъ, какъ *Михаэль* ¹⁾, заявляетъ, что правило Зайцева явно противорѣчитъ принципу, который привелъ Марковниковъ къ выводу его правила. По этому принципу каждый углеродъ органической частицы находится подъ вліяніемъ другихъ углеродныхъ атомовъ той же частицы, и это вліяніе сказывается въ порядкѣ присоединенія галоидоводородныхъ кислотъ; поэтому галоидъ долженъ присоединяться къ наименѣе гидрогенизированному углероду, т.-е. къ углероду, наиболѣе подверженному вліянію другихъ углеродныхъ атомовъ и наименѣе — вліянію атомовъ водорода. Въ молекулѣ же этиль-метиль-этилена углеродъ, связанный съ метиломъ, находится подъ меньшимъ вліяніемъ другихъ углеродныхъ атомовъ частицы, чѣмъ углеродъ, связанный съ этиломъ, вслѣдствіе чего галоидъ долженъ бы становиться при углеродѣ, связанномъ съ этиловой группой, а не съ метиловой, какъ это происходитъ въ дѣйствительности. Отсюда *Михаэль* выводитъ заключеніе, что установить всеобщее эмпирическое правило для ненасыщенныхъ углеводородовъ является дѣломъ вообще совершенно неосуществимымъ. Серьезное противорѣчіе правилу Марковникова вскорѣ было установлено *Эрленмейеромъ Sen.*, который показалъ, что акриловая кислота $CH_2 = CH - COOH$, присоединяя HBr , образуетъ β -бромпропіоновую, а не α -бромпропіоновую кислоту, какъ требуетъ

¹⁾ J. f. pr. Ch. 60, 443, 1899.

правило Марковникова и какъ предполагали *Вислиценусъ и Гемиланъ*, впервые присоединившіе НВг къ акриловой кислотѣ. Аналогичные факты были доказаны и для другихъ непредѣльныхъ кислотъ тѣмъ же Михаэлемъ.

Съ точки зрѣнія электронной теоріи и эти всѣ факты объясняются просто. Въ самомъ дѣлѣ, электронная формула акриловой кислоты должна изображаться такъ:



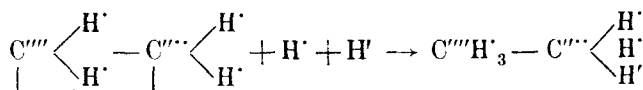
т.-е. наиболѣе отрицательнымъ является тутъ углеродъ, стоящій въ α — положеніи и снимающій легко электронъ съ сосѣднаго безусловно положительнаго углерода карбоксилевоы группы; болѣе же гидрогенизированный углеродъ, стоящій въ β — положеніи, имѣеть два положительныхъ заряда, вслѣдствіе чего къ этому послѣднему и долженъ присоединяться бромъ бромистоводородной кислоты.

Присоединеніе галлоидовъ и водорода.

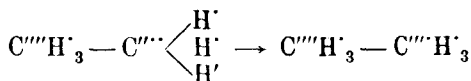
Говоря о реакціяхъ присоединенія галлоидовъ къ непредѣльнымъ соединеніямъ, мы должны почти полностью повторить все то, что сказано о реакціяхъ замѣщенія галлоидами въ предѣльныхъ соединеніяхъ. Разбирая дѣйствіе электронной молекулы хлора на метанъ, мы прежде всего самую молекулу хлора считали состоящей изъ одного положительнаго іона Cl' и одного отрицательнаго — Cl' , относительно молекулы же метана мы допускали, что она способна диссоціировать подъ вліяніемъ свѣта. Когда мы электронной молекулой хлора или бромомъ дѣйствуемъ на непредѣльное соединеніе, взаимодействіе между ними происходитъ гораздо скорѣе и легче, и мы должны предположить, что гораздо скорѣе и легче должна идти и диссоціація непредѣльнаго соединенія. Правда, мы тутъ не имѣемъ полной диссоціаціи углеводородной молекулы на два іона, какъ мы это предполагали для того же метана, но мы тутъ имѣемъ явленіе совершенно аналогичное: имѣеть мѣсто разрывъ одной изъ связей, составляющихъ двойную связь. Мы уже знаемъ, что въ непредѣльномъ углеродѣ такой разрывъ идетъ особенно легко благодаря особаго рода эластическимъ силамъ, появляющимся у оттянутыхъ отъ своего естественнаго положенія валентныхъ электроновъ отрицательнаго углероднаго іона, когда они, какъ бы пружинясь, стремятся вернуться въ свое естественное положеніе на концахъ правильнаго тетраэдра, вписаннаго въ шаръ углероднаго атома.

Присоединеніемъ такимъ образомъ отрицательнаго іона Cl' къ наиболѣе положительному углероду, а положительнаго іона Cl' къ наиболѣе отрицательному дѣло однако не ограничивается, и какъ это имѣетъ мѣсто и въ реакціяхъ замѣщенія предѣльныхъ соединений, происходитъ вторичная реакція, и, именно, реакція окисленія углероднаго іона, къ которому примкнулъ положительный іонъ Cl' . Это приводитъ къ уменьшенію прежняго количества отрицательныхъ зарядовъ на соответствующемъ углеродномъ іонѣ, что можетъ во многихъ случаяхъ привести къ серьезной пертурбаціи въ зарядахъ отдѣльныхъ углеродныхъ іоновъ всего углероднаго скелета молекулы, и какъ увидимъ дальше, къ полной его перестройкѣ или перегруппировкѣ.

Аналогично реакціи присоединенія галоидовъ идетъ также реакція присоединенія къ непредѣльнымъ соединеніямъ водорода, или, какъ принято выражаться, ихъ *водородизація*. Молекулу водорода тоже надо себѣ представлять какъ комбинацію изъ положительнаго іона H' и отрицательнаго H' , и при дѣйствіи водорода сначала идетъ присоединеніе обоихъ іоновъ его молекулы къ іонамъ углерода съ противоположными зарядами, и получается процессъ, выражающійся, напримѣръ, слѣдующимъ электроннымъ уравненіемъ:



Но вслѣдъ за тѣмъ начинается новый процессъ возстановленія іона C'''' въ іонъ C'''' и окисленія іона H' въ іонъ H' и получается реакція:



Не меньше интереса представляетъ собою реакція присоединенія хлорноватистой, бромноватистой или іодноватистой кислоты къ непредѣльнымъ соединеніямъ, впервые изученная *Карусемъ*, а потомъ служившая темой работъ многихъ химиковъ, въ особенности русскихъ. Какъ правильно замѣчаетъ Красусскій ¹⁾, рѣдкій изъ русскихъ органиковъ не сдѣлалъ ра-

Присоединеніе хлорноватистой, бромноватистой или іодноватистой кислоты.

¹⁾ Красусскій. Изслѣдов. реакція амміака съ органич. окисями, стр. 6. Кіевъ, 1911 г.

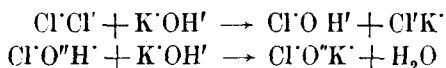
боты, гдѣ бы ему не пришлось примѣнить эту реакцію; напри-
мѣръ, эта реакція изучалась еще А. М. Бутлеровымъ, В. В.
Марковниковымъ, А. М. Зайцевымъ, П. Г. Меликовымъ, А. П.
Эльтековымъ, С. Н. Реформатскимъ, Е. Е. Вагнеромъ, К. Кра-
сусскимъ, Витторфомъ и т. д. Въ результатѣ всѣхъ этихъ ра-
ботъ выяснилось, что, какъ показали В. В. Марковниковъ и Ми-
хаэль, реакція идетъ съ образованіемъ гидроксильной группы при
наименѣе гидроенизированномъ атомѣ углерода.

Этотъ общій выводъ вполне совпадаетъ съ требованіями электрон-
ной теоріи. Дѣйствіе хлорноватистой кислоты вполне аналогично
дѣйствію всякой кислородосодержащей кислоты, какъ азотная
или сѣрная кислота. Для этихъ послѣднихъ характерна ихъ спо-
собность образовывать нитро- и сульфосоединенія, при полученіи

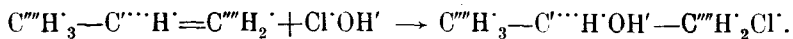
которыхъ получаетъ развитіе диссоціація молекулы $N \begin{matrix} \cdots \cdots \\ \text{//} O'' \\ \text{=} O'' \\ \backslash O'' H' \end{matrix}$

на іоны NO_2' и OH' , а молекулы $\begin{matrix} O'' \\ \diagup \\ S \cdots \cdots \\ \diagdown \\ O'' \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown \\ O'' H' \\ \diagup \\ O'' H' \end{matrix}$ на положитель-

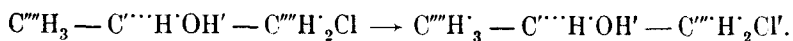
ный іонъ (HSO_3') и іонъ OH' . Аналогично молекула $Cl'OH'$ мо-
жетъ диссоциировать на іоны Cl' и OH' . Что іонъ хлора въ хлор-
новатистой кислотѣ является іонемъ положительнымъ, слѣдуетъ
между прочимъ уже изъ самаго способа полученія солей хлор-
новатистой кислоты пропусканіемъ свободного хлора въ растворъ
ѣдкихъ щелочей. Реакція идетъ при этомъ слѣдующимъ образомъ:



Мы теперь легко поймемъ, какъ можетъ идти реакція, напри-
мѣръ, при дѣйствіи хлорноватистой кислоты на пропиленъ:



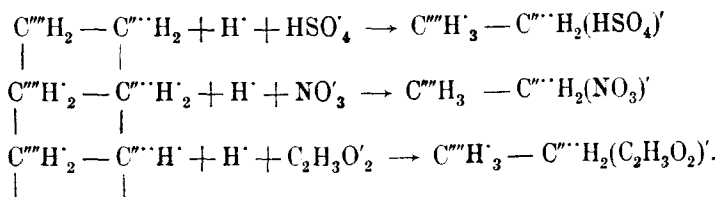
Но естественно, что на этой стадіи процессъ остановиться не мо-
жетъ; положительный іонъ Cl' , стоящій при сполна отрицатель-
номъ іонѣ C''' , долженъ его окислить, и вторая стадія реакціи
дастъ слѣдующій результатъ:



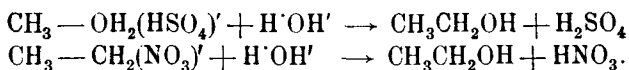
На опытѣ реакція идетъ, какъ это показываютъ эмпирическіе
выводы Марковникова и Михаэля, строго такъ, какъ того такимъ
образомъ требуетъ электронная теорія.

Остановимся теперь нѣсколько на разсмотрѣ-
 нии старыхъ реакцій присоединенія къ непре-
 дѣльнымъ молекуламъ разныхъ другихъ неслож-
 ныхъ минеральныхъ или органическихъ моле-
 кулъ, каковы, напримѣръ, молекулы другихъ кислотъ, кромѣ га-
 ллоидоводородныхъ, каковы сѣрная, азотная или уксусная при образо-
 ваніи сложныхъ эфировъ, или — молекулы алкоголя при образова-
 нии простыхъ эфировъ, и далѣе разберемъ въ болѣе новыхъ и
 сравнительно недавно изученныхъ реакціяхъ присоединенія моле-
 кулъ такихъ минеральныхъ соединений, какъ NOCl и N_2O_3 , N_2O_4
 или органическихъ, какъ анилинъ. То общее, что мы для всѣхъ
 этихъ реакцій должны установить, это—то, что во всѣхъ нихъ
 нѣтъ рѣшительно ничего теоретически новаго, что мы могли бы съ
 точки зрѣнія электронной теоріи прибавить къ тому, что изложено
 относительно реакцій присоединенія галлоидоводородныхъ кислотъ.
 Надо только разобрать, каковы тѣ іоны, на которые всѣ эти при-
 соединяющіяся молекулы должны распадаться, и послѣ этого, уста-
 новивъ, какой іонъ является тутъ положительнымъ и какой отри-
 цательнымъ, мы безъ всякаго труда можемъ предусмотрѣть, въ ка-
 комъ порядкѣ должно пойти присоединеніе: всегда положительный
 іонъ примкнетъ къ наиболѣе отрицательному изъ тѣхъ двухъ угле-
 родныхъ іоновъ, что соединены двойной или тройной связью, а
 отрицательный іонъ присоединяющейся молекулы — къ наиболѣе
 положительному углеродному іону. Однако, образовавшіяся при
 этихъ реакціяхъ новыя молекулы часто нестойки и подвергаются
 дальнѣйшимъ превращеніямъ, изъ которыхъ нѣкоторыя намъ сдѣ-
 лаются понятны лишь позднѣе, когда мы изучимъ явленія *молеку-
 лярныхъ перегруппировокъ, полимеризаціи* и т. п.

При дѣйствіи кислотъ H_2SO_4 , HNO_3 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ и т. п. прежде
 всего получаютъ влѣдствіе ихъ диссоціаціи іоны H^+ и кислотные
 отрицательные іоны NO_3^- , HSO_4^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, каковыя іоны соотвѣт-
 ственно стягиваются съ углеродами, имѣющими заряды противо-
 положные зарядамъ этихъ іоновъ, и въ результатѣ получаютъ
 сложные эфиры. Такимъ образомъ, напримѣръ, этиленъ даетъ:



Изъ приведенныхъ процессовъ всего медленнѣе и притомъ только при повышеніи температуры идетъ послѣдній процессъ, при которомъ образуется уксусный эфиръ $\text{CH}_3 - \text{CH}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$, что объясняется, конечно, очень слабой диссоціаціей молекулы уксусной кислоты при обыкновенной температурѣ. Наоборотъ, сѣрнокислый эфиръ $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{HSO}_4)'$ и эфиръ азотнокислый $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{NO}_3)'$ образуются очень легко уже на холоду, но вслѣдъ за ихъ образованіемъ они вступаютъ въ реакцію обмѣннаго разложенія съ іонами воды H' и OH' и въ результатѣ получаютъ молекула обратно молекула сѣрной кислоты и алкоголя:

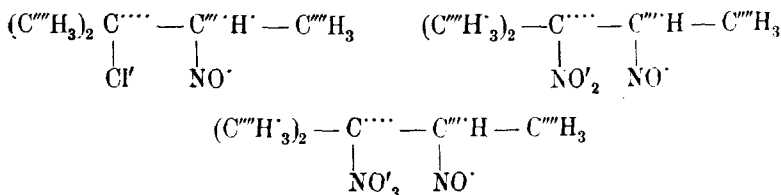


Эти послѣдніе процессы гидролиза минеральныхъ эфировъ съ образованіемъ алкоголя мы себѣ легко можемъ объяснить сравнительно большой электролитической диссоціаціей эфировъ и малой диссоціаціей алкоголя. Процессъ идетъ здѣсь аналогично процессу гидролиза, напримѣръ, углекислой или уксуснокислой соли алюминія, приводящему къ образованію гидрата алюминія.

Разберемъ теперь реакціи присоединенія къ непредѣльному соединенію молекулы спирта, напримѣръ, этиловаго, ведущаго къ образованію простаго эфира. Мы уже знаемъ, что въ молекулѣ алкоголя, напримѣръ, этильнаго спирта, мы имѣемъ такого же рода амфотерные іоногены, какъ въ молекулѣ гидрата алюминія, которая диссоціируетъ и на іоны Al''' и $3 \text{OH}'$, и на іоны AlO'''_3 и $3\text{H}'$. Такимъ же образомъ при образованіи, напримѣръ, уксуснокислаго эфира молекула этильнаго спирта даетъ іонъ OH' , который съ іономъ H' уксусной кислоты образуетъ воду, а іонъ $\text{C}_2\text{H}_5'$ и іонъ $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'$ образуютъ уксуснокислый эфиръ; въ то же время при дѣйствіи этильнаго спирта на непредѣльныя молекулы, молекула перваго диссоціируетъ на іонъ H' и отрицательный іонъ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}'$, которые и присоединяются соотвѣтственно къ іонамъ углерода, связаннымъ двойной связью, и образуютъ этиловый эфиръ алкоголя, соотвѣтствующаго взятому непредѣльному соединенію. Однако, въ виду ничтожно малой диссоціаціи алкоголя $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ по этому типу реакція образованія простыхъ эфировъ хорошо проходитъ лишь для такихъ непредѣльныхъ соединеній, въ которыхъ къ отрицательному іону углерода примыкаетъ еще, напримѣръ, такая положительная группа, какъ карбоксиль COOH' или іонъ CN' , сосѣдство которыхъ увеличиваетъ отрицательное на-

пряженіе отрицательнаго іона углерода, что, такъ сказать, компенсируетъ слабую диссоціацію этиловаго спирта на іоны Н' и С₂Н₅О'. Такимъ образомъ, напримѣръ, кротононитрилъ СН₃СН=СНСН легко даетъ этоксибутиронитрилъ СН₃СН(ОС₂Н₅)СН₂СН' ¹⁾.

Разсмотримъ теперь еще реакцію присоединенія къ непредѣльнымъ молекуламъ такихъ молекулъ, какъ NOCl, N₂O₃, N₂O₄ и т. д. Такого рода реакціи въ сущности извѣстны уже давно, и уже въ старыхъ работахъ о терпенахъ *Песчи*, а также *Тильдена* и *Шенстома*, онѣ были примѣнены для характеристики разныхъ изомерныхъ терпеновъ, но въ химическій обиходъ эти реакціи введены лишь сравнительно недавно послѣ того, какъ онѣ были подробно изучены *Валлахомъ* для болѣе простыхъ непредѣльныхъ углеводородовъ, какъ триметиль- и тетраметиль-этилены, и затѣмъ использованы имъ же для характеристики разныхъ терпеновъ. Оказалось, что всѣ эти реакціи идутъ по одному и тому же типу: молекулы NOCl, N₂O₃ и N₂O₄, какъ оказалось, всѣ соответственно распадаются на отрицательные іоны Cl', NO₂' и NO₃' и на положительный іонъ NO'. Реакція присоединенія всѣхъ этихъ іоновъ къ углероднымъ іонамъ, связаннымъ двойною связью, идетъ далѣе по общему шаблону, т.-е. отрицательные іоны Cl', NO₂' или NO₃' примыкаютъ къ наиболѣе положительному изъ обоихъ углеродныхъ іоновъ, а іонъ NO'—къ наиболѣе отрицательному. Такимъ образомъ, получаютъ, напримѣръ, въ эфирномъ растворѣ при хорошемъ охлажденіи соединенія:



Однако, получающіяся такимъ образомъ соединенія, названныя *Валлахомъ* *нитрозохлоридами*, *нитрозитами* и *нитрозатами*, являются соединеніями довольно нестойкими и подвергаются большимъ превращеніямъ съ образованіемъ полимеровъ или же съ перегруппировкою въ другія изомерныя соединенія.

¹⁾ Rinne B. 6. 389; Pinner B. 12. 2053.

**Нитрозохлориды.
нитрозиты и нитрозаты.**

**Присоединение
двухъ гидро-
ксилонъ по
Вагнеру.**

Приведенными случаями реакцій присоединенія различныхъ минеральныхъ, а также нѣкоторыхъ органическихъ молекулъ къ непредѣльнымъ органическимъ соединеніямъ, конечно, мы не исчерпали и не могли исчерпать всѣхъ возможныхъ тутъ комбинацій: существуетъ и теперь рядъ другихъ не разобранныхъ нами случаевъ и можно себѣ представить, что въ будущемъ количество ихъ еще возрастетъ. Во всякомъ случаѣ, основная идея, установленная нами въ разобранныхъ примѣрахъ, безусловно можетъ быть проведена и въ другихъ неразобранныхъ нами случаяхъ. Остановимся только еще на одномъ примѣрѣ подобной реакціи, представляющемъ собою важныя теоретическія особенности. Мы имѣемъ въ виду способъ *Е. Е. Вагнера* ¹⁾ полученія гликолей изъ олефиновъ, глицериновъ изъ непредѣльныхъ алкоголей, эритритовъ изъ углеводовъ діаллилового ряда и т. д. Въ основѣ этого способа лежитъ реакція присоединенія двухъ гидроксильныхъ группъ къ углеродамъ непредѣльнаго соединенія, связаннымъ между собою двойною связью, при дѣйствіи нейтральныхъ водныхъ растворовъ марганцево-кислаго калия. На первый взглядъ мы здѣсь имѣемъ обыкновенную реакцію присоединенія къ непредѣльному соединенію, аналогичную напримѣръ, реакціи присоединенія двухъ іоновъ хлора, брома, іода или двухъ какихъ-нибудь другихъ одинаковыхъ іоновъ. Однако же, это не такъ: реакція Вагнера существенно отличается отъ этихъ послѣднихъ. И въ самомъ дѣлѣ, при присоединеніи молекулы, напримѣръ, брома мы видѣли, первой стадіей процесса является реакція присоединенія, но за нею слѣдуетъ новая стадія, сводящаяся къ окисленію отрицательнаго углероднаго іона присоединившимся къ нему положительнымъ іономъ Br^+ . Въ реакціи Вагнера процессъ идетъ въ иномъ порядкѣ: прежде всего окисляется отрицательный іонъ углерода непредѣльнаго соединенія изъ той пары углеродовъ, что соединены между собой двойной связью, причѣмъ окисленіе идетъ за счетъ іона Mn^{++++} , входящаго въ составъ взятаго Ва неромъ для реакціи марганцево-кислаго калия и раскисляющагося при этомъ въ іонъ Mn^{+++} . Окисленіе идетъ тутъ по общему способу окислительныхъ реакцій, при чемъ строго соблюдается равенство числа

¹⁾ „Къ реакціи окисленія непредѣльныхъ углеродныхъ соединеній“ Варшава, 1888.

электроновъ, приобретаемыхъ іономъ Mn^{++++} , съ числомъ электроновъ, теряемыхъ отрицательнымъ іономъ углерода. И только послѣ окончанія реакціи окисленія наступаетъ очередь за второй стадіей процесса, сводящейся къ присоединенію гидроксильныхъ іоновъ къ обоимъ углеродамъ, что были связаны двойною связью. При этомъ возникаетъ вопросъ, откуда берутся тутъ эти іоны OH^- . Этотъ вопросъ особенно занимаетъ автора этой реакціи, и Вагнеръ посвятилъ ему всю послѣднюю главу своего изслѣдованія и приходитъ въ ней къ заключенію, что гидроксилы образуются *при одновременномъ присоединеніи, напримѣръ, къ олефинамъ пая кислорода и частицы воды, — присоединеніи, совершающемся на слѣдующемъ основаніи: олефины очевидно, неспособны соединяться съ кислородомъ, какъ они неспособны соединиться и съ водой, но за то имѣютъ стремленіе фиксировать водные остатки, и вотъ въ силу этого стремленія ихъ и средства кислорода окислителя къ водороду происходитъ разложеніе частицы воды съ образованіемъ двухъ водныхъ остатковъ, которые и вступаютъ въ актъ присоединенія*“.

Мы на этомъ примѣрѣ можемъ видѣть, какими въ сущности неопредѣленными положеніями и очень крупныя химики самаго недавняго времени удовлетворялись для объясненія всякихъ даже сравнительно простыхъ вопросовъ. Другой здѣсь мыслимый способъ образованія гидроксильныхъ группъ, сводящійся къ соединенію воды съ окислителемъ, который дѣйствовалъ бы тутъ въ такомъ случаѣ въ качествѣ гидрата и отдавалъ бы олефину свои водные остатки, Е. Е. Вагнеру представляется мало возможнымъ ¹⁾. Между тѣмъ онъ самъ указываетъ, что марганцевокаліевая соль въ сухомъ видѣ нисколько не дѣйствуетъ на олефины; напримѣръ, сколько ни кипятить гексиленъ, съ сухой солью, никакого процесса не происходитъ, не дѣйствуетъ также и одна вода безъ марганцевокаліевой соли, но, если къ смѣси гексилена съ сухой солью прибавить хоть немного воды, реакція обнаруживается тотчасъ же. Съ другой стороны, гидратацию сухой марганцевокислой солью слѣдуетъ считать явленіемъ безусловно возможнымъ: для другихъ аналогичныхъ случаевъ такого рода гидратация доказана и экспериментально, какова, напримѣръ, гидратация обыкновенной сѣрной кислоты, образующей такъ называемый *нормальный гидратъ* H_2SO_6 . Для возможной гидратации марганцевокислой соли имѣются

¹⁾ Ibid стр. 64.

всѣ данныя и въ строеніи этой соли, содержащей цѣлыхъ три кислорода, соединенныхъ двойной связью съ іономъ марганца Mn^{++++} , а мы знаемъ, насколько легко идутъ всякаго рода реакціи присоединенія къ соединеніямъ, содержащимъ двойныя связи. Съ уменьшеніемъ же послѣ первой стадіи дѣйствія водной марганцовокаліевой соли на олефинъ количества положительныхъ зарядовъ на іонѣ Mn^{++++} свободнымъ іонамъ OH' не съ чѣмъ болѣе и стягиваться, кромѣ какъ съ положительными зарядами обоихъ углеродныхъ іоновъ,—и въ результатѣ должно получиться образованіе гликолей, глицериновъ, эритритовъ и другихъ многоатомныхъ спиртовъ, въ зависимости отъ того, каково было исходное неопредѣленное соединеніе.

Г Л А В А VI.

Реакціи разложенія или отщепленія.

Мы оставимъ пока безъ разсмотрѣнія другіе болѣе сложные случаи реакцій присоединенія, каковы реакціи присоединенія къ непредѣльнымъ соединеніямъ съ двумя такъ называемыми *сопряженными* двойными связями, чтобы вернуться къ нимъ позднѣе, такъ какъ онѣ будутъ доступнѣе нашему пониманію съ точки зрѣнія электронной теоріи послѣ того, какъ мы разберемъ въ противоположныхъ реакціяхъ *разложенія или отщепленія*, а затѣмъ въ процессахъ *изомеризаціи и внутреннихъ перегруппировокъ* органическихъ молекулъ. Мы прежде всего разберемъ теперь въ *реакціяхъ отщепленія*. Вопросы о ходѣ этихъ реакцій тоже съ давнихъ поръ занимали химиковъ, и тотъ же В. В. Марковниковъ, который, какъ мы видѣли, установилъ первое эмпирическое правило о порядкѣ присоединенія къ непредѣльнымъ соединеніямъ,—первый же пытался установить какое-либо правило, обобщающее извѣстные дотолѣ случаи реакцій отщепленія молекулы галоидоводородной кислоты изъ молекулы всякаго непредѣльнаго соединенія. Свое первое правило, касающееся реакцій присоединенія, Марковниковъ основывалъ, какъ мы видѣли, на своихъ наблюденіяхъ о взаимныхъ вліяніяхъ атомовъ, составляющихъ молекулу; эти же взаимныя вліянія атомовъ онъ пытался поставить во главу угла, когда хотѣлъ установить общее правило для реакцій отщепленія галоидоводородныхъ кислотъ ¹⁾. По новому правилу, имъ установленному, *при отщепленіи галоидоводородныхъ кислотъ изъ двухъ группъ, являющихся сосѣдними съ углеродной группой, содержащей хлоръ, водородъ уходитъ съ той группы, которая составлена наиболѣе гидрогенизированнымъ атомомъ углерода.*

**О реакціяхъ отщепленія вообще.
Правило Зайцева.**

¹⁾ Ann. 179, 299.

Но уже тотъ основной фактъ, на которомъ базировать свой выводъ Марковниковъ, касавшійся отщепленія галоидоводородной кислоты отъ галоидопроизводныхъ амилена, вновь провѣренный *Ф. М. Флавицкимъ*, привелъ послѣдняго къ совершенно другому, чѣмъ Марковникова, выводу. Вскорѣ, основываясь на этомъ фактѣ и на рядѣ другихъ, *А. М. Зайцевъ* вмѣстѣ со своимъ ученикомъ *Е. Е. Вагнеромъ*, далъ новое правило, діаметрально противоположное правилу Марковникова, а именно, что *водородъ отщепляющейся галоидоводородной кислоты всегда принадлежитъ наименѣе гидрогенизированной сосѣдней группѣ*. Это правило, такъ и извѣстное подъ названіемъ *правила Зайцева*, укоренилось въ наукѣ и понынѣ. Изъ того обстоятельства, что два маститыхъ ученыхъ могли почти одновременно прійти къ діаметрально противоположнымъ выводамъ, видно, насколько шатки тѣ сужденія о взаимномъ вліяніи атомовъ въ органической частицѣ, на которомъ оба они основывали свои правила, такъ какъ о характерѣ взаимнаго вліянія и тотъ и другой судилъ лишь по эмпирическимъ даннымъ, а не по какому-либо теоретическому обоснованію. Между тѣмъ и эмпирическія данныя эти были въ то время, да даже и теперь, совершенно недостаточными.

Нѣсколько теоретически болѣе обоснованные выводы относительно реакцій отщепленія сдѣланы лѣтъ на 25—30 позже Марковникова и Зайцева *Артуромъ Михаэлемъ*, при чемъ и онъ исходитъ изъ сужденія о взаимномъ вліяніи атомовъ въ частицѣ ¹⁾. Разсмотримъ прежде всего, какое содержаніе вкладываетъ Михаэль въ свои представленія о взаимномъ вліяніи атомовъ, и какимъ образомъ онъ это вліяніе связываетъ съ порядкомъ и легкостью присоединенія и обратнаго отщепленія какихъ-либо частицъ отъ органической частицы опредѣленнаго строенія.

Въ выраженіи общаго закона природы, что всякая система стремится къ такого рода распорядку, при которомъ достигается максимумъ энтропіи, какъ иначе излагается законъ деградации энергіи, Михаэль по отношенію къ химическимъ системамъ предлагаетъ слово *энтропіи* замѣнить словомъ *нейтрализации*. Далѣе, всякое стремленіе двухъ или нѣсколькихъ одинаковыхъ атомовъ образовывать молекулу Михаэль называетъ стремленіемъ ихъ къ *полимеризаціи*, и въ этомъ стремле-

¹⁾ J. f. pr. Ch. 60, 286, Ueber einige Gesetze und deren Anwendung.

ни онъ видитъ одно изъ проявленій основного принципа нейтрализаціи. Однако, способность атомовъ къ полимеризаціи различна у разныхъ элементовъ: у хлора она изсякаетъ, когда соединяются въ молекулу два атома, у кислорода только тогда, когда соединяются три атома, а у сѣры или селена, когда ихъ соединяется значительно большее количество. Въ третьемъ, считая справа, вертикальномъ ряду Менделѣвской системы мы у азота, правда, опять видимъ отсутствіе способности образовывать высококонденсированную систему или молекулу изъ многихъ атомовъ, и вмѣсто сильно выраженной способности къ полимеризаціи мы въ азотѣ встрѣчаемъ сильно выраженную способность къ *самонасыщенію*, при которомъ вся потенциальная энергія атома тратится на соединеніе съ однимъ только другимъ такимъ же атомомъ. Но уже у фосфора мы видимъ высокую способность къ полимеризаціи въ красной его модификаціи, въ желтомъ же фосфорѣ надо видѣть его еще не вполне насыщенную форму, которая способна къ дальнѣйшимъ соединеніямъ. Въ углеродѣ по аналогіи съ переходами отъ азота къ фосфору мы должны ожидать одновременно и увеличеніе способности къ полимеризаціи и уменьшеніе способности къ самонасыщенію. Такъ оно, въ дѣйствительности, и есть. Это лежитъ въ основѣ того разнообразія, которое мы наблюдаемъ въ углеродистыхъ соединеніяхъ: углеродъ не можетъ давать простой молекулы съ большимъ самонасыщеніемъ двухъ составляющихъ его атомовъ и въ то же время углеродъ способенъ къ полимеризаціи, при которой отдѣльные атомы соединены между собой даже одной только связью. Въ кремніи, изъ того же 4-го ряда, что углеродъ, а также въ борѣ изъ 5-го ряда, считая опять справа Менделѣвской системы, эти свойства, такъ ярко сказывающіяся въ углеродѣ, выражены очень слабо.

Далѣе Михаэль атомамъ всѣхъ элементовъ приписываетъ полярный характеръ; всѣ элементы онъ дѣлитъ на элементы положительные и на элементы отрицательные. Къ первымъ онъ относитъ водородъ и металлы, при чемъ въ натріи и другихъ щелочныхъ металлахъ усматриваетъ наибольшую положительность, а въ ртути—наименьшую. Наиболѣе отрицательнымъ элементомъ онъ считаетъ хлоръ, далѣе—кислородъ; углеродъ онъ считаетъ слабо отрицательнымъ элементомъ. Способность химически соединяться проявляется въ элементахъ, противоположныхъ по своему характеру.

Михаэль указываетъ, что и въ углеродѣ, въ азотѣ и въ другихъ элементахъ основная способность ихъ атомовъ полимеризо-

ваться существенно уменьшается подъ вліяніемъ соединенія ихъ съ атомами другихъ элементовъ: особенно рѣзко это уменьшеніе проявляется подъ вліяніемъ соединенія, напримѣръ, углероднаго атома съ атомомъ кислорода или съ другими отрицательными атомами или группами. Способность къ полимеризаціи уменьшается, но только въ значительно меньшей степени и подъ вліяніемъ соединенія того же, напримѣръ, углерода съ атомами водорода, имѣющими уже положительный характеръ. Поэтому можетъ существовать NO и CO , но не существуетъ NH_2 или CH_2 и CH_3 , такъ какъ вліяніе одного кислороднаго атома сполна одолеваетъ естественную способность атомовъ N и C къ полимеризаціи, а два атома водорода въ NH_2 и CH_2 или три атома H въ метилѣ CH_3 не могутъ одолѣть этой способности, и такія, какъ ихъ называютъ, *ненасыщенныя* группы въ силу остающагося еще въ нихъ стремленія углеродныхъ атомовъ къ полимеризаціи сейчасъ же соединяются между собой.

Химическая пластичность элементовъ по Михаэлю.

Такое вліяніе, оказываемое одними атомами на какой-либо сосѣдній имъ атомъ, сказывается и во всѣхъ другихъ свойствахъ этого послѣдняго, въ томъ числѣ и въ его способности соединяться далѣе съ разными другими атомами или группами. Особенно податливымъ на всякаго рода вліянія сосѣднихъ и съ нимъ соединенныхъ атомовъ другихъ элементовъ является атомъ углерода, что понятно уже изъ срединнаго положенія послѣдняго въ естественной системѣ элементовъ. По существу, въ немъ преобладаетъ слабоотрицательный характеръ, но этотъ послѣдній очень легко измѣняется самымъ разнообразнымъ образомъ подъ вліяніемъ соединенныхъ съ нимъ другихъ элементовъ. Углеродъ метиловой группы, и также вся эта группа имѣетъ, по Михаэлю, преимущественно положительный характеръ, и тутъ сказывается вліяніе на слабо отрицательный углеродъ трехъ положительныхъ атомовъ водорода; въ карбоксильной группѣ COOH углеродъ и вся группа имѣютъ, по Михаэлю, явно отрицательный характеръ вслѣдствіе вліянія сосѣднихъ отрицательныхъ атомовъ кислорода. Но та же метиловая группа можетъ подъ вліяніемъ четвертаго сосѣдняго атома или группы, напримѣръ, атома хлора, не только ослабить свой положительный характеръ, но можетъ сдѣлаться даже явно отрицательной. Далѣе, если къ углероду, связанному съ атомомъ хлора, присоединить еще атомъ водорода, взаимное сродство углерода и хлора увеличиваются вслѣдствіе увеличенія положи-

тельного характера углерода подъ вліяніемъ водорода и вслѣдствіе одновременнаго дѣйствія собственнаго сродства водорода къ хлору. Если же, наоборотъ, къ углероду, связанному съ хлоромъ, присоединить еще атомъ кислорода.—сродство первыхъ двухъ атомовъ уменьшается, такъ какъ увеличивается отрицательный характеръ углерода; сродство же присоединеннаго кислорода къ хлору мало и лишь въ ничтожной степени измѣняетъ вліяніе того же кислорода на углеродъ. Однако, если углеродъ связанъ съ отрицательнымъ атомомъ хлора, къ нему присоединяется другой атомъ хлора еще легче перваго; сродство къ хлору углерода, уже присоединившаго одинъ атомъ хлора, не уменьшается, какъ слѣдовало бы по аналогіи съ кислородомъ ожидать, а еще увеличивается, но Михаэль объясняетъ это еще не уничтожившейся въ первомъ хлорѣ способностью къ полимеризации: она то содѣйствуетъ привлеченію и присоединенію къ той же группѣ второго атома хлора.

Въ приведенныхъ примѣрахъ Михаэль указываетъ, насколько рѣзко можетъ измѣниться коренной характеръ углерода подъ вліяніемъ сосѣднихъ атомовъ. То же можно сказать, хотя въ меньшей степени, о всякомъ другомъ элементѣ. Эту естественную способность элементовъ измѣнять свои свойства Михаэль называетъ ихъ *химической пластичностью*. Взаимное вліяніе двухъ атомовъ можетъ быть не только непосредственнымъ, т.-е. можетъ происходить не только отъ атомовъ, непосредственно къ данному атому присоединенныхъ, но вліяніе это можетъ происходить и черезъ посредство промежуточныхъ атомовъ, находящихся между тѣми двумя атомами, о которыхъ идетъ рѣчь. Для проявленія такого вліянія одного атома на другой важнѣе не только характеръ элемента, чей атомъ тутъ имѣется и вліяетъ, но важно и то, какое мѣсто онъ занимаетъ, считая по счету отъ подвергающагося его вліянію атома. А priori понятно, что, чѣмъ дальше вліяющій атомъ стоитъ отъ другого подвергающагося этому вліянію атома, тѣмъ больше это послѣднее должно падать и ослабѣвать, но Михаэль указываетъ, что подобная послѣдовательность въ уменьшеніи силы вліянія имѣетъ мѣсто отнюдь не всегда и, напримѣръ, вліяніе атома, занимающаго четвертое мѣсто слабѣе занимающаго пятое или шестое мѣста, если считать, что подвергающійся вліянію атомъ находится на первомъ мѣстѣ; далѣе, атомъ, находящійся на восьмомъ мѣстѣ вліяетъ меньше занимающихъ девятое, десятое и одиннадцатое мѣста.

Причину подобнаго нарушенія послѣдовательности въ силѣ вліянія Михаэль объяснить не можетъ, но, разбираясь въ разныхъ реакціяхъ, напимѣрь, присоединенія или отщепленія, онъ неоднократно на это нарушеніе послѣдовательности указываетъ.

На основаніи этихъ представленій своихъ **Правила Михаэля.** о взаимныхъ вліяніяхъ атомовъ Михаэль и вводитъ рядъ правилъ ¹⁾, нормирующихъ, такъ сказать, порядокъ присоединенія простыхъ минеральныхъ или органическихъ частицъ къ непредѣльнымъ органическимъ частицамъ, а также и ихъ обратное отщепленіе отъ болѣе сложныхъ органическихъ же частицъ, хотя бы и предѣльныхъ.

Приведемъ эти правила:

1) всякая непредѣльная органическая система при переходѣ въ болѣе предѣльное состояніе стремится къ возможно большей нейтрализаціи ненасыщенныхъ атомовъ; въ гомологическихъ системахъ относительная легкость присоединенія находится въ прямомъ соотношеніи съ достигаемой при этомъ нейтрализаціей химически наиболѣе ярко выраженной части присоединяющейся молекулы;

2 (съ увеличеніемъ непредѣльнаго состоянія углерода его способность къ присоединеніямъ значительно возрастаетъ; наоборотъ, реакціонная способность отрицательнаго атома, связаннаго съ предѣльнымъ углеродомъ, съ переходомъ послѣдняго въ непредѣльное состояніе и съ дальнѣйшимъ усиленіемъ этого послѣдняго состоянія, каждый разъ значительно слабѣетъ; одновременно уменьшается также реакціонная способность связанныхъ съ углеродомъ водородовъ;

3) если возможно образованіе изъ непредѣльнаго соединенія двухъ изо- или аллоизомеровъ, то существуетъ прямая пропорціональность между относительными количествами образующихся продуктовъ присоединенія и легкостью ихъ обратнаго переведенія въ первоначальный исходный пунктъ;

4) относительная легкость присоединенія одного и того же тѣла къ аналогическимъ или гомологическимъ непредѣльнымъ органическимъ соединеніямъ и обратнаго его отщепленія отъ образовавшихся продуктовъ присоединенія стоятъ одна къ другой въ прямомъ соотношеніи, однако же, при томъ условіи, что предѣльный углеродъ не связанъ съ какимъ-нибудь галоидомъ или алкилоксильной группой;

¹⁾ J. f. pr. Ch. 60, 290.

5) связанные съ непредѣльнымъ углеродомъ галоидъ или алкилоксильная группа проявляетъ специфическое сродство къ галоиду же или алкилоксильной группѣ, и сила притяженія при этомъ возрастаетъ съ ростомъ ихъ отрицательнаго характера;

6) въ гомологическихъ соединеніяхъ, содержащихъ карбонильную группу, легкость присоединенія къ карбонилу тѣла, способнаго распасться на отрицательную и положительную части, возрастаетъ съ увеличеніемъ отрицательнаго характера карбонильнаго углерода;

7) введеніе въ органическое соединеніе положительнаго радикала вмѣсто водорода, связаннаго съ углеродомъ, увеличиваетъ сродство углерода къ тѣмъ атомамъ, которые являются болѣе отрицательными, чѣмъ углеродъ, и, наоборотъ, уменьшаетъ сродство къ относительно болѣе положительнымъ атомамъ;

8) введеніе въ органическое соединеніе отрицательнаго радикала вмѣсто водорода уменьшаетъ сродство углерода ко всѣмъ атомамъ въ молекулѣ. Обусловленное этимъ правиломъ и предыдущимъ 7-мъ измѣненіе строенія тѣла имѣетъ слѣдствіемъ относительное и соответственное увеличеніе положительнаго или отрицательнаго характера остающихся атомовъ;

9) отрицательные радикалы защищаютъ связанный съ углеродомъ кислородъ отъ замѣны его атомами, но не такими, которые являются положительными по отношенію къ кислороду, и степень этой защиты находится въ прямомъ соответствіи съ отрицательностью радикала и съ вызванными имъ вліяніями.

10) Фазы, которыя проходитъ органическая реакція, обусловлены все увеличивающейся ихъ энтропией; вслѣдствіе этого, первоначальная и за ней слѣдующія фазы идущихъ одно за другимъ превращеній предопредѣляются соответствующей реакціи энтропией.

Вся эта система и правила Михаэля, которыя онъ и самъ считалъ¹⁾ дальнѣйшимъ развитіемъ правилъ Марковникова и Зайцева, конечно, лучше этихъ послѣднихъ предугазываютъ ходъ всякой реакціи присоединенія и отщепленія и болѣе или менѣе удовлетворительно объясняютъ тѣ случаи, которые протекаютъ вопреки правилъ Марковникова или Зайцева. Такимъ образомъ, мы въ правилахъ Михаэля находимъ, напримѣръ, объ-

Реакціи присоединенія и отщепленія по Михаэлю.

¹⁾ J. f. pr. Ch. 37, 1888, стр. 523.

ясненіе указанному выше факту, который впервые установленъ Эрленмейеромъ, что акриловая кислота $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$ присоединяетъ HBr такимъ образомъ, что образуется β -бромпроионовая кислота, а не α -бромпроионовая. По Михаэлю это объясняется тѣмъ обстоятельствомъ, что карбоксильная группа, которую, какъ мы теперь понимаемъ, онъ долженъ считать отрицательной, должна увеличить отрицательный характеръ углерода, находящагося въ α -положеніи и поэтому къ этому углероду долженъ присоединиться водородъ бромисто-водородной кислоты, и тогда бромъ долженъ соединиться съ углеродомъ, находящимся въ β -положеніи, т. е. съ наиболѣе гидрогенизированнымъ.

Но важнѣе выводы, какіе изъ системы и правилъ Михаэля можно сдѣлать для предопредѣленія хода реакціи отщепленія, такъ какъ правило Зайцева не всегда оправдывается и отнюдь не является общимъ. Параграфъ 4-й правилъ Михаэля, какъ мы видѣли, устанавливаетъ правильное соотношеніе между легкостью присоединенія какого-нибудь тѣла къ непредѣльному органическому соединенію и обратнаго его отщепленія и какъ бы указываетъ на прямую пропорціональность, между ними существующую. Такимъ образомъ, если β -бромпроионовая кислота образуется легче, чѣмъ α -бромпроионовая при дѣйствіи HBr на акриловую кислоту, но легче отъ β -кислоты отщепить обратно HBr , чѣмъ отъ молекулы α -кислоты, чтобы опять получить акриловую. Если изъ изобутилена $(\text{CH}_3)_2 = \text{C} = \text{CH}_2$ получается легко третичный бутилбромидъ $(\text{CH}_3)_2 = \text{CHBr} - \text{CH}_3$, а не изобутилбромидъ $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CH}_2\text{Br}$, то и легче получить отщепленіемъ молекулы HBr обратно изобутиленъ отъ перваго, чѣмъ отъ втораго. Если пропиленъ труднѣе присоединяетъ HBr , чѣмъ изобутиленъ, то и отъ третичнаго бутилбромида легче отщепить HBr и обратно получить изобутиленъ, чѣмъ отъ изопропилбромида—пропиленъ.

Михаэль даетъ очень сложное, чтобы не сказать путанное, объясненіе установленному имъ въ 3-мъ и 4-мъ параграфахъ своихъ правилъ соответствію между легкостью присоединенія какой-нибудь частицы къ непредѣльному соединенію и легкостью ея обратнаго отщепленія. Прежде всего онъ указываетъ, что легкость отщепленія, напримѣръ, частицы галоидоводородной кислоты должна въ большей степени зависѣть отъ *водорода*, чѣмъ отъ *галоида*, и, именно вслѣдствіе того, что во-первыхъ, послѣдній, обладаетъ болѣе ярко выраженной химической натурой и сродствомъ къ другимъ элементамъ, и, во-вторыхъ, это срод-

ство въ немъ несравненно менѣе поддается постороннему вліянію сосѣднихъ элементовъ, чѣмъ въ водородѣ. При опредѣленіи этого посторонняго вліянія чужихъ атомовъ на водородъ Михаэль широко пользуется своими выводами о значеніи мѣста, занимаемаго такимъ чужимъ атомомъ, считая отъ даннаго атома, подвергающагося вліянію. Если, напримѣръ, въ $\text{H}_3\text{C} - \text{CHBr} - \text{CH}_3$ одинъ изъ Н метиловой группы замѣнить новымъ метиломъ, то углеродъ этого послѣдняго займетъ 2-е мѣсто отъ углерода первоначальнаго занимающаго 1-е мѣсто и подвергшагося замѣщенію метила, и 3-е мѣсто отъ оставшихся въ этомъ метилѣ водородовъ, а водородъ новаго метила—соотвѣтственно третье и четвертое мѣста; далѣе углеродъ новаго метила займетъ 3-е мѣсто, а водородъ — 4-е мѣсто, считая отъ углерода, при которомъ стоитъ Br, и, наконецъ, соотвѣтственно займутъ углеродъ 4-е и водородъ—5-е, считая отъ углерода самой крайней метиловой группы исходнаго соединения. Вслѣдствіе этого, съ образованіемъ $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CHBr} - \text{CH}_3$ прежде всего ослабѣваетъ положительный характеръ водородныхъ атомовъ въ томъ исходномъ метилѣ, чей водородъ замѣненъ новымъ метиломъ, такъ какъ водородъ подвергается бѣльшему вліянію углерода новаго метила, находящагося на третьемъ отъ него мѣстѣ, чѣмъ водорода, находящагося на четвертомъ мѣстѣ. Согласно 7-му параграфу правилъ Михаэля, отщепленіе HBr отъ молекулы $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHBr} - \text{CH}_3$ пойдетъ поэтому легче, чѣмъ отъ молекулы $\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{CH}_3$. Съ другой стороны въ группѣ CH_2 , получившейся изъ первоначальнаго метила, сродство оставшихся водородовъ къ углероду должно ослабѣть въ значительно большей степени по сравненію со сродствомъ водородовъ къ углероду въ томъ крайнемъ первомъ метилѣ исходнаго соединения, который остался неизмѣненнымъ. А сродство это должно, однако, ослабѣть въ обѣихъ этихъ группахъ, такъ какъ ихъ слабо отрицательные углероды тоже подвергаются вліянію новаго метила, имѣющаго въ общемъ положительный характеръ. Все это приводитъ къ тому, что при отщепленіи HBr уйдетъ водородъ группы CH_2 . Однако, хотя углеродъ и водородъ новаго метила находятся соотвѣтственно на 4-мъ и 5-мъ мѣстахъ отъ углерода и водородовъ перваго неизмѣннаго метила, все таки скажется вліяніе новаго метила также на углеродъ и водородъ перваго метила, и поэтому произойдетъ отщепленіе HBr и въ иномъ порядкѣ съ образованіемъ небольшого, правда, количества углеводорода $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$.

Видимъ, насколько, во всякомъ случаѣ, сложно объясненіе, которое даетъ Михаэль — для этой простой реакціи отщепленія. Но самъ Михаэль указываетъ на случаи, когда реакція отщепленія идетъ вопреки всѣмъ этимъ сложнымъ расчетамъ о вліяніи тѣхъ или другихъ атомовъ на данный атомъ. И его правила не лучше объясняютъ эти случаи, чѣмъ правило Зайцева. Таково, напримѣръ, отщепленіе молекулъ галоидоводородной кислоты при дѣйствіи ѣдкаго кали на продуктъ замѣщенія галоидами кислорода въ кетонахъ типа пентанона $C_3H-CH_2-CH_2-CO-CH_3$. Получается при этомъ углеводородъ $H_3C-CH_2-CH_2-C \equiv CH$, а не $HC_2-CH_2-CH \equiv C-CH_3$, какъ слѣдовало бы ожидать. Михаэль указываетъ, что вопросъ въ этомъ случаѣ надо считать открытымъ.

Реакція отщепленія по электронной теоріи.

Попытаемся теперь разобрать, какъ объясняется указанный эмпирическими наблюденіями ходъ реакцій отщепленія съ точки зрѣнія электронной теоріи. Мы видимъ, что, по Михаэлю, легкость отщепленія, напримѣръ, галоидоводородныхъ кислотъ зависитъ почти исключительно отъ реакціонной способности атомовъ водорода, а не галоида. Съ точки зрѣнія электронной теоріи это не совсѣмъ правильно: она зависитъ, хотя, можетъ быть, не въ равной степени, отъ обоихъ. Чтобъ понять это, мы должны установить опредѣленную точку зрѣнія на крѣпость связи, которая устанавливается между двумя образующими молекулу атомами. Неправильно думать, что связь будетъ всегда тѣмъ крѣпче, чѣмъ противоположныѣ между собой ихъ химической характеръ. Если атомъ натрія и атомъ хлора, т.-е. атомы двухъ наиболѣе противоположныхъ элементовъ образовали молекулу $NaCl$, то отсюда не слѣдуетъ, что она будетъ прочнѣе, чѣмъ молекула, напримѣръ, $AlBr_3$, которая образовалась соединеніемъ атомовъ двухъ элементовъ, значительно менѣе между собой отличающихся по напряженію электроновъ, чѣмъ атомъ натрія и хлора: мы знаемъ, что молекула $NaCl$ диссоциируетъ значительно сильнѣе, чѣмъ молекула $AlBr_3$, а, вѣдь, явленіе диссоціаціи и есть результатъ недостаточной прочности связи между іонами, образующими молекулу данной соли. Наоборотъ, наиболѣе прочной, т.-е. менѣе способной къ диссоціаціи и поэтому менѣе способной къ реакціямъ является соль, составленная изъ двухъ менѣе рѣзко между собой различающихся элементовъ. И въ самомъ дѣлѣ, если отрицательное поле электрона, переходя-

щого съ атома Na на атомъ Cl, лишь небольшимъ сегментомъ своимъ еще остается въ тѣлѣ атома Na и центръ тяжести послѣдняго остается внѣ этого сегмента, іонъ Na' можетъ легко отдиссоціировать отъ іона Cl; если же, наоборотъ, напримѣръ, въ AlBr_3 или CCl_4 значительная часть отрицательнаго поля каждаго перетягивающагося на атома галоида электрона остается еще въ атомѣ алюминія или углерода, степень диссоціаціи соотвѣтствующихъ соединеній относительно мала, и мы эти соединенія должны считать прочными.

Во всѣхъ этихъ случаяхъ направленіе реакціи, легкость или скорость и самая возможность ея наступленія и ея дальнѣйшій ходъ могутъ быть, такимъ образомъ, предопредѣлены и предугазаны по степени напряженія электроновъ на атомахъ элементовъ, ихъ отпускающихъ, и, по связанной съ этимъ напряженіемъ сравнительной устойчивости этихъ атомовъ по сравненіи съ устойчивостью атомовъ тѣхъ элементовъ, куда электроны перетягиваются. Но когда рѣчь идетъ объ іонахъ смѣшаннаго характера, чѣмъ, какъ мы знаемъ, особенно характеризуются іоны углерода,—здѣсь о прочности стяженія двухъ іоновъ, способности ихъ къ реакціямъ и, словомъ, о всѣхъ химическихъ ихъ свойствахъ въ значительной степени можно судить также и по относительному количеству зарядовъ на этомъ іонѣ того и другого знака. Чѣмъ больше отрицательныхъ зарядовъ имѣетъ данный іонъ смѣшаннаго характера и меньше положительныхъ, тѣмъ прочнѣе должна быть связь его съ положительнымъ іономъ, къ нему присоединившимся; чѣмъ менѣе отрицательныхъ зарядовъ имѣется на іонѣ и въ то же время больше положительныхъ, тѣмъ болѣе прочна должна быть связь этого іона съ какимъ-нибудь другимъ отрицательнымъ іономъ и менѣе прочна связь его съ положительнымъ іономъ. Въ иныхъ случаяхъ уже на холоду, въ другихъ—при слабомъ или сильномъ нагрѣваніи, въ однихъ случаяхъ въ растворѣ подъ вліяніемъ скопленныхъ растворителейъ инфракрасныхъ лучей, словомъ,—подъ вліяніемъ разныхъ физическихъ факторовъ долженъ произойти разрывъ связи между іонами.

При этомъ возможны двѣ категоріи случаевъ: можетъ изъ молекулы отдиссоціировать какой-нибудь одинъ іонъ или же отдиссоціируютъ одновременно два іона, изъ коихъ одинъ положительный, другой отрицательный. Въ первой категоріи случаевъ диссоціація отдѣльнаго іона приводитъ чаще всего къ реакціи пер-

ваго типа, т.-е. къ реакціи обмѣннаго разложенія. Подобной реакціи, конечно, можетъ въ сильной степени содѣйствовать характеръ реагента и, если въ этомъ послѣднемъ имѣется іонъ, способный съ отдиссоціирующимъ іономъ исходнаго соединенія давать плохо диссоціирующія комбинаціи, то реакція развивается въ сторону этого плохого іоногена. Но не менѣе часты и случаи второй категоріи, когда одновременно способны диссоціировать два разныхъ іона, изъ коихъ одинъ отрицательный, другой—положительный, стоящіе при двухъ сосѣднихъ углеродахъ. Въ этихъ случаяхъ мы имѣемъ дѣло съ реакціями отщепленія. Естественно, что при этомъ іоны частью дадутъ новыя молекулы, частью останутся въ диссоціированномъ видѣ. Если какимъ-нибудь способомъ эти новыя молекулы, которыя тутъ могутъ образоваться, еще будутъ удалены изъ сферы дѣйствія, на примѣръ, просто улетятъ при нагрѣваніи, или же также, если оба отдиссоціировавшіе іоны первоначальной молекулы, будучи перехвачены іонами реагента, дадутъ какія-либо новыя плохо диссоціирующія комбинаціи,—реакція получитъ большее или меньшее развитіе въ эту сторону, т.-е. въ сторону отщепленія, на примѣръ, отщепленія галлоидоводородной кислоты, если этими отдиссоціировавшими іонами были іонъ водорода и іонъ галоида. Порядокъ же, а равно скорость и легкость отщепленія зависятъ отъ характера зарядовъ прежде всего на смѣшанныхъ іонахъ исходнаго соединенія, а также, конечно, отъ характера и напряженія іоновъ реагента и способности ихъ давать съ іонами, отдиссоціировавшими отъ исходнаго соединенія,—комбинаціи плохихъ іоногеновъ.

Примѣры реакцій отщепленія и ихъ объясненіе.

Сравнимъ реакціи отщепленія HJ отъ молекулъ іодистаго этила $C^{\text{III}}H_3 - C^{\text{IV}}H_2J$ и іодистаго пропила $C^{\text{III}}H_3 - C^{\text{IV}}H_2 - C^{\text{V}}H_2J$. Мы понимаемъ, что водородъ въ группѣ $C^{\text{IV}}H_2$ въ послѣднемъ соединеніи легче отдиссоціируетъ, чѣмъ водородъ метиловой группы въ іодистомъ этилѣ, и поэтому легче и скорѣе долженъ образоваться пропиленъ чѣмъ этиленъ; и, въ самомъ дѣлѣ, іодистый этилъ легче диссоціируетъ на этилъ и іодъ-іонъ, чѣмъ на этиленъ и іодоводородъ. Если мы возьмемъ два изомерныхъ бромида $C^{\text{III}}H_3 - C^{\text{IV}}H_2 - C^{\text{V}}H_2Br$ и $C^{\text{III}}H_3 - C^{\text{IV}}HBr - C^{\text{V}}H_3$, то легче и скорѣе должно идти отщепленіе HBr отъ молекулы перваго изомера, чѣмъ — втораго, такъ какъ связь водородныхъ іоновъ съ іономъ C^{IV} въ первомъ изомерѣ менѣе прочна, чѣмъ съ іономъ C^{V} метиловой группы $C^{\text{III}}H_3$ во второмъ изомерѣ; точно такъ

менѣе прочна связь іона Br' съ группой C'''H₂ въ первомъ, чѣмъ съ группой C'''H' во-второмъ изомерѣ. Такимъ образомъ, мы на этихъ двухъ примѣрахъ видимъ строгое совпаденіе требованій электронной теоріи съ требованіями правила Зайцева.

Но возьмемъ изомеры α- и β-бромпропіоновыхъ кислотъ C'''H₃—C'''HBr—C'''OOH и C'''H₂Br—C'''H₂—C'''OOH, въ которыхъ реакція отщепленія идетъ съ нарушеніемъ правила Зайцева. Изъ приведенныхъ электронныхъ формулъ этихъ двухъ изомеровъ можно понять, что легче должно идти отщепленіе HBr изъ β—, чѣмъ изъ α—кислоты. Въ самомъ дѣлѣ, связь отщепляющихся водородныхъ іоновъ не одинаково крѣпка въ обоихъ изомерахъ, хотя въ обоихъ случаяхъ іоны H' связаны съ іонами C''', такъ какъ отрицательный характеръ іона C''' группы C'''H₂ долженъ быть слабѣе, чѣмъ метиловой группы C'''H₃: и вслѣдствіе этого связь водородныхъ іоновъ съ іономъ C''' метиловой группы крѣпче, чѣмъ въ группѣ C'''H₂.

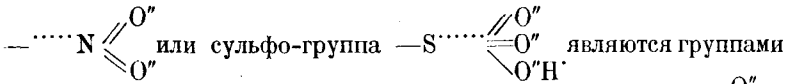
Совершенно понятно также образованіе пропиль-ацетилена изъ продукта замѣщенія кислорода двумя бромами въ пептанонѣ, C'''H₃—C'''H₂—C'''H₂—C'''Br₂—C'''H₃, каковую реакцію, какъ мы видѣли, не могъ объяснить по своей системѣ Михаэль. Мы видимъ, что углероды, связанные съ группой C'''Br₂—оба являются совершенно одинаковыми по числу отрицательныхъ зарядовъ, такъ какъ оба имѣютъ четыре отрицательныхъ заряда. Слѣдовательно, при отщепленіи HBr могутъ уходить іоны водорода съ обоихъ этихъ углеродовъ, какъ это на опытѣ и наблюдается, но должны уходить однако по тѣмъ же основаніямъ, что въ предыдущемъ случаѣ, не въ одинаковой степени.

Важно свести воедино и сравнить усвоенные нами теперь выводы электронной теоріи съ выводами Михаэля. Мы прежде всего укажемъ при этомъ на часто совершенно противоположное обозначеніе съ точки зрѣнія теоріи электронной и теоріи Михаэля однихъ и тѣхъ же группъ названіями—положительная или отрицательная. Такимъ образомъ, карбоксильная группа COOH по электронной теоріи является безусловно положительной, такъ какъ углеродъ въ ней несомнѣнно положительный и изъ четырехъ положительныхъ его заря-

Сравненіе выводовъ электронной теоріи съ системой Михаэля.

довъ остается одинъ свободный — C''' $\begin{matrix} \diagup O'' \\ \diagdown O''H' \end{matrix}$ и, слѣдовательно,

вся группа является положительной; точно также нитро-группа



положительными, и, наоборот, ионъ азотистой кислоты N····· $\begin{matrix} \text{O}'' \\ // \\ \text{O}'' \end{matrix}$ группой отрицательной. Михаэль и другіе авторы всё такія группы одинаково считают отрицательными. Съ точки зрѣнія электронной теоріи углероды, сосѣдніе съ такими іонами, какъ COOH, NO₂ и т. п., должны быть отрицательными, такъ какъ эти послѣдніе іоны—положительны. Михаэль тоже говоритъ объ отрицательномъ характерѣ углеродовъ, связанныхъ съ подобными группами, но въ этомъ видитъ результатъ того вліянія, какое на одинъ атомъ могутъ производить другіе атомы или группы. Метилловая группа чаще всего у Михаэля обозначается, какъ группа положительная; по электронной теоріи эта группа, присоединяясь къ другому углероду, является группой отрицательной; углеродъ же, къ которой метилловая группа присоединяется, является по отношенію къ ней положительнымъ. У Михаэля вся метилловая группа обозначается, какъ группа положительная, а подъ ея вліяніемъ дѣлается болѣе положительнымъ и углеродъ, къ которому она присоединяется, а также увеличиваютъ свой положительный характеръ тѣ водороды, что при этомъ второмъ углеродѣ стоятъ.

Такимъ образомъ, какъ будто бы разница между воззрѣніями обѣихъ теорій выходитъ только на словахъ, а не въ существѣ. Но это не такъ,—и это послѣднее особенно выяснится, когда мы дальше начнемъ разбираться во вторичныхъ реакціяхъ, часто имѣющихъ мѣсто послѣ реакцій обмѣннаго разложенія, когда перемѣстившійся іонъ начинаетъ дальше реагировать съ тѣмъ углеродомъ, съ которымъ онъ сѣпился. Мы уже встрѣчали подобныя процессы при изученіи реакцій присоединенія хлорноватистой, бромноватистой или іодноватистой кислотъ, когда положительные іоны Cl, Br или I окисляютъ сейчасъ же тотъ іонъ углерода, съ которымъ они связываются. Аналогичное бываетъ и съ болѣе сложными іонами, но при этомъ въ молекулѣ уже имѣетъ мѣсто, какъ мы увидимъ позднѣе, такъ называемая *внутренняя перегруппировка* іоновъ, эту молекулу составляющихъ.

Г Л А В А VII.

Изомеризация органических соединений.

Явления изомеризации, имѣющія мѣсто въ разныхъ рядахъ органическихъ соединений, служили предметомъ изслѣдованія многихъ авторовъ, въ томъ числѣ русскихъ химиковъ *Эльтекова, Флавицкаго Фаворскаго, Демьянова, Вагнера, Розанова* и другихъ. При этомъ нѣкоторые изъ нихъ понимали явления изомеризации, какъ результатъ перемѣщенія атомовъ частицы въ моментъ ея образованія подъ вліяніемъ физическихъ агентовъ безъ всякаго участія химическаго реагента. Другіе же, и между ними, прежде всего покойный русскій химикъ *М. Д. Львовъ*, ученикъ и помощникъ *А. М. Бутлерова*, а затѣмъ въ особенности *А. Е. Фаворскій*, старались всѣ случаи изомеризации разсматривать какъ результатъ ряда послѣдовательныхъ химическихъ реакцій, развивающихся подъ вліяніемъ химическаго реагента. Надо при этомъ считать неправильнымъ взглядъ ¹⁾, что, если то или иное явление изомеризации происходитъ подъ вліяніемъ физическихъ агентовъ, то нечего дѣлать и попытокъ къ детальному выясненію механизма реакціи. Мы видимъ, что, напримѣръ, нагрѣваніе увеличиваетъ и развиваетъ диссоціацію іоновъ и облегчаетъ реакцію отщепленія, напримѣръ, молекулы галоидоводородной кислоты; тутъ физическій факторъ приводитъ къ тому же результату, что какой-нибудь химическій реагентъ, напримѣръ, ѣдкая щелочь, которая также приводитъ къ развитію диссоціаціи іоновъ и отщепленію молекулы той же галоидоводородной кислоты. Если же вслѣдъ за отщепленіемъ этой послѣдней, будетъ имѣть мѣсто новая реакція ея обратнаго присоединенія, но въ иномъ порядкѣ,—

Объ явленіяхъ
изомеризации
вообще.

¹⁾ Фаворскій, „По вопросу о механизмѣ изомеризаций въ рядахъ неопредѣленныхъ углеводовъ“ стр. I.

мы въ обоихъ случаяхъ будемъ имѣть явленіе *изомеризаціи* органическаго соединенія, безразлично, произошла ли первая реакція отщепленія подъ вліяніемъ физическаго агента или химическаго реагента.

**Классификація
процессовъ изо-
меризаціи или
внутреннихъ пе-
регруппировокъ.**

На процессы изомеризаціи органическаго соединенія или внутренней перегруппировки атомовъ, составляющихъ органическую молекулу,—мы должны смотрѣть какъ на внутри-молекулярные процессы, происходящіе между іонами, которые входятъ въ составъ одной и той же молекулы, и совершенно аналогичные тѣмъ процессамъ, какіе происходятъ между іонами, принадлежащими двумъ или нѣсколькимъ разнымъ молекуламъ. Вслѣдствіе этого, аналогично тѣмъ тремъ типамъ химическихъ реакцій, какіе мы установили въ предыдущемъ изложеніи для химическихъ процессовъ между разными молекулами, мы должны пытаться установить также три типа и для явленій изомеризаціи или внутреннихъ перегруппировокъ отдѣльныхъ молекулъ. И, въ дѣйствительности, такіе три типа установить возможно вполне. Типы эти слѣдующіе:

1) можетъ происходить такого рода изомеризація органической молекулы, когда простой или болѣе или менѣе сложный іонъ, входящій въ составъ данной молекулы, мѣняется мѣстами съ другимъ простымъ или сложнымъ іономъ входящимъ въ составъ той же молекулы, при чемъ никакихъ измѣненій въ зарядахъ не происходитъ ни у этихъ передвигающихся іоновъ, ни у тѣхъ іоновъ молекулы, отъ которыхъ уходятъ или къ которымъ переходятъ эти подвижные іоны. Нетрудно усмотрѣть въ подобныхъ процессахъ изомеризаціи внутримолекулярную реакцію перваго типа или реакцію обмѣннаго разложенія;

2) можетъ происходить изомеризація или внутренняя перегруппировка органической молекулы, вызванная предшествовавшимъ процессомъ внутренняго окисленія какого-нибудь одного изъ іоновъ, входящихъ въ составъ молекулы, и одновременнаго раскисленія другого іона, тоже являющагося составной частью той же молекулы; перемѣщаются при этомъ или эти же іоны, или чаще—другіе іоны, съ этимъ окислившимся или раскислившимся іономъ связанные. Мы понимаемъ, что въ подобномъ процессѣ изомеризаціи мы можемъ усмотрѣть внутримолекулярную реакцію втораго типа, осложненную послѣдующей реакціей обмѣннаго разложенія;

3) можетъ происходить изомеризация или внутренняя перегруппировка органическаго соединенія, основанная на послѣдовательныхъ реакціяхъ отщепленія какой-нибудь простой молекулы изъ сложной органической молекулы и обратнаго присоединенія той же молекулы, но только уже въ иномъ, чѣмъ прежде, порядкѣ. Въ подобномъ процессѣ изомеризации мы имѣемъ дѣло съ знакомыми намъ реакціями третьяго типа.

Намъ нечего, конечно, указывать при этомъ, что всѣ три перечисленныхъ типа изомеризации органическихъ соединеній одинаково вызываются требованіями закона деградации энергіи, такъ какъ во всѣхъ случаяхъ достигается то, что называется болѣе прочной химической системой, т.-е. получается система, менѣе способная къ дальнѣйшимъ свободнымъ измѣненіямъ, и, именно, вслѣдствіе того, что съ ея образованіемъ достигнуто возможный тутъ максимумъ энтропіи.

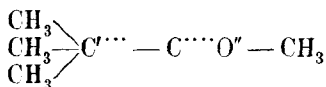
Остановимся теперь на изученіи явленій изомеризации перваго типа. То общее, что можно сказать о всѣхъ случаяхъ изомеризации или внутримолекулярной перегруппировки перваго типа, исчерпывается указаніемъ, что, если при такой изомеризации мѣняются мѣстами два отрицательныхъ іона, то наиболѣе отрицательный переходитъ къ наиболѣе положительному іону, а если же мѣняются мѣстами два положительныхъ іона, то наиболѣе положительный переходитъ къ наиболѣе отрицательному іону. Обыкновенно однимъ изъ мѣняющихся свое мѣсто отрицательныхъ іоновъ бываетъ іонъ O'' и іонъ N''' , а другимъ—какой-нибудь отрицательный углеродосодержащій іонъ, каковы CH_3' , C_6H_5' и т. п. Изъ мѣняющихся своими мѣстами положительныхъ іоновъ обыкновенно однимъ является іонъ H' , а вторымъ—положительные іоны $COOH'$, $COCH_3'$, NO_2' , SO_3H' и имъ подобные. Перегруппировываться могутъ не только іоны, непосредственно связанные съ іонами углерода: по крайней мѣрѣ одинъ изъ нихъ можетъ въ исходной молекулѣ быть связанъ съ другимъ какимъ-нибудь іономъ, каковы іоны O'' , N''' и т. п., которые, въ свою очередь, связаны уже съ іономъ углерода. Два углеродныхъ іона, съ которыми непосредственно или черезъ посредство другого какаго-нибудь іона связаны перегруппировывающіеся іоны, въ жирныхъ соединеніяхъ являются всегда сосѣдними, а въ ароматическихъ находятся либо въ орто-, либо въ параположеніи одинъ къ другому.

Общая характеристика явленій изомеризации перваго типа.

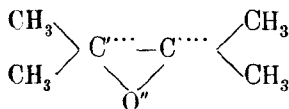
При подобных изомерациях всегда выделяется тепло, в которую переходит, главным образом, тот избыток напряжения энергии, который освобождается при стяжении в новом изомере наиболее отрицательного с наиболее положительным ионом. При этом величина освобождающейся и переходящей в тепло энергии ионов одинаково зависит как от количества зарядов, которыми в новом изомере связываются между собой наиболее положительный и наиболее отрицательный ионы, так и от соответствующих каждому из них напряжений. Таким образом при процессе изомеризации мы видим проявление требований закона деградации энергии, и мы понимаем, что, если в молекуле какого-нибудь соединения имать место такого рода распределение ионов, что наиболее отрицательные ионы уже связаны с наиболее положительными, то ни о какой свободной изомеризации или внутренней перегруппировке ионов в ней не может быть и речи, а, если она все-таки может быть вызвана, то лишь при воздействии внешних физических или химических факторов.

Примеры изомеризации первого типа.

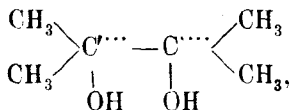
Приведем примеры явлений изомеризации *первого* типа. Одним из наиболее старых примеров подобной изомеризации может служить образование пинаколина



из окиси



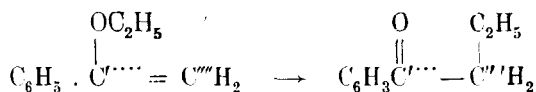
получающейся при отщеплении воды из пинакона:



Из приведенной электронной формулы пинаколина мы можем усмотреть, что в самом деле тут наиболее отрицательный ион O'' стягивается с наиболее положительным ионом C'', а

менѣе отрицательный іонъ CN_3' —съ іономъ C'''' . Получающаяся при этомъ система молекулы пинаколина болѣе устойчива, чѣмъ молекула окиси.

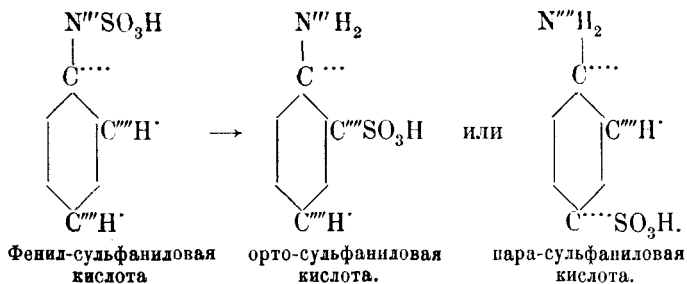
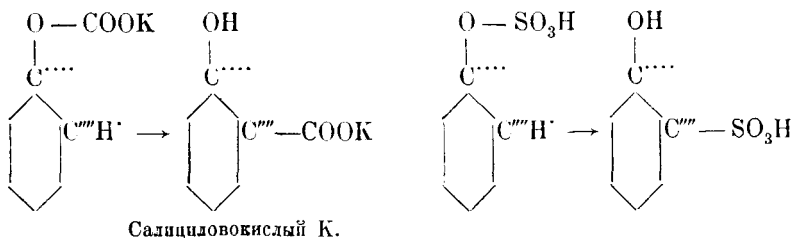
Къ этому же первому типу реакцій изомеризаціи можетъ быть отнесено множество хорошо установленныхъ случаевъ изомеризаціи, которые сводятся къ переходу отдѣльныхъ атомовъ или цѣлыхъ группъ, связанныхъ съ кислороднымъ или азотнымъ іонами, отъ этихъ послѣднихъ къ сосѣдному отрицательному углеродному іону, входящему въ составъ той же исходной молекулы, кислородный же или азотный іонъ всеми своими зарядами связываются съ тѣмъ же положительнымъ углеродомъ, съ которымъ они были связаны раньше. Такова, на примѣръ, изомеризація:



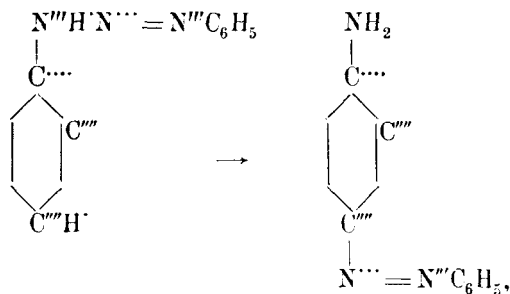
Въ этомъ примѣрѣ отрицательный кислородъ обоими своими отрицательными зарядами прочно связывается съ положительнымъ углеродомъ, а этиловая группа $\text{CN}''''_3 - \text{C}''''\text{H}_2$, представляющая въ данномъ случаѣ сложный, но въ то же время слабый положительный іонъ, переходитъ къ отрицательному углероду C'''' группы $\text{C}''''\text{H}_2$.

Гораздо чаще встрѣчаются такія реакціи, въ которыхъ имѣетъ мѣсто полный обмѣнъ іонами между такимъ кислородомъ или азотомъ и сосѣднимъ углеродомъ, при чемъ первые уступаютъ углероду связанныя съ ними положительныя группы, а этотъ послѣдній передаетъ имъ въ обмѣнъ связанный съ нимъ іонъ водорода. Особенно много подобныхъ изомераций установлено для соединений ароматическаго ряда, при чемъ этотъ послѣдній углеродъ никогда не можетъ стоять въ метоположеніи, а всегда или въ орто- или въ пароположеніи по отношенію въ тому углероду, при которомъ находятся кислородъ или азотъ, уступающіе первому углероду связанныя съ ними сложные іоны въ обмѣнъ на іонъ водорода. Намъ должно быть понятно, почему углероды не могутъ стоять въ метоположеніи: вѣдь, въ метоположеніи стоятъ въ ароматическихъ соединеніяхъ углероды, одинаковые по своимъ зарядамъ, между тѣмъ углероды эти должны быть разные.

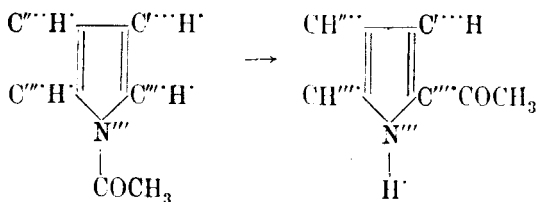
Электронная формула каждый раз легко дает намъ возможность понять ходъ происходящей тутъ изомеризаціи:



Сюда же относится перегруппировка диазоамидосоединений въ амидоазо:



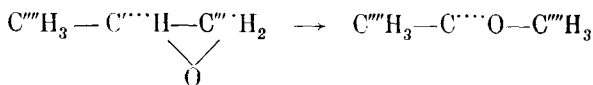
а также перегруппировка производныхъ пиррола:



Можно привести еще очень много примѣровъ подобнаго рода, и всегда общій химическій смыслъ такихъ реакцій тотъ же, что въ приведенныхъ примѣрахъ.

Но перейдемъ теперь къ другой группѣ примѣровъ, въ которыхъ реакція изомеризаціи должна относиться ко *второму типу* подобныхъ реакцій, т.-е. должна сопровождаться предшествующимъ процессомъ внутримолекулярнаго окисленія одного іона и раскисленія другого. Такихъ примѣровъ тоже въ области химіи углеродистыхъ соединеній не мало. Хорошимъ примѣромъ изомеризаціи этого втораго типа можетъ служить изомеризація пропиленоксида въ ацетонъ:

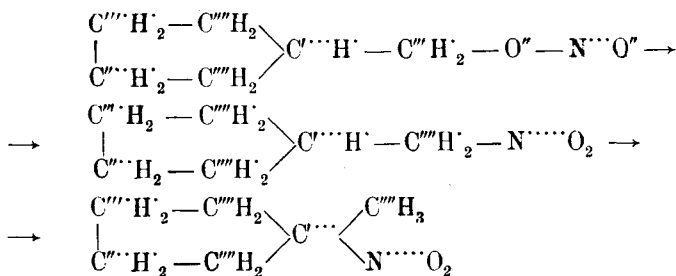
Второй типъ являющейся изомеризаціи.



Мы видимъ, что изъ двухъ связанныхъ съ іономъ кислорода іоновъ углерода пропиленоксида одинъ имѣетъ три положительныхъ и одинъ отрицательный зарядъ, а другой, наоборотъ, три отрицательныхъ и одинъ положительный. При очень незначительныхъ внѣшнихъ воздѣйствіяхъ, дающихъ какъ бы только толчекъ, сравнительно менѣе уравновѣшенная система пропиленоксида превращается въ болѣе устойчивую систему ацетона, гдѣ комбинація двухъ іоновъ — C^{''''} — C^{'''} — переходитъ въ безусловно болѣе устойчивую комбинацію — C^{''''} — C^{'''} —.

Очень интересные случаи подобной изомеризаціи мы встречаемъ при полученіи нитропродуктовъ циклическихъ карбиноловъ, на примѣръ, циклопентанкарбинола по способу В. Мейера, т.-е. дѣйствіемъ азотистокислаго серебра на соотвѣтствующій іодуръ. Естественно, сначала имѣетъ мѣсто простой обмѣнъ іона J' на отрицательный же азотистокислый іонъ — O^{''}N^{'''}O^{''}. Но велѣдъ за тѣмъ отчасти происходитъ внутримолекулярное окисленіе іона N^{'''} азотистокислой группы въ іонъ N^{''''}, съ переходомъ отрицательной группы — "ONO" въ положительную нитрогруппу NO₂. Окисленіе это происходитъ за счетъ того іона углерода, съ которымъ азотистокислый іонъ былъ связанъ, при чемъ этотъ углеродный іонъ возстановляется въ болѣе отрицательный іонъ; это приводитъ далѣе къ внутренней перегруппировкѣ, при которой къ сдѣлавшемуся теперь болѣе отрицательнымъ іону углерода

переходить іонъ Н', связанный съ сосѣднимъ углеродомъ, а къ этому послѣднему перетягивается іонъ NO₂'¹⁾.



**Третій типъ изо-
меризации.**

Но наиболѣе систематически изучены случаи изомеризации органическихъ соединений, относящіяся къ *третьему* типу изомеризации, который, какъ мы видѣли, сводится къ послѣдовательнымъ реакціямъ отщепленія несложной молекулы отъ болѣе сложной органической молекулы и затѣмъ обратнаго присоединенія, или же, наоборотъ, къ предшествующей реакціи присоединенія и къ послѣдующей вслѣдъ за ней реакціей отщепленія той же молекулы. Основательное изслѣдованіе подобныхъ реакцій мы находимъ въ работѣ А. Е. Фаворскаго о механизмѣ изомеризации въ рядахъ непредѣльныхъ углеводородовъ. Фаворскій изучалъ изомеризирующее дѣйствіе спиртовой ѣдкой щелочи на углеводороды C_nH_{2n-2} и, именно, на однозамѣщенные ацетилены, каковы этиль-, пропиль- и изопропиль - ацетилены, гексилень изъ пинаколина (CH₃)₃C—C≡CH и алиленъ CH₃—C≡CH, потомъ на алленъ, діаллилъ и диизобутениль (CH₃)₂C=CH—CH=C(CH₃)₂, далѣе—на дипропаргиль. Фаворскій пришелъ къ выводу, что процессъ при дѣйствіи спиртовой ѣдкой щелочи всегда сводится къ ряду послѣдовательныхъ промежуточныхъ реакцій, состоящихъ въ присоединеніи и обратномъ выдѣленіи, согласно правиламъ Марковникова и Зайцева, элементовъ спирта, результатомъ чего является накопленіе въ конечномъ продуктѣ превращенія метильныхъ группъ, а въ алленовыхъ и діэтиленовыхъ углеводородахъ, кромѣ того, еще концентрированіе углеродныхъ связей. Фаворскій полагаетъ, что это то стремленіе къ накопленію метильныхъ группъ и концентрированію углеродныхъ связей съ полнымъ основаніемъ можно считать за причину, вызывающую и напра-

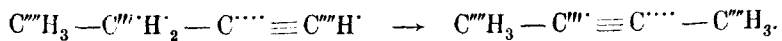
¹⁾ Розановъ, Ж. Р. Ф.-Х. О. 47, стр. 607.

вляющую ходъ изомеризации углеводовъ C_nH_{2n-2} при дѣйствіи спиртовой щелочи. Такія формы углеводовъ съ наибольшимъ количествомъ метильныхъ группъ и концентрированными многократными связями слѣдуетъ, по мнѣнію Фаворскаго, признать наиболѣе устойчивыми изъ всѣхъ изомерныхъ формъ съ тѣмъ же углероднымъ скелетомъ. Ихъ можно считать болѣе насыщенными въ томъ смыслѣ, что взаимныя вліянія атомовъ, составляющихъ частицу, уравниены въ нихъ наиболѣе совершенно.

Такимъ образомъ, подобно Михаэлю, Фаворскій предполагаетъ, что элементарнымъ атомамъ, въ частности же атомамъ углерода, присуще стремленіе къ полимеризации, но ея осуществленію препятствуютъ атомы другихъ элементовъ, соединенныхъ съ этими углеродными атомами ¹⁾. Чѣмъ болѣе атомы подвержены вліянію инородныхъ атомовъ, т.-е. чѣмъ предѣльнѣе частица, тѣмъ она уравновѣшеннѣе и устойчивѣе; наоборотъ, чѣмъ непредѣльнѣе частица, чѣмъ меньше количество разныхъ другихъ атомовъ, что соединено съ ея углеродами, тѣмъ меньше препятствій къ удовлетворенію стремленія этихъ послѣднихъ къ полимеризации и, наконецъ, при значительномъ увеличеніи непредѣльности, сопротивленіе атомовъ, остающихся соединенными съ углеродами частицы, будетъ настолько слабо, что послѣдніе легко полимеризуются вполне: частица обладаетъ столь слабой степенью устойчивости, что легко разлагается съ выдѣленіемъ угля.

Разберемъ теперь нѣсколько случаевъ изомеризации третьяго типа, хотя бы изъ тѣхъ примѣровъ, которые изучены Фаворскимъ, съ точки зрѣнія электронной теоріи, и мы увидимъ, что и тутъ вездѣ, какъ и въ первыхъ двухъ типахъ изомеризации мы видимъ стремленіе іоновъ перегруппировываться такимъ образомъ, чтобъ наиболѣе положительные были стянуты съ наиболѣе отрицательными. И стремленіе іоновъ къ подобной группировкѣ намъ а ргіогі понятно, такъ какъ удовлетвореніе этого стремленія приводитъ къ максимуму энтропіи, т.-е. къ строгому выполненію требованій закона деградации энергіи.

Первый углеводородъ, изученный Фаворскимъ, быть этиль-ацетиленъ, который, какъ оказалось, при дѣйствіи спиртовой щелочи изомеризуется въ диметиль-ацетиленъ:

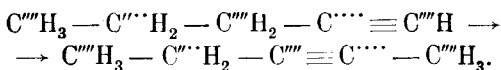


¹⁾ Фаворскій, „По вопросу о механизмѣ полимеризации“, Пг. 1891, стр. 64.

Объясненіе изомеризации третьяго типа по электронной теоріи.

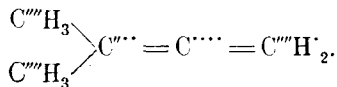
Послѣдовательный ходъ этого процесса намъ вполне понятенъ, такъ какъ онъ идетъ строго такъ, какъ всегда идутъ реакціи присоединенія и отщепленія: присоединяется одна молекула спирта такимъ образомъ, что іонъ Н' присоединяется къ наиболѣе отрицательному углеродному іону С^{'''} въ группѣ С^{'''}Н', а отрицательный іонъ С₂Н₅О' присоединяется къ положительному іону С^{''''}. Изъ образующагося эфира С^{'''}Н₃—С^{''''}Н₂—С^{''''}(С₂Н₅О)' = С^{'''}Н₂ затѣмъ снова отщепляется молекула спирта С₂Н₅ОН, но уже въ новомъ порядкѣ, и, именно, такъ, что съ іономъ С₂Н₅О' уходитъ іонъ Н' изъ группы С^{''''}Н₂, а не изъ образовавшейся группы С^{'''}Н₂, и намъ вполне понятно, что такъ и быть должно, такъ какъ іонъ С^{''''} первой группы менѣе отрицателенъ, чѣмъ іонъ С^{'''} второй. Къ образуемому углеводороду С^{'''}Н₃—С^{''''}Н₂ = С^{''''} = С^{'''}Н₂ снова присоединяется молекула спирта и опять въ прежнемъ порядкѣ, т.-е. іонъ Н' притягивается къ іону С^{''''} группы С^{'''}Н₂, а іонъ С₂Н₅О' — къ іону С^{''''}; отъ новаго эфира С^{'''}Н₃—С^{''''}Н₂ = С^{''''}(С₂Н₅О)—С^{'''}Н₃ опять въ прежнемъ же порядкѣ порядкѣ отщепляется снова молекула спирта, и въ концѣ-концовъ получается углеводородъ С^{'''}Н₃—С^{''''} ≡ С^{''''}—С^{'''}Н₃. Видимъ, этотъ процессъ намъ понятенъ безъ всякихъ натяжекъ, специальныхъ правилъ и ad hoc придуманныхъ обобщеній.

Вторымъ углеводородомъ, изомеризацію котораго подъ вліяніемъ спиртовой щелочи изучилъ Фаворскій, былъ пропиль-ацетиленъ, который изомеризуется въ этиль-метиль-ацетиленъ:



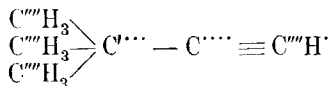
Можно было бы ожидать, что въ этомъ случаѣ рядомъ съ этиль-метиль-ацетиленомъ при новомъ отщепленіи спирта отъ эфира С^{'''}Н₃—С^{''''}Н₂—С^{'''}Н₂—С^{''''}(С₂Н₅О)' = С^{'''}Н₂ будетъ обратно получаться и пропиль-ацетиленъ, такъ какъ въ обѣихъ группахъ С^{'''}Н₂, стоящихъ по обѣимъ сторонамъ группы —С^{''''}(С₂Н₅О)' = углеродные іоны оба одинаковые, именно, С^{'''}. Если же обратнаго полученія пропиль-ацетилена, какъ указываетъ Фаворскій, не получается и въ концѣ-концовъ получается исключительно этиль-метиль-ацетиленъ, это объясняется тѣмъ, что изъ этихъ двухъ возможныхъ тутъ изомеровъ, послѣдній представляетъ собой наиболѣе худшій іоногенъ: при двухъ углеродахъ С^{'''} и С^{''''}, соединенныхъ въ этиль-иметиль-ацетиленѣ тройной связью, вовсе нѣтъ способныхъ къ диссоціаціи іоновъ Н', чего нельзя сказать о пропиль-ацетиленѣ.

При дѣйствии спиртовой щелочи на изопропиль-ацетиленъ $\begin{matrix} \text{C}^{\text{IV}}\text{H}_3 \\ \text{C}^{\text{IV}}\text{H}_3 \end{matrix} \rangle \text{C}^{\text{III}}\text{H} - \text{C}^{\text{IV}} \equiv \text{C}^{\text{III}}\text{H}$ можетъ получиться и, дѣйствительно, получается диметиль-алленъ:

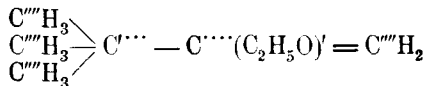


Вторичное присоединеніе молекулы спирта возможно, но при новомъ ея отщепленіи ничего, кромѣ обратнаго полученія диметиль-аллена, ожидать нельзя, какъ это явствуетъ изъ электронной формулы диметиль-аллена.

Изученный далѣ Фаворскимъ гекепленъ отъ пинаколина



не долженъ, какъ это нетрудно усмотрѣть изъ его электронной формулы, изомеризироваться вовсе, такъ какъ при обратномъ отщепленіи спирта изъ возможнаго тутъ эфира



долженъ снова получиться исходный углеводородъ.

Точно также не должна имѣть мѣста изомеризація алилена $\text{C}^{\text{IV}}\text{H}_3 - \text{C}^{\text{IV}} \equiv \text{C}^{\text{III}}\text{H}$, такъ какъ при обратномъ отщепленіи молекулы спирта изъ образующагося тутъ при дѣйствии спиртовой щелочи эфира $\text{C}^{\text{IV}}\text{H}_3 - \text{C}^{\text{III}}\text{OC}_2\text{H}_5 = \text{C}^{\text{III}}\text{H}_2$ долженъ обратно получиться алиленъ, а не алленъ $\text{C}^{\text{IV}}\text{H}_2 = \text{C}^{\text{IV}} = \text{C}^{\text{III}}\text{H}_2$. Изъ электронной формулы это послѣднее намъ понятно, такъ какъ отрицательный характеръ іона C^{III} метильной группы долженъ быть сравнительно сильнѣе и связь его съ іонами водорода крѣпче, чѣмъ у іона C^{IV} группы $\text{C}^{\text{III}}\text{H}_2$. На опытѣ Фаворскому получить алленъ такимъ путемъ и не удалось: процессъ остановился на образованіи эфира.

Намъ нечего останавливаться на другихъ углеводородахъ, изомеризація которыхъ изучена Фаворскимъ, такъ какъ всегда процессъ идетъ совершенно такъ же, какъ въ приведенныхъ выше случаяхъ, т.-е. строго согласно съ требованіями электронной

теоріи. Мы болѣе или менѣе подробно остановились на примѣрахъ изомеризаціи при дѣйствіи спиртовой щелочи, именно, потому, что они были наиболѣе систематически изучены А. Е. Фаворскимъ. Но тѣ же выводы, что мы могли сдѣлать изъ этихъ примѣровъ, мы могли бы повторить на примѣрахъ изомеризаціи при дѣйствіи галоидоводородныхъ кислотъ на разные этиленовые углеводороды, которые были предметомъ изслѣдованія цѣлаго ряда химиковъ, каковы *А. и М. Зайцевы, Либенъ и Росси и Линнеманъ*, получившіе изъ нормальнаго бутилена—псевдобутиленъ, *Эрленмейеръ, Флавицкій, Эльтековъ и Виинградскій*, изучившіе изомеризацію амилена, а, именно, несимметричнаго метиль-этиль-этилена въ триметиль-этиленъ. Намъ нечего приводить множества другихъ аналогичныхъ примѣровъ, но скажемъ,—всегда изомеризація идетъ по тому же шаблону, какой мы по электронной теоріи установили на примѣрахъ, изученныхъ Фаворскимъ. И какой бы случай изомеріи мы ни разбирали, мы теперь знаемъ общій путь, идя по которому, мы придемъ къ выясненію механизма процесса изомеризаціи: мы должны прежде всего разобраться въ зарядахъ каждаго іона, входящаго въ составъ молекулы, и правильно составленная электронная формула органической молекулы всегда явится для насъ вѣрнымъ путеводителемъ въ дѣлѣ выясненія процесса.

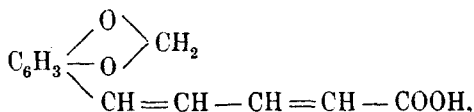
Г Л А В А VIII.

Реакціи присоединенія къ сопряженнымъ двойнымъ связямъ.

Вернемся назадъ къ реакціямъ присоединенія и разберемся теперь въ оставленныхъ нами до сихъ поръ безъ рассмотренія реакціяхъ присоединенія къ непредѣльнымъ соединеніямъ, содержащимъ соединенныя между собою, или, какъ ихъ называютъ, *сопряженныя* двойныя связи по типу $E=E-E=E$, гдѣ E обозначаетъ какіе-либо элементарные атомы одного и того же элемента, напримѣръ, углерода, или же атомы или, вѣрнѣе, іоны разныхъ элементовъ. Реакціи присоединенія къ подобнымъ непредѣльнымъ соединеніямъ въ иныхъ случаяхъ, какъ мы сейчасъ увидимъ, идутъ нѣсколько иначе, чѣмъ обыкновенно, и, именно, іоны присоединяющейся простой молекулы присоединяются не къ двумъ сосѣднимъ іонамъ, соединеннымъ двойной связью, а присоединяются къ первому и четвертому по порядку іоновъ цѣпи $E-E-E-E$, при чемъ вмѣсто двухъ двойныхъ связей—одной между первымъ и вторымъ и второй между третьимъ и четвертымъ іонами—устанавливается новая двойная связь между вторымъ и третьимъ по типу $E-E-E-E$.

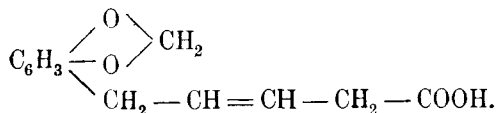
Понятіе о сопряженныхъ двойныхъ связяхъ.

Впервые подобный оригинальный характеръ реакціи присоединенія къ такимъ непредѣльнымъ соединеніямъ замѣченъ былъ въ концѣ 80-хъ годовъ прошлаго столѣтія *Р. Фиттигомъ* ¹⁾ при гидрогенизаціи пипериновой кислоты:

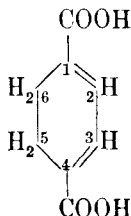


¹⁾ Ann. 152, 47; 172, 158; 216, 171; 227, 46.

которая при этомъ дала α -гидропипериновую кислоту строения:



Почти вслѣдъ за Фиттигомъ аналогичный фактъ замѣченъ Байэромъ ¹⁾ при дальнѣйшей гидрогенизаціи $\Delta_{1,3}$ дигидро-терефталевой кислоты:



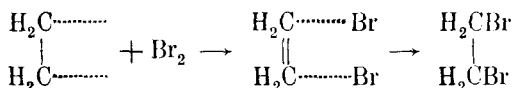
при гидрогенизаціи два новыхъ водорода присоединились у Байэра къ 1-му и 4-му углеродамъ, а между 2-мъ и 3-мъ установилась при этомъ двойная связь. Чтобы выяснитъ сущность установленнаго имъ факта, Байэръ съ ученикомъ своимъ *Rute* подвергъ гидрогенизаціи муконовую кислоту $\text{COOH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$, и опять водороды присоединились къ двумъ крайнимъ углеродамъ, а между двумя средними установилась двойная связь:



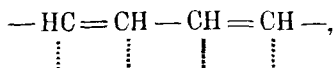
Всѣ эти факты, къ которымъ *Тилэ* присоединить еще нѣкоторые другіе, не укладывались въ рамки классической теоріи строения и привели того же *Тилэ* къ формулировкѣ цѣлой новой гипотезы или даже теоріи о *частичныхъ валентностяхъ*. Въ основѣ этой теоріи лежитъ предположеніе, что при всякой двойной связи между двумя какими-нибудь атомами всегда у каждаго изъ этихъ послѣднихъ еще остается нѣкоторая доля присущей имъ силы химическаго сродства, которая и обуславливаетъ въ нихъ существованіе еще дополнительной *частичной валентности* (*Partialvalenz*). *Тилэ* предлагаетъ въ отличіе отъ обычной валентности, обозначаемой обыкновенно чертой, эту частичную валентность изображать пунктирной линіей.

¹⁾ Ann. 251, 271—1889.

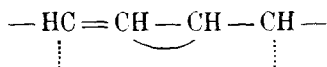
Эти то дополнительные валентности и обуславливают, по Тилэ, ту легкость, съ которой вступаетъ въ реакцію присоединенія всякое непредѣльное соединеніе съ обыкновенной двойной связью. Эти частичныя валентности притягиваютъ къ двумъ соседнимъ атомамъ, соединеннымъ двойной связью, атомы присоединяющейся молекулы, и лишь потомъ при достаточномъ сближеніи непредѣльной молекулы съ присоединяющейся—происходить разрывъ одной изъ связей, составляющихъ двойную связь и получается обычная реакція присоединенія:



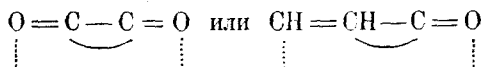
Но если какое-нибудь непредѣльное соединеніе одновременно содержитъ двѣ, напримѣръ, такихъ этиленовыхъ группы, соединенныхъ между собою простой связью, т.-е. содержитъ группу



то частичныя связи въ данномъ случаѣ срединныхъ углеродовъ погашаютъ одна другую, образуя вмѣстѣ съ той простой связью, что между этими углеродами имѣется, особаго рода двойную связь, которую Тилэ называетъ *недѣятельной* связью и изображаетъ слѣдующимъ образомъ:



Такая недѣятельная двойная связь можетъ установиться и тогда, когда двойныя связи, образующія аналогичную систему, связываютъ и разнородные атомы, напримѣръ:

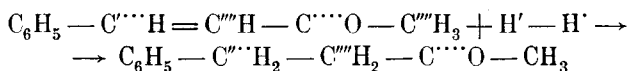


Но въ послѣднемъ изъ приведенныхъ примѣровъ остаточныя силы крайнихъ атомовъ, т.-е. С и О, а также соотвѣтствующія имъ частичныя валентности все-таки должны отличаться между собой по своей величинѣ.

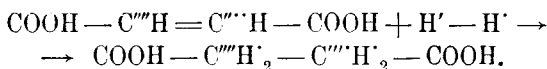
Теперь понятно, что всякая реакція присоединенія должна прежде всего направиться къ тѣмъ крайнимъ атомамъ, которые

іоновъ O", а отрицательный — Н' къ наименѣе положительному іону углерода C''', послѣ чего, конечно, происходитъ возстановленіе послѣдняго въ іонъ C'''. Не слѣдуетъ упускать изъ виду, что въ данномъ случаѣ имѣеть мѣсто прежде всего возстановительный процессъ влѣдствіе дѣйствія отрицательнаго іона Н', а возстановленію легче и скорѣе подвергается іонъ C''', а не C'''' т.-е. обратно тому, какъ дѣло происходитъ при реакціи простаго присоединенія, когда съ отрицательнымъ іономъ прежде всего соединяется іонъ наиболѣе положительный.

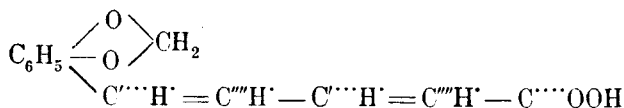
Гидрогенизація бензилиденъ-ацетона объясняется уже вовсе просто, при чемъ нѣтъ никакой надобности въ перегруппировкахъ, къ которымъ такъ часто прибѣгаетъ Тилэ:



Точно также просто объясняется гидрогенизація малеиновой и фумаровой кислотъ въ янтарную:



Почти совершенно также электронная теорія объясняетъ реакціи присоединенія въ тѣхъ примѣрахъ, гдѣ въ составѣ органической молекулы имѣются двѣ такъ называемыхъ *сопряженныхъ* этиленовыхъ связи. Отдадимъ себѣ прежде всего отчетъ въ гидрогенизаціи пипериновой кислоты, явившейся, какъ мы видѣли, первымъ фактомъ, который вмѣстѣ съ послѣдующими и привелъ Тилэ къ его теоріи. Электронная формула строенія пипериновой кислоты такова:

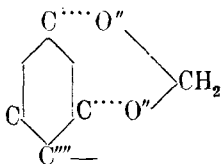


При дѣйствіи водорода іонъ Н' каждой молекулы направляется къ іону C''' группы C'''H, связанной съ карбоксильной группой, и даетъ съ нимъ простую реакцію присоединенія, а іонъ Н' всей своей возстановительной силой направляется къ іону C''' той изъ двухъ группъ C'''H, которая соединена со сложнымъ отрицательнымъ радикаломъ, а не къ такому же іону C''' другой

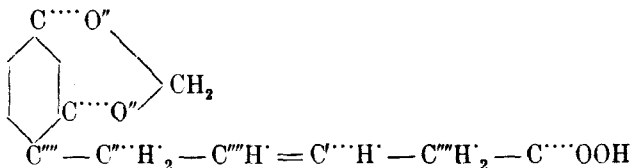
такой же группы —C'''H'—, которая находится между двумя группами C''''H'.

Почему положительный ион Н' присоединяется к иону C'''' группы —C''''H'— соседней с карбоксильной группой, а не к иону C'''' второй такой же группы C''''H', объясняется тутъ тѣмъ, что сильно положительная группа COOH особенно сильно укрѣпляетъ отрицательный характеръ иона C'''' той группы C''''H', съ которой эта карбоксильная группа связана. Напряжение четвертаго электрона, который углеродъ карбоксильной группы сдаетъ углероду соседней группы —C''''H'— значительно превышаетъ то напряжение, съ какимъ соседніе углеродные ионы C'''' сдаютъ свои электроны другому иону C'''' другой, именно, срединной группы C''''H'. Вслѣдствіе этого положительный ионъ Н' присоединяющейся молекулы H₂ направляется, именно, къ этому крайнему иону C'''', а не къ срединному.

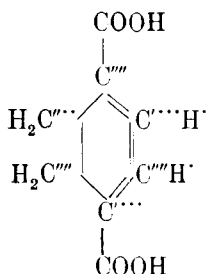
Совершенно аналогичнымъ же образомъ разсуждая, мы поймемъ, что сложный отрицательный ионъ



увеличивая положительное напряжение углероднаго иона C'''' группы C''''H', съ которымъ этотъ сложный ионъ граничитъ, не можетъ, однако, поднять это напряжение до той степени напряженія, какой обладаетъ ионъ C'''' второй такой же группы C''''H', что находится посрединѣ молекулы и соединена съ болѣе отрицательной группой, именно, группой C''''H'—COOH. Возстановительный же процессъ отрицательнаго иона Н' долженъ направиться на менѣе положительный (не по количеству зарядовъ, а по напряженію) ионъ, т.-е. въ данномъ случаѣ на крайній ионъ C'''', а не на срединный. Въ результатѣ реакція присоединенія водорода и должна идти такъ, какъ наблюдать Фиттигъ, и получается кислота:

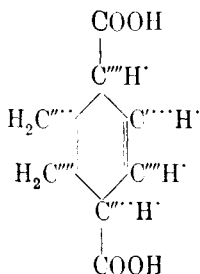


Разберемъ теперь гидрогенизацію $\Delta_{1,3}$ дигидротерефталевой кислоты. Вотъ какова должна быть электронная формула этой кислоты:

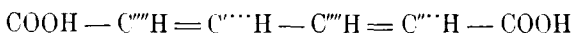


При дѣйствии H_2 положительный іонъ H' безусловно присоединится къ іону C'''' , связанному съ одной изъ карбоксильныхъ группъ. Весь вопросъ теперь въ томъ, куда долженъ направиться іонъ H' ? Онъ долженъ присоединиться либо къ іону C'''' группы $\text{C}''''\text{H}'$, либо къ іону C'''' группы $\text{C}''''-\text{COOH}$. Вся оригинальность дѣйствія водорода на дигидротерефталевую кислоту въ томъ и заключается, что и въ данномъ случаѣ мы имѣемъ не простую реакцію присоединенія, а прежде всего имѣемъ реакцію восстановления, и поэтому іонъ H' направляется и долженъ направляться къ группѣ $-\text{C}''''\text{H}'-\text{COOH}$, а не къ группѣ $-\text{C}''''\text{H}'$. Это обстоятельство, такъ сказать, оправдывается разсужденіями, подобными тѣмъ, какія мы приводили для выясненія электроннаго строенія молекулы акриловой кислоты $\text{C}''''\text{H}_2=\text{C}''''\text{H}'-\text{COOH}$. Въ этомъ послѣднемъ случаѣ мы рѣшили, что напряженіе четвертаго электрона карбоксильной группы COOH больше, чѣмъ напряженіе электрона водороднаго атома. Этимъ мы объясняли, что срединный углеродъ группы $-\text{CH}-$ осилываетъ углеродъ крайней группы CH_2- и дѣлается поэтому за счетъ послѣдняго четырехзаряднымъ отрицательнымъ іономъ. Аналогично мы должны разсуждать и въ случаѣ $\Delta_{1,3}$ дигидротерефталевой кислоты: напряженіе четвертаго электрона въ углеродѣ группы COOH , переходящаго на іонъ C'''' , больше, чѣмъ напряженіе электрона съ водорода въ группѣ $\text{C}''''\text{H}'$. Вслѣдствіе этого изъ двухъ іоновъ C'''' легче подвергаться восстановленію долженъ тотъ, что соединенъ съ группой COOH , и къ нему и должна направиться восстановительная работа отрицательнаго іона H' . Мы имѣемъ тутъ аналогію съ тѣмъ, что

легче идетъ возстановленіе, напримѣръ, іона Ag^+ , чѣмъ іона Na^+ . Вслѣдствіе этого возстановленіе $\Delta_{1,3}$ дигидротерефталевой кислоты и даетъ молекулу:



Подобными же разсужденіями мы безъ труда можемъ объяснить себѣ гидрогенизацію муконовой кислоты, электронная формула которой такова:

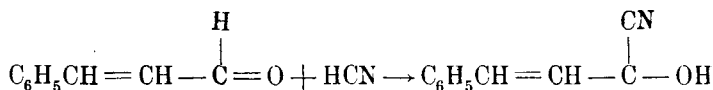


Іонъ H^+ молекулы H_2 присоединяется къ крайнему C^{III} по тѣмъ же основаніямъ, что и въ предыдущихъ случаяхъ, а іонъ H^+ свое возстановительное дѣйствіе направляетъ на іонъ C^{III} группы $C^{\text{III}}H$.

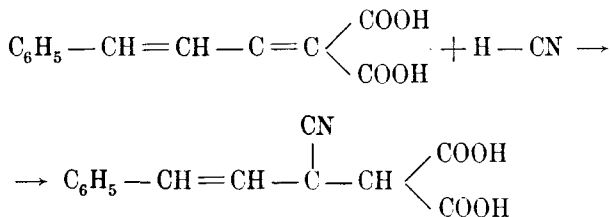
**Факты, противоре-
чащіе теоріи
Тилэ.**

Такимъ образомъ, мы видимъ, что даже въ тѣхъ кардинальныхъ случаяхъ, которые привели Тилэ къ формулировкѣ его теоріи, мы можемъ вполне удовлетворительно обойтись безъ нея и вообще безъ всякихъ специально придуманныхъ теорій. Но мы должны прибавить, что имѣется не мало случаевъ реакцій присоединенія, которые уже вовсе не идутъ согласно съ требованіями теоріи Тилэ, и въ которыхъ іоны присоединяющейся молекулы вовсе не направляются къ крайнимъ (т.-е. къ 1-му и 4-му) іонамъ молекулы съ двумя сопряженными двойными связями, а идутъ къ двумъ сосѣднимъ, т.-е. къ 1-му и 2-му или къ 3-му и 4-му іонамъ. Какъ мы сейчасъ увидимъ, все эти случаи совершенно понятны съ точки зрѣнія электронной теоріи, но не поддаются объясненію съ точки зрѣнія теоріи Тилэ. И самому Тилэ приходится признать, что существуетъ рядъ случаевъ, которые указываютъ, что сопряженные двойные связи при нѣкоторыхъ обстоятельствахъ могутъ реагировать и независимо одна отъ другой. По объясненію Тилэ, это имѣетъ мѣсто въ особенности въ тѣхъ случаяхъ, когда составныя части присоеди-

ющейся молекулы обладают особеннымъ сродствомъ къ атомамъ одной двойной связи и проявляютъ особенное противодѣйствіе (Abneigung) къ соединенію своему съ атомами другой двойной связи: напримѣръ, въ комплексѣ $C=C-C=O$ сродство галоида къ атомамъ углерода велико, а къ атому кислорода равно нулю, и поэтому присоединеніе галоида въ этомъ случаѣ, вѣроятно, направится къ этиленовой связи. Дальнѣйшимъ исключеніемъ изъ правила самъ Тилэ считаетъ фактъ присоединенія дусѣрнистокислаго натрія къ коричному альдегиду, которое одинаково можетъ направляться къ связи $C=C$ и къ $C=O$, а также фактъ присоединенія цианистой кислоты къ непредѣльнымъ альдегидамъ, которое всегда направляется къ группѣ $C=O$:

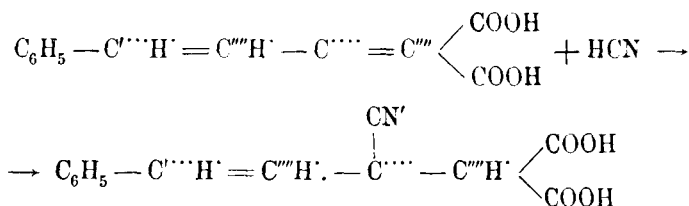


Такимъ же образомъ уклоняется отъ теоріи Тилэ присоединеніе синильной кислоты къ молекулѣ циннамилиденъ-малоновой образующей при этомъ молекулу кислоты:



Обратимъ вниманіе, что во всѣхъ приведенныхъ примѣрахъ, гдѣ реакція присоединенія вовсе не слѣдуетъ теоріи Тилэ, мы не имѣемъ права предполагать, что реакція присоединенія предшествовала предварительная реакція возстановленія или окисленія. Во всѣхъ приведенныхъ исключеніяхъ изъ правила Тилэ мы имѣемъ чистѣйшую реакцію присоединенія, которая и идетъ строго по требованіямъ электронной теоріи, установленнымъ нами въ предыдущемъ изложеніи при разсмотрѣннн обычныхъ реакцій присоединенія. Если что можно при этомъ отмѣтить, такъ это то, что реакція присоединенія въ первую очередь направляется къ іонамъ, гдѣ отрицательное или положительное напряженіе іоновъ наиболѣе выражено. Такимъ образомъ, напримѣръ, въ послѣднемъ примѣрѣ присоединенія молекулы синильной кислоты HCN къ молекулѣ

циннамилідень-малоновой кислоты іонъ Н' направляется къ іону углерода, соединенному съ двумя карбоксильными группами, какъ къ іону съ наиболѣе сильнымъ во всей молекулѣ отрицательнымъ напряженіемъ, а іонъ CN' къ іону C''', соединенному съ углеродомъ, стоящимъ влѣдъ за нимъ и связаннымъ съ карбоксилами, какъ къ іону съ наибольшимъ положительнымъ напряженіемъ:



Аналогичное мы можемъ прослѣдить во всѣхъ другихъ примѣрахъ, признанныхъ самимъ Тилэ исключеніями изъ его правила. И всѣ приведенные случаи реакціи присоединенія намъ безусловно понятны безъ тѣхъ допущеній, какія въ подобныхъ случаяхъ приходится дѣлать Тилэ объ особенномъ сродствѣ (*besondere Affinität*) или объ особенномъ отвращеніи (*Abneigung*), которое проявляетъ атомъ какого-нибудь одного элемента къ атому другого.

Мы должны еще прибавить, что подобныя отступленія отъ требованій теоріи Тилэ имѣютъ мѣсто не только въ случаяхъ, подобныхъ только что приведеннымъ, когда мы имѣемъ дѣло съ чистѣйшими реакціями присоединенія безъ всякаго намека на возможную тутъ реакцію возстановленія и окисленія, — мы можемъ прослѣдить отступленія отъ теоріи Тилэ и во многихъ такихъ случаяхъ, гдѣ безусловно имѣетъ мѣсто реакція возстановленія или окисленія. Такимъ образомъ, даже при гидрогенизаціи нѣкоторыхъ соединений, содержащихъ типичный углеродный скелетъ съ двумя сопряженными двойными связями



присоединеніе водородовъ можетъ направиться вовсе не къ крайнимъ углеродамъ, т.-е. къ 1-му и 4-му, а къ 1-му и 2-му или къ 3-му и 4-му. И мы а ргіогі можемъ сообразить, исходя изъ электронной теоріи, что это можетъ имѣть мѣсто тогда, когда мы имѣемъ основаніе въ такихъ соедѣннхъ двухъ углеродныхъ іонахъ предполагать большее положительное или отрицательное напря-

Г Л А В А IX.

Полимеризация и деполимеризация органических соединений.

Чтобы закончить рассмотрение цикла процессов, относящихся к третьему типу химических процессов, мы должны еще остановиться несколько на изучении процессов полимеризации и деполимеризации органических соединений.

Явления полимеризации и деполимеризации в минеральных соединениях.

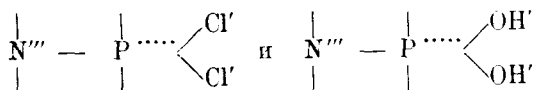
Как известно, явления полимеризации и деполимеризации встречаются и в области минеральных соединений, но встречаются неизмеримо реже, чем в соединениях углеродистых. Пример полимеризации в минеральных соединениях можно усмотреть в изученных *Стоксом*¹⁾ полимерных формах фосфорнитрохлорида $(\text{PNCl}_2)_n$ и метафосфиновой кислоты $(\text{PNO}_2\text{H}_2)_n$. Если мы рассмотрим к электронным формулам этих минеральных

соединений $\text{N}''' \equiv \text{P} \begin{matrix} \text{Cl}' \\ \text{Cl}' \end{matrix}$ и $\text{N}''' \equiv \text{P} \begin{matrix} \text{OH}' \\ \text{OH}' \end{matrix}$ мы можем по-

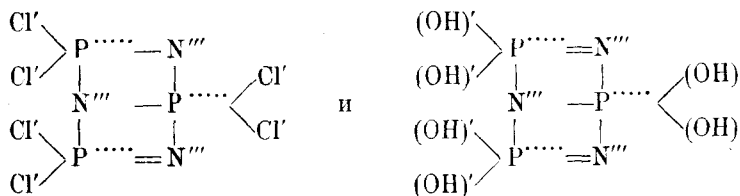
лучить первый намек на сущность явлений полимеризации и деполимеризации. В обоих этих соединениях мы имеем положительный ион $\text{P} \begin{matrix} \text{Cl}' \\ \text{Cl}' \end{matrix}$, который, выражаясь по старому, тремя связями соединен с отрицательным ионом N''' . Уже самая близость элементов фосфора и азота в естественной системе элементов Менделѣева заставляет понимать, что напряжение электронов на соответственных атомных системах не должно резко отличаться между собой, и поэтому отдельные простые связи в тройной связи, связывающей ион $\text{P} \begin{matrix} \text{Cl}' \\ \text{Cl}' \end{matrix}$ с ионом N''' , не могут быть прочными и должны легко диссоциировать, сохраняя из трех только одну связь, которая дѣлается влѣдствие этого болѣе прочной, как мы выяснили это, когда раз-

¹⁾ Ann. 18, 629; 19, 782; 20, 740;

сматривали вопрос о сравнительной крепости отдельных связей в двойных и тройных связях вообще. Мы получаем, таким образом, из молекул упомянутых соединений ионы со свободными валентностями или, точнее, — зарядами:



При встрече отдельных таких одинаковых групп или ионов, они, стягиваясь между собой, и образуют полимеры, представляющие собою уже комбинации с простыми или по крайней мере, двойными связями вместо тройных, т.е. со связями соответственно более прочными. При этом выделяется тепло, и процесс происходит таким образом, строго по закону деградации энергии:



Нетрудно представить себе, что если ионы P' и N''' верхнего и нижнего ряда стянутся соответственно с такими же ионами четвертой молекулы, то в образующемся тетрамере уже будут только простые связи вместо двойных связей тримера.

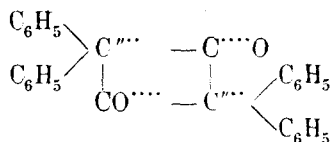
Сущность полимеризации углеродистых соединений.

Уже эти соображения о сущности полимеризации в приведенных минеральных соединениях, в молекулы которых, как мы видели, входят с противоположными зарядами атомы столь родственных между собою элементов, как P и N, дают нам возможность выяснить себе сущность полимеризации в соединениях углеродистых, где тройными или двойными связями связаны между собой уже прямо тождественные углеродные атомы, отличающиеся, однако, конечно, по своим зарядам.

Наиболее ярким примером полимеризации мы можем видеть в лишь недавно установленной группе непредельных кетонов, названных *кетенами* и имеющих общую формулу R₂C=CO. Соединения эти, как известно, обладают поразительной и притом разнообразной реакционной способностью, и, как справедливо

указывает *Штаудингер*¹⁾, съ ними могутъ въ этомъ отношеніи сравниться развѣ только diazoуксусный эфиръ и соединенія Гриньяра. И вотъ для этихъ кетеновъ характерна, между прочимъ, ихъ колоссальная способность къ полимеризации. Укажемъ, что наиболѣе ярко эта способность выражена у такъ называемыхъ *альдокетеновъ*, т.-е. кетеновъ, у которыхъ при углеродѣ, связанномъ двойной связью съ карбонильной группой, имѣется одинъ водородный іонъ, или, какъ у простаго кетена $\text{H}_2\text{C}=\text{CO}$, даже два. Эти водородные іоны, такъ сказать, подчеркиваютъ собой отрицательный характеръ углероднаго іона, при которомъ они стоятъ. Образующіеся отъ молекулы всякаго кетена вслѣдствіе разрыва двойной связи сложные іоны съ двумя свободными и притомъ противоположными по своему знаку зарядами должны при встрѣчѣ взаимно стягиваться и образовать димеръ, въ которомъ уже имѣются однѣ лишь простыя, а не двойныя связи. Въ такомъ димерѣ уже нѣтъ того напряженія (*Tension*), которымъ характеризуется всякая двойная или тройная связь, и потому димеръ этотъ, представляющій собою производное циклобутана, долженъ быть соединеніемъ химически болѣе устойчивымъ, чѣмъ исходный кетень.

Естественно, что, чѣмъ болѣе опредѣленно выраженъ отрицательный характеръ углероднаго атома, соединеннаго съ положительнымъ углероднымъ атомомъ карбонильной группы, тѣмъ легче и скорѣе должно происходить образованіе димера изъ тѣхъ сложныхъ іоновъ, что образуются молекулами кетена вслѣдствіе разрыва или диссоціаціи двойной связи, такъ какъ тѣмъ соответственно сильнѣе стремленіе противоположныхъ зарядовъ соединяться между собой. Вотъ почему простой кетень $\text{H}_2\text{C}=\text{CO}$ и долженъ значительно скорѣе и энергичнѣе полимеризоваться, чѣмъ, напримѣръ, дифениль-кетень $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CO}$, гдѣ при отрицательныхъ фенильныхъ группахъ углеродный іонъ C^{\ominus} , связанный съ карбонильной группой, имѣетъ смѣшанный характеръ. Естественно, что связь между положительнымъ углероднымъ іономъ C^{\oplus} карбонильной группы и этимъ смѣшаннаго характера углероднымъ іономъ C^{\ominus} въ возможномъ тутъ димерѣ



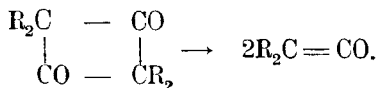
¹⁾ Staudinger, Die Ketenen, 1.

тоже не можетъ быть особенно прочной, такъ какъ углеродъ этотъ рядомъ съ двумя отрицательными зарядами имѣетъ два положительныхъ.

Чѣмъ рѣзче выраженъ отрицательный характеръ іона, связаннаго съ этимъ смѣшаннаго характера углероднымъ атомомъ, чѣмъ, слѣдовательно, болѣе усиливается напряженіе положительныхъ зарядовъ на этомъ послѣднемъ, тѣмъ слабѣе должна быть склонность соответствующаго кетена къ полимеризаціи. Такимъ образомъ, простой кетень полимеризуется тотчасъ же по своему образованіи съ большимъ при этомъ выдѣленіемъ тепла; метиль-, этиль-, или даже фениль-кетень при комнатной температурѣ полимеризуется быстро и притомъ даже въ растворахъ, и ихъ невозможно поэтому получать въ чистомъ видѣ; диметиль-кетень полимеризуется при комнатной температурѣ уже только въ теченіе 1—2 часовъ времени, а дифениль-кетень и еще въ большей степени дифениленъ-кетень уже представляютъ собой соединенія довольно устойчивыя и постоянныя и полимеризуются довольно трудно и медленно, напримѣръ, лишь при стояніи втеченіе цѣлаго вода.

Деполимеризація полимеровъ кетена.

Можно предугадать, что, чѣмъ легче образуется димеръ того или другаго кетена, тѣмъ труднѣе должна имѣть мѣсто обратная деполимеризація этого димера въ простой кетень, и, наоборотъ, чѣмъ труднѣе идетъ полимеризація кетена, тѣмъ легче должна идти обратная деполимеризація его димера на двѣ молекулы простаго ординарнаго кетена. Въ то время, какъ полимеризація является процессомъ, свободно протекающимъ по закону деградации энергіи, деполимеризація димеровъ можетъ быть вызвана только воздѣйствіемъ какой-нибудь формы энергіи извнѣ. Чаше всего, какъ всегда, этой формой является энергія тепловая. При большемъ или меньшемъ нагрѣваніи димеры кетеновъ, являющіеся, какъ мы уже знаемъ, производными циклобутана, разлагаются на мономолекулярные кетены:

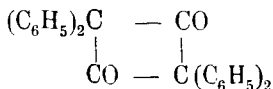


И вотъ деполимеризацію полимеровъ альдо-кетеновъ, каковы, напримѣръ, дикетоциклобуанъ $\begin{array}{ccc} CO & - & CH_2 \\ | & & | \\ CH_2 & - & CO, \end{array}$ являющійся димеромъ

простого кетена $\text{H}_2\text{C}=\text{CO}$, или, точно также, деполимеризацию даже дифениль-дикето-циклобутана

$$\begin{array}{ccc} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} & - & \text{CO} \\ | & & | \\ \text{CO} & - & \text{CHC}_6\text{H}_5, \end{array}$$

который является димером альдокетена $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CO}$, провести никакъ не удалось. Наоборотъ, деполимеризация тетрафениль-дикетоциклобутана

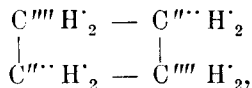


легко и притомъ полностью проходитъ уже при простой перегонкѣ его при обыкновенномъ давленіи. Тетраметиль-дикетоциклобутанъ, въ которомъ вмѣсто четырехъ фенильныхъ іоновъ предыдущаго примѣра входитъ четыре метила, обладающіе меньшимъ, чѣмъ фенилы, отрицательнымъ напряженіемъ, что нѣсколько ослабляетъ напряженіе двухъ положительныхъ зарядовъ на соотвѣтствующихъ углеродахъ этого кетена, уже деполимеризуется нѣсколько труднѣе и, именно, его полимеризацию удается вызвать только дѣйствіемъ накаленной электрическимъ токомъ платиновой спирали.

Исходя изъ установленныхъ нами такимъ образомъ взглядовъ на сущность явленія полимеризации кетеновъ въ димеры и обратной деполимеризации этихъ послѣднихъ, мы теперь легче разберемся съ тѣми же явленіями въ области углеводородовъ, гдѣ они имѣютъ гораздо большій теоретическій и практический интересъ. Разберемся сначала въ явленіяхъ полимеризации углеводородовъ этиленоваго ряда и прежде всего отмѣтимъ, что мы и тутъ можемъ придти къ тѣмъ же общимъ выводамъ, что мы установили при разсмотрѣніи полимеризации кетеновъ. При изученіи полимеризации этихъ послѣднихъ мы указывали, что всего легче и скорѣе идетъ полимеризация простого кетена $\text{CH}_2=\text{CO}$, затѣмъ альдокетеновъ $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CO}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CO}$ и значительно медленнѣе и труднѣе—полимеризация, напримѣръ, дифениль-кетена $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CO}$, т.-е. полимеризация идетъ тѣмъ интенсивнѣе и скорѣе, чѣмъ ярче выраженъ отрицательный характеръ углерода, связаннаго съ карбонильной группой, какъ по количеству этихъ отрицательныхъ зарядовъ, такъ и по ихъ напряженію. Мы аналогичное можемъ подтвердить и относительно полимеризации этиленовыхъ углеводородовъ: самъ этиленъ поли-

Полимеризация и деполимеризация углеводородовъ этиленоваго ряда.

мезируется очень трудно, и притомъ, какъ показаль *В. Н. Итисъвъ*¹⁾, лишь при высокой температурѣ въ 350—380° и высокомъ давленіи. Одинъ изъ углеродовъ молекулы этилена $C'''H_2 = C''H_2$ имѣеть ярко выраженный смѣшанный характеръ и это дѣлаеть невозможной прочность димера



который долженъ бы образоваться при стяженіи между собой двухъ сложныхъ іоновъ $C'''H_2 - C''H_2$, образующихся вслѣдствіе разрыва двойной связи подъ вліяніемъ естественно существующаго въ ней напряженія. Наоборотъ, чѣмъ противоположнѣе между собой оба связанныхъ этиленовой связью углерода, тѣмъ легче должна пойти полимеризация соответствующаго углеводорода и тѣмъ устойчивѣе долженъ быть получающійся при этомъ димеръ, который подобно димерамъ кетеновъ относится уже къ ряду циклобутановыхъ производныхъ.

Но въ кетенахъ дѣло полимеризации зависѣло прежде всего отъ того, насколько велики *отрицательное* напряженіе и количество *отрицательныхъ* зарядовъ на углеродномъ іонѣ, связанномъ съ положительнымъ углеродомъ карбонильной группы; въ этиленовыхъ углеводородахъ дѣло полимеризации зависитъ, наоборотъ, отъ того, насколько велики *положительное* напряженіе и количество *положительныхъ* зарядовъ на одномъ изъ обоихъ углеродовъ, связанныхъ этиленовой связью въ то время, какъ другой углеродъ является сполна отрицательнымъ или во всякомъ преимущественно отрицательнымъ іономъ. Такимъ образомъ, дифенильэтиленъ $(C_6H_5)_2C'' = C'''H_2$ долженъ хорошо полимеризоваться и притомъ по аналогичнымъ основаніямъ, почему дифенилькетень долженъ былъ полимеризоваться дурно: и въ самомъ дѣлѣ, въ дифенильэтиленѣ углеродъ, связанный съ обоими отрицательными фенильными іонами, долженъ имѣть четыре положительныхъ заряда и въ то же время другой углеродъ группы CH_2 —четыре отрицательныхъ. Намъ понятно теперь, что *стильбенъ*— $C_6H_5CH'' = C'''H_2$ являющіяся изомеромъ несимметричнаго дифенильэтилена, долженъ полимеризоваться хуже, такъ какъ оба связанныхъ этиленовъ связью углерода въ стильбенѣ отлича-

¹⁾ Ж. Р. Ф.-Х. О. 43, 1420 (1911).

ются далеко не так резко, как такие же углеводы в несимметричном изомере. Оба эти заключения безусловно подтверждаются опытом¹⁾. Стироль $C_6H_5 - C^{'''}H = C^{''}H_2$ должен полимеризоваться значительно менее энергично, чем дифенилэтилен, но безусловно энергичнее, чем стибен. И в самом деле, стироль полимеризуется сравнительно легко при нагревании, но при обыкновенной температуре крайне медленно. Мы в стироль можем усмотреть полный аналог фенил-кетену $C_6H_5 - C^{'''}H = C^{''}O$, но этот последний сравнительно хорошо полимеризуется потому, что углерод, связанный с одной стороны с фенильной группой, имеет три отрицательных заряда, в то время, как другой связанный с ним этиленовой связью углерод карбонильной группы имеет четыре положительных заряда; в стироль же полимеризация идет сравнительно хорошо потому, что углерод, связанный с фенильной группой, имеет три положительных заряда и лишь один отрицательный, в то время, как другой углерод, связанный с этим первым этиленовой связью, имеет четыре отрицательных. Мы видим, и в фенил-кетен и в стироль оба углевода, связанных этиленовой связью, довольно резко отличаются один от другого по своим зарядам, что и соответствует их легкой и скорой полимеризации.

О деполимеризации димеров этиленовых углеводов мы можем составить себе суждение совершенно в том же порядке, как о деполаризации димеров разных кетенов.

Остановимся теперь несколько на полимеризации галоидопроизводных этиленовых углеводов. Нечего, конечно, и говорить, что и тут мы должны ожидать и, в действительности, можем наблюдать ту же последовательность, что мы

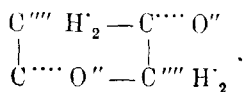
установили относительно полимеризации кетенов и этиленовых углеводов: чем противоположнее по своим зарядам оба углеродных иона, что связаны этиленовой связью, тем легче и скорее должен идти и, действительно, как показывает опыт, идет полимеризация этих галоидопроизводных. Таким образом, очень хорошо идет полимеризация, например, дибромэтилена $C^{'''}Br_2 = C^{''}H_2$ и труднее идет полимеризация бромэтилена $C^{'''}BrH = C^{''}H_2$. Точно так же гораздо легче полимеризуется

**Полимеризация
производных
этиленовых
углеводородов.**

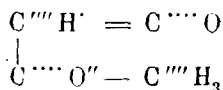
¹⁾ Hildebrandt, Ueber die Polymerisation des asym. Diphenyläthylens.

виламъ, какія установлены для соотвѣтствующихъ процессовъ диссоціаціи, перегруппировки и т. п. въ предыдущихъ главахъ, и происходятъ подъ вліяніемъ постороннихъ реагентовъ; свободно же надо полагать, проходить лишь простая полимеризація эфира акриловой кислоты въ эфиръ циклобутандикарбоновой кислоты.

Укажемъ, что аналогію въ подобной перегруппировкѣ, какая имѣеть мѣсто въ эфирахъ циклобутанъ-дикарбоновой кислоты можно усмотрѣть и въ простомъ diketоциклобутанѣ



который подъ вліяніемъ разныхъ реагентовъ перегруппировывается легко въ ацетиль-кетень:



Въ обоихъ случаяхъ іоны H^{\cdot} переходятъ отъ одного четырехзаряднаго отрицательнаго іона C^{IV} къ другому такому же іону, а отнюдь не къ другому іону, напримѣръ, къ іону C^{IV} смѣшаннаго характера, какіе имѣются въ эфирѣ циклобутан-дикарбоновой кислоты, или къ положительному іону C^{IV} diketоциклобутана.

Легко идетъ также полимеризація коричной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}^{\text{IV}} \text{H} = \text{C}^{\text{IV}} \text{H}_2 - \text{COOH}$; но надо считать ошибочнымъ предположеніе *С. В. Лебедева* ¹⁾, что полимеризація идетъ здѣсь по типу стильбена. Ужъ если приравнивать полимеризацію коричной кислоты къ какому-нибудь типу полимеризаціи, то аналогію надо искать въ полимеризаціи стирола, а не стильбена. Въ коричной кислотѣ $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}^{\text{IV}} \text{H} = \text{C}^{\text{IV}} \text{H}_2 - \text{COOH}$ этиленовая связь существуетъ между совершенно такими же углеродными іонами, какъ въ стиролѣ $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}^{\text{IV}} \text{H} = \text{C}^{\text{IV}} \text{H}_2$, а вовсе не какъ въ стильбенѣ $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}^{\text{IV}} \text{H} = \text{C}^{\text{IV}} \text{H} - \text{C}_6\text{H}_5$.

Перейдемъ теперь къ изученію полимеризаціи соединений, имѣющихъ одновременно двѣ и болѣе двойныхъ этиленовыхъ связей, безразлично, являются ли эти связи сопряжен-

Полимеризація соединенийъ съ двумя и болѣе этиленовыми связями.

1) Ж. Р. Ф.-Х. О. 45, 1256 (1913).

ными, какъ въ бутадіенѣ $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ или его произ-

водныхъ, каковъ изопренъ $\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{CH} = \text{CH}_2$, пиперилень $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ и т. п., или же эти связи являются сосѣдными одна съ другой, какъ это имѣетъ мѣсто

въ алленѣ $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$, диметиль-алленѣ $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} = \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$

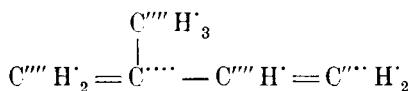
и т. п. углеводородахъ. Особый интересъ въ послѣдніе годы приобрѣло изученіе полимеризаціи углеводородовъ бутадіеноваго ряда, приведшее къ полученію искусственнаго каучука. Все, что по поводу полимеризаціи такихъ соединений можно сказать, не представляетъ собою теоретически рѣшительно ничего оригинальнаго и сполна укладывается въ предѣлахъ того, съ чѣмъ мы познакомились въ предыдущемъ изложеніи. Во всѣхъ случаяхъ явленію полимеризаціи предшествуетъ диссоціація или частичный разрывъ двойныхъ связей, и затѣмъ уже образующіяся при этомъ группы стягиваются въ новыя молекулы, которыя являются димерами или полимерами исходныхъ. При этомъ двойныя связи, характеризующіяся, какъ мы знаемъ, опредѣленнымъ внутреннимъ напряженіемъ, которое ослабляетъ ихъ сопротивленіе дѣйствию силъ, вызывающихъ диссоціацію, замѣняются простыми и, слѣдовательно, химически болѣе устойчивыми и менѣе способными къ диссоціаціи связями; конечно, какъ всегда, при новомъ стяженіи образующихся при разрывѣ двойныхъ связей группъ, наиболѣе отрицательные іоны одной группы должны стягиваться съ положительными или же по крайней мѣрѣ, со смѣшанными іонами другой, но они отнюдь не могутъ стягиваться съ отрицательными іонами другой. И это послѣднее обстоятельство въ особенности въ значительной степени предопредѣляетъ строеніе тѣхъ продуктовъ, которые получаютъ при *свободно* идущемъ процессѣ полимеризаціи, т. е. при полимеризаціи безъ воздѣйствія какихъ-либо реагентовъ, такъ какъ сразу исключаются изъ всѣхъ возможныхъ сочетаній тѣ, гдѣ іонамъ отрицательнымъ пришлось бы стянуться съ іонами отрицательными же другой молекулы. Нетрудно, однако, понять, что и при свободно протекающемъ процессѣ полимеризаціи рядомъ съ какимъ-нибудь главнымъ продуктомъ полимеризаціи возможно одновременное образованіе еще цѣлаго ряда другихъ полимеровъ. Это, главнымъ образомъ, зависитъ отъ того, что въ

исходныхъ соединенiяхъ могутъ быть двѣ или болѣе этиленовыхъ связей, которыя должны образовать при своемъ разрывѣ четыре или болѣе свободныхъ заряда, стянутые же съ противоположными зарядами другой какой-либо группы можетъ либо какая-нибудь одна пара свободныхъ зарядовъ, преимущественно такая, гдѣ заряды эти опредѣленнѣе, такъ сказать, выражены, т.-е. соотвѣтственно имѣеть большее напряженiе, либо же вслѣдъ за такой первой парой также и вторая и т. д. При этомъ естественно, прежде всего должны получаться разные изомерные димеры. Кромѣ того, если стянулась одна лишь пара зарядовъ, освободившихся при разрывѣ двойныхъ связей одной молекулы, съ одной парой зарядовъ другой такой же молекулы, то образующiеся димеры теперь еще обладаютъ одной или нѣсколькими двойными связями, а, слѣдовательно, возможны дальнѣйшiе этапы въ дѣлѣ полимеризацiи, приводящiе къ образованiю болѣе сложныхъ полимеровъ, которые являются димерами димеровъ и т. д. Наконецъ, подъ влiянiемъ разныхъ извнѣ дѣйствующихъ агентовъ, какъ высокая температура, дѣйствiе ультрафиолетовыхъ лучей, дѣйствiе химическихъ агентовъ, можетъ происходить новая диссоциация образовавшихся раньше полимерныхъ молекулъ, при чемъ возможна диссоциация уже въ новомъ какомъ-нибудь направленiи, вслѣдъ за которой можетъ имѣть мѣсто образованiе новыхъ полимерныхъ молекулъ, изомерныхъ прежнимъ, т.-е. можетъ произойти уже знакомая намъ молекулярная перегруппировка. Въ результатѣ долженъ получиться цѣлый новый рядъ изомерныхъ полимеровъ. Слѣдуетъ при этомъ еще особенно различать изомеры, получающiе свое начало отъ сравнительно свободной полимеризацiи исходнаго непредѣльнаго соединенiя подъ влiянiемъ исключительно только тѣхъ внѣшнихъ условiй, въ которыхъ они находятся, или вообще подъ влiянiемъ разнообразныхъ дѣйствующихъ на исходное тѣло физическихъ факторовъ, каковы свѣтъ, тепло и т. д., отъ изомеровъ, образовавшихся вслѣдствiе дѣйствiя факторовъ химическихъ. Въ послѣднемъ случаѣ можетъ имѣть мѣсто реакцiя присоединенiя молекулы реагента къ молекулѣ исходнаго непредѣльнаго соединенiя и вслѣдъ за этимъ обратное отщепленiе той же молекулы реагента, но только такое, что отдѣльные противоположные по своимъ зарядамъ iоны этой молекулы отщепляются отъ *двухъ* молекулъ образовавшагося промежуточнаго продукта, а не изъ одной и той же; въ результатѣ долженъ получиться полимеръ исходнаго продукта. Мы имѣемъ

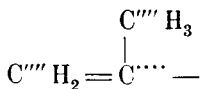
въ послѣднемъ случаѣ полимеризацію того типа, который установленъ былъ раньше всѣхъ другихъ типовъ полимеризаціи *А. М. Бутлеровымъ* ¹⁾ и именно, для углеводородовъ этиленоваго ряда. При дѣйстви сѣрной кислотой на изобутиленъ онъ получилъ диизобутиленъ; аналогичные процессы прослѣжены и съ углеводородомъ съ двумя этиленовыми связями. *А. М. Беркенгеймъ* ²⁾ констатировалъ образованіе димера при дѣйстви спиртовой щелочи на несимметричный диметиль-алленъ, при чемъ имъ не только обнаруженъ димеръ, но и промежуточный продуктъ присоединенія спирта къ исходному углеводороду, а, именно, эфиръ $C_5H_9C_2H_5$.

Строеніе изопрена и его димеровъ.

Исходя изъ изложенныхъ выше теоретическихъ соображеній, мы разберемъ теперь прежде всего строеніе продуктовъ полимеризаціи *изопрена*, т.-е. того углеводорода, который, какъ показали рядъ изслѣдованій послѣдняго времени является, такъ сказать, генераторомъ естественнаго каучука. Строеніе самаго изопрена можно считать вполне установленнымъ, и вотъ его электронная формула:



Какъ видно изъ формулы, въ группѣ $-C'''' H'$ — мы усматриваемъ большее отрицательное напряженіе, чѣмъ въ слѣдующей за ней группѣ $-C'''' H_2$ —, какъ это также имѣетъ мѣсто, на примѣръ, въ акриловой кислотѣ $C'''' OOH - C'''' H = C'''' H_2$. Присоединяющаяся къ группѣ $-CH''''$ — сложная группа

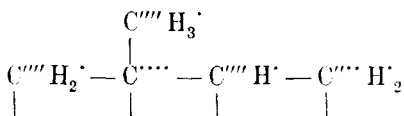


подобно карбоксильной группѣ $COOH$ въ молекулѣ акриловой кислоты, имѣетъ большее положительное напряженіе, чѣмъ второй іонъ H' въ конкурирующей группѣ $-C'''' H_2$ и поэтому въ борьбѣ за электроны одолеваетъ углеродный іонъ группы $-CH$ —, а не группы $-CH_2$, и въ первой мы имѣемъ поэтому іонъ C'''' , а во второй іонъ C'''' .

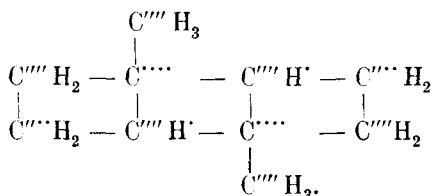
¹⁾ Ann. 189, 165 (1877), (Ж. 27, 183 (2) 1875).

²⁾ Ж. Р. Ф.-Х. О. 27.

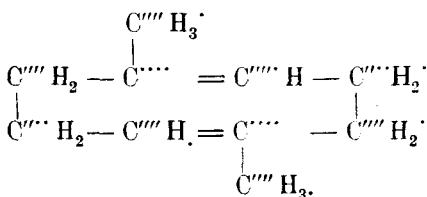
Обѣ двойныя связи подѣ влияніемъ самыхъ разнообразныхъ агентовъ легко диссоціируютъ, образуя каждая изъ одной своей связи связь простую, а изъ другой—по два свободныхъ заряда.



Двѣ такихъ группы, встрѣтившись, могутъ связаться, но, конечно, только такимъ образомъ, чтобы іоны spolна отрицательные стянулись либо съ положительными, либо съ іонами смѣшаннаго характера:



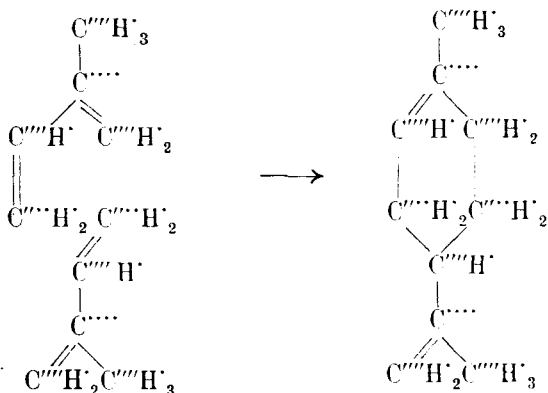
Если бы стянулись одновременно свободные заряды не всѣхъ іоновъ, а только крайнихъ, то между срединными должна образоваться вновь двойная связь. Мы тогда получимъ формулу *циклооктадіена*, который *Гарриесъ* ¹⁾, считаетъ основнымъ звеномъ естественнаго каучука:



Но мы можемъ себѣ представить на основаніи всего выше-изложеннаго и другой характеръ стяженія противоположно заряженныхъ іоновъ двухъ стягивающихся между собой молекулъ изопрена: отрицательный іонъ C^{IV} группы — $\text{C}^{\text{IV}} \text{H}$ — одной молекулы стянется со смѣшаннымъ іономъ C^{IV} группы — $\text{C}^{\text{IV}} \text{H}_2$

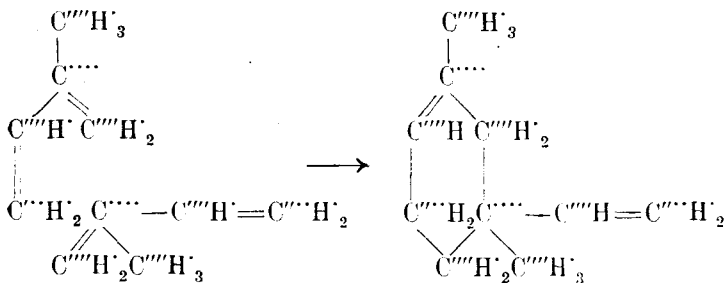
¹⁾ Ver. 37, 2708; 38, 1195.

второй, и въ то же время такой же отрицательный іонъ C''' группы $C'''H_2$ второй молекулы со смѣшаннымъ іономъ C''' группы $C'''H_2$ — первой:



Мы видимъ, при подобномъ вполне возможномъ и понятномъ стяженіи противоположно заряженныхъ іоновъ, должна появиться двойная связь въ одной изъ стягивающихся между собой молекулъ между іономъ C''' группы $-C'''H-$ и іономъ $C'''H_2$. Изображенная электронная формула совпадаетъ съ формулой, установленной для *дипентена*, который, какъ извѣстно, является самымъ обыкновеннымъ димеромъ изопрена.

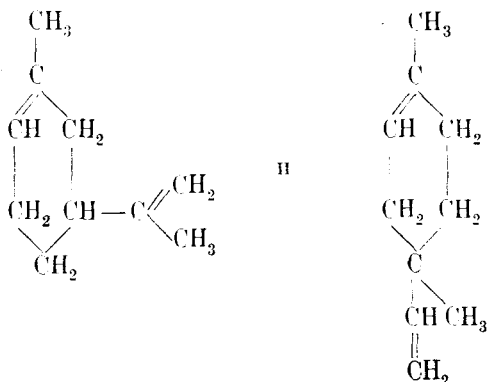
Возможна, однако, еще третья комбинація при полимеризаціи изопрена, а именно:



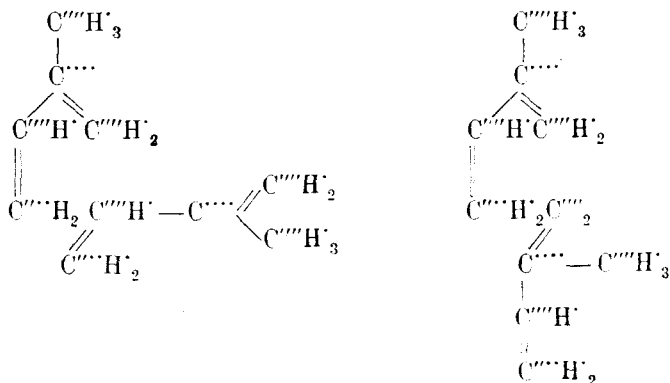
Въ этой послѣдней комбинаціи мы можемъ усмотрѣть совершенно правильное соотношеніе іоновъ между собой: мы видимъ, что четырехзарядные отрицательные углеродные іоны одной молекулы связываются либо со сполна положительными углеродными іонами, либо, по крайней мѣрѣ, съ іонами смѣшанного ха-

рактера другой. Повидимому, эта формула и соответствует второму изомеру, выделенному *С. В. Лебедевым*¹⁾ при тщательной перегонке смеси димеров изопрена.

Но мы решительно, исходя из всех изложенных соображений, должны отвергнуть возможность существования еще двух димеров изопрена, которые старался изолировать *С. В. Лебедев* и для которых он допускает следующие формулы строения:



Невозможность образования подобных димеров из изопрена для нас станет очевидной, если мы напишем в соответствующим этим формулам порядке две электронные молекулы исходного изопрена:



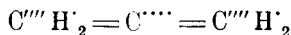
Мы видим, что образования димеров в обоих этих случаях должны бы стянуться между собой четырехзарядные отрицательные ионы обеих молекул. Этого быть не может, и

¹⁾ Ж. Р. Ф.-Х. О. 45, 1283.

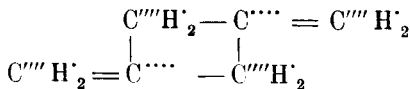
поэтому подобные димеры существовать не должны. С. В. Лебедев, все-таки допускающий возможность образования подобныхъ изомерныхъ димеровъ изопрена, самъ констатируетъ, что въ полученной имъ смѣси изомерныхъ димеровъ изопрена перваго изъ этихъ двухъ изомеровъ рѣшительно не имѣется, а втораго онъ тоже найти не могъ.

Полимеризація аллена.

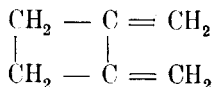
Перейдемъ теперь къ разбору хода полимеризаціи углеводородовъ алленоваго ряда, такъ подробно изученной въ той же изящной работѣ С. В. Лебедева ¹⁾. Для самаго аллена $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$ мы въ точности можемъ предусмотрѣть возможность полученія всѣхъ тѣхъ димера, тримера, тетрамера и т. д., что въ дѣйствительности были получено С. В. Лебедевымъ, но только формулы строенія, которыя имъ предложены для разныхъ отдѣльныхъ продуктовъ полимеризаціи, невѣрны съ точки зрѣнія электронной теоріи. И въ самомъ дѣлѣ, для аллена электронная формула строенія аллена должна быть такая:



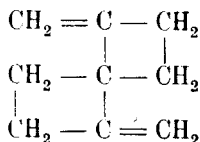
Ясно, что при стяженіи между собой двухъ такихъ молекулъ, возможенъ лишь одинъ димеръ:



С. В. Лебедевъ для димера принимаетъ формулу:

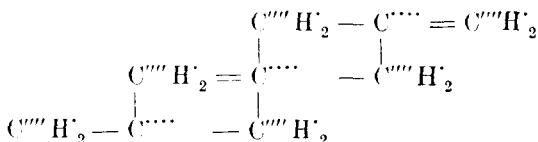


Легко понять, что такая формула совершенно неприемлема, такъ какъ при подобномъ стяженіи между собою каждой пары углеродныхъ іоновъ, принадлежащихъ двумъ отдѣльнымъ молекуламъ, должны бы стянуться отрицательные іоны съ отрицательными и положительные съ положительными, что, понятно, недопустимо. Точно также противорѣчитъ требованіямъ электронной теоріи формула, предлагаемая С. В. Лебедевымъ для тримера:

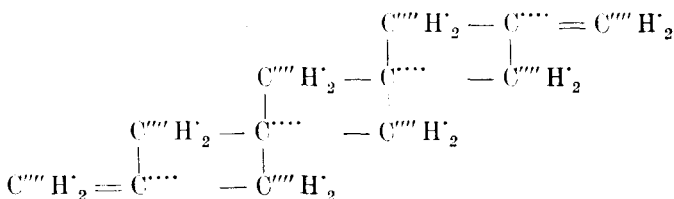


¹⁾ Ж. Ф.-Х. О. 45, 1357.

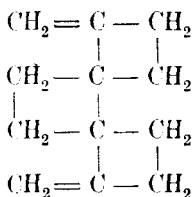
Подобное строение тримера опять требует стяжения между собой одинаковых четырехзарядных положительных, а также одинаковых отрицательных ионов. И электронная формула строения тримера такова:



Что касается тетрамера, то и его строение должно быть аналогично строению димера и тримера, а именно:

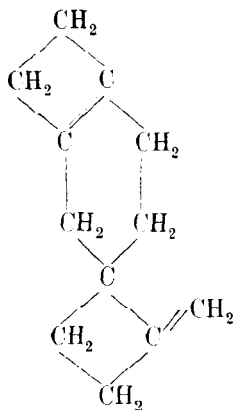


Кромѣ того, не можетъ быть и рѣчи о возможности существованія двухъ изомерныхъ тетрамеровъ, такъ какъ невозможно представить себѣ какой-либо еще комбинаціи, составленной безразлично, стяженіемъ ли четырехъ молекулъ аллена, или двухъ молекулъ его димера, чтобы при этомъ отрицательнымъ іонамъ не приходилось бы стягиваться съ отрицательными или положительнымъ съ положительными іонами другой молекулы. С. В. Лебедевъ, получившій такой тетрамеръ, приписываетъ ему строение



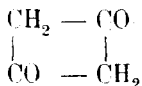
Нетрудно видѣть, что и тутъ, какъ въ формулахъ, данныхъ С. В. Лебедевымъ для димера и тримера, связаны между собой четырехзарядные отрицательные іоны съ такими же отрицательными, и четырехзарядные положительные съ такими же положительными. Кромѣ того, С. В. Лебедевъ указываетъ еще на другой тетра-

меръ, который онъ считаетъ димеромъ димера, и которому онъ приписываетъ такое строеніе:



И въ этой формулѣ также четырехзарядные положительные іоны соединены съ такими же положительными и отрицательные четырехзарядные съ такими же отрицательными.

Пентамеру и гексамеру и всѣмъ возможнымъ полимерамъ, также полученнымъ С. В. Лебедевымъ, слѣдуетъ приписывать формулы строения тоже отнюдь не *спиральной* характера, какія имъ, какъ и предыдущимъ полимерамъ, кромѣ второго тетрамера, приписываетъ С. В. Лебедевъ, а, такъ сказать, *ступенчатого* и опять-таки по тѣмъ же основаніямъ, что мы уже указывали раньше. Единственный фактъ, который какъ будто подтверждаетъ формулы С. В. Лебедева, это полученіе при окисленіи хамелеономъ рядомъ съ муравьиной и щавелевой кислотой также и кислоты янтарной. Между тѣмъ при окисленіи всѣхъ полимеровъ аллена мы могли бы ожидать прежде все о полученія кетена:



Выдѣлить этотъ кетень С. В. Лебедеву изъ продуктовъ окисленія какого-нибудь изъ полимеровъ не удалось, что легко объясняется чрезвычайной склонностью этого кетена къ изомеризаціи, конденсаціи и всякаго рода еще не вполне изученнымъ превращеніямъ, на примѣръ, какъ мы видѣли, кетень легко изомерируется въ ацетиль-кетень $\text{CH}_3\text{COSH} = \text{CO}$ и т. д. Только дальнѣйшимъ изслѣдователямъ предстоитъ задача выясненія возможности образованія тутъ янтарной кислоты или ея ангидрида. Неболь-

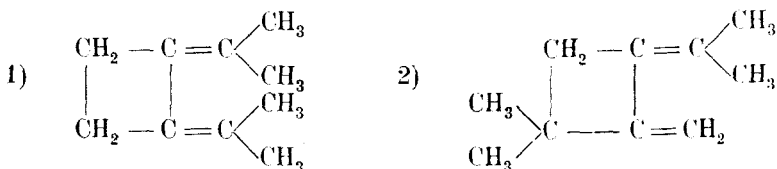
шое количество вещества, принятого С. В. Лебедевымъ за другой тетрамеръ, можно полагать, представляетъ собой тотъ же тетрамеръ, что и первый, но только не вполне чистый.

Остановимся теперь еще нѣсколько на выясненіи хода полимеризаціи несимметричнаго *диметиль-аллена*, который, какъ указываетъ С. В. Лебедевъ, является единственнымъ углеводородомъ алленоваго ряда, полимеризація котораго изучалась разными авторами до появленія изслѣдованія С. В. Лебедева. *Ребуль* 1) получилъ дѣйствіемъ на него крѣпкой сѣрной кислоты гидратъ дивалерилена $2C_5H_8 \cdot H_2O$ и тримеръ $C_{15}H_{24}$. *Бушард* 2) получилъ димеръ $C_{10}H_{16}$, тримеръ $C_{15}H_{24}$ и высшіе полимеры, нагревая диметиль-алленъ до $250^\circ - 260^\circ$ и, наконецъ, *А. М. Беркенгеймъ* 3) получилъ углеводородъ $C_{10}H_{16}$ терпennaго характера съ запахомъ лимонена, далѣе углеводородъ $C_{15}H_{24}$ и эфиръ $C_5H_9OC_2H_5$ при полученіи диметиль-аллена дѣйствіемъ спиртоваго ѣдкаго калия на соответствующій бромюръ C_5H_9Br . Димеръ *А. М. Беркенгейма* по температурѣ кипѣнія и удѣльному вѣсу безусловно близокъ къ дипентену. Позднѣе *Л. И. Кучеровымъ* 4) была обнаружена легкая изомеризація несимметричнаго ди-

Полимеризація несимметричнаго диметиль-аллена.

метиль-аллена въ изопренъ $CH_2 = \overset{\overset{CH_3}{|}}{C} - CH = CH_2$ уже, напримѣръ, при нагреваніи съ бромистоводороднымъ хинолиномъ, и это дѣлаетъ понятной возможность появленія дипентена при полимеризаціи диметиль-аллена въ опытѣ *А. М. Беркенгейма*.

Болѣе обстоятельно изслѣдовать полимеризацію несимметричнаго диметиль-аллена тотъ же *С. В. Лебедевъ* 5), который прежде всего указываетъ, что для димеровъ диметиль-аллена можно предвидѣть шесть изомеровъ:



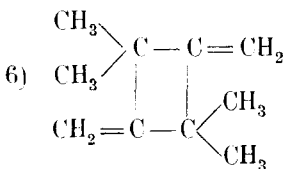
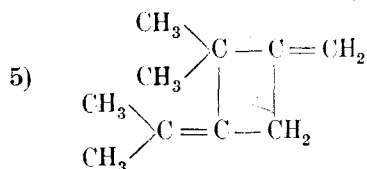
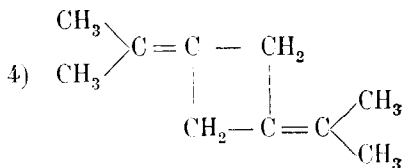
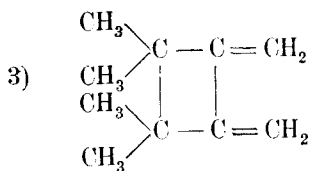
1) С. R. 64, 417.

2) Bul.

3) Ж. 27, 183.

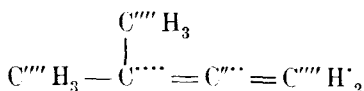
4) Ж.

5) Ж. 43, 820.



С. В. Лебедевъ предполагаетъ, что имъ константированы димеры 1-й, 2-й и 3-й и не обнаружены 4-й, 5-й и 6-й димеры, отсюда онъ дѣлаетъ выводъ, что они и вообще не образуются, такъ какъ, еслибы они могли образоваться, они должны бы были стойкими, и ихъ обнаружить было бы легко; при этомъ онъ пытается найти и теоретическое обоснованіе для объясненія этого и высказываетъ мысль, что частицы при полимеризаціи сначала присоединяются одна къ другой въ какой-либо одной точкѣ. Мѣстоположеніе этой точки опредѣляется величиной сродства у болѣе ненасыщенныхъ атомовъ и полярностью. И вотъ въ диметиль-алленѣ величина сродства больше у средняго углерода аллена, а не у крайнихъ, такъ какъ, по представленіямъ С. В. Лебедева¹⁾, срединный углеродный атомъ у диметиль-аллена двухвалентенъ, а крайніе — трехвалентны.

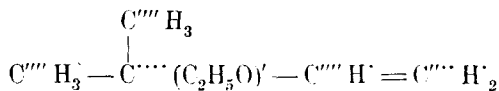
Чтобы, такъ сказать, перевести на электронный языкъ эти разсужденія С. В. Лебедева, напишемъ электронную формулу несимметрическаго диметиль-аллена:



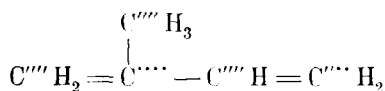
При присоединеніи молекулы спирта въ опытѣ А. М. Беркенгейма или молекулы HBr въ опытѣ Л. И. Кучерова въ образовавшемся соотвѣтственно этильномъ эфирѣ или бромидѣ срединный углеродъ съ присоединеніемъ къ нему водорода уже въ со-

¹⁾ Ж. Р. Ф.-Х. О. 45, 1333.

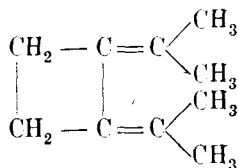
стоянии перетянуть два электрона съ крайняго углерода, и ихъ строеніе таково:



При послѣдующемъ новомъ отщепленіи молекулы спирта или НВг получаемъ изопреиль, строеніе котораго, какъ указано выше, таково:



Нетрудно убѣдиться, что при распредѣленіи зарядовъ на отдѣльныхъ углеродныхъ іонахъ, какое имѣеть мѣсто въ приведенной формулѣ диметиль-аллена, не можетъ быть и рѣчи о димерѣ строенія, которое С. В. Лебедевъ приписываетъ своему первому димеру, а именно:



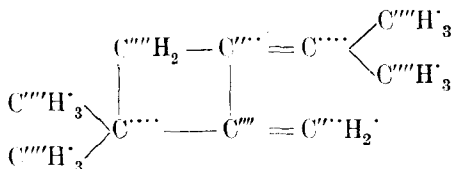
При подобномъ строеніи должны бы стянуться два отрицательныхъ углеродныхъ іона съ четырьмя зарядами каждый. И, если присмотрѣться къ тѣмъ константамъ температуры и удѣльнаго вѣса, что указаны С. В. Лебедевымъ для этого, какъ онъ его называетъ, высококипящаго димера, легко видѣть, что онѣ почти совпадаютъ съ указанными А. М. Беркенгеймомъ для своего димера, признаннаго дипентеномъ и полученнаго полимеризаціей изопрена, въ который такъ легко изомеризуется диметиль-алленъ.

	Высокипящій димеръ С. В. Лебедева.	Углеводородъ А. М. Беркенгейма.
Температура кипѣнія	179° — 181°	174° — 175°
Удѣльный вѣсъ	0.8571	0.8573

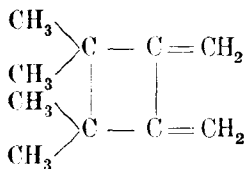
Строеніе, какое даетъ этому димеру С. В. Лебедевъ, какъ будто, однако, подтверждается фактомъ полученія при окисленіи этой порціи димеровъ кетона, который С. В. Лебедевъ считаетъ изопропилиденъ - циклобутаномъ; но оказывается, что тотъ же

кетонъ могъ, какъ это будетъ выяснено дальше, получиться и при окисленіи изомера другого строенія, образованіе котораго, какъ мы увидимъ, вполне допустимо.

Наоборотъ, безусловно возможно съ точки зрѣнія электронной теоріи существованіе второго димера С. В. Лебедева. Электронное строеніе этого димера таково:

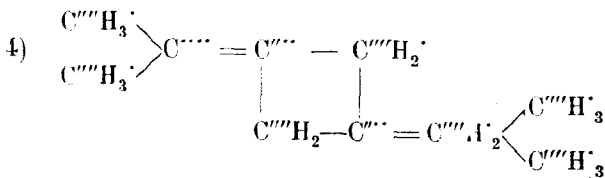


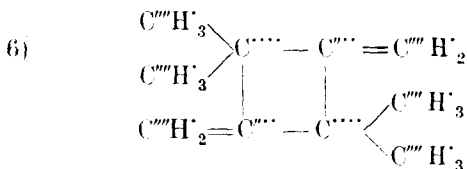
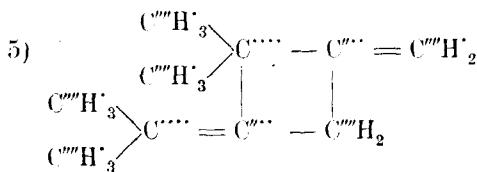
Но совершенно невѣроятна возможность существованія третьяго димера С. В. Лебедева:



Чтобы могла образоваться молекула подобнаго строенія, должны были бы стянуться между собой положительные четырехзарядные углероды, связанные каждый съ двумя метильными группами. Указаніе С. В. Лебедева, что имъ получена при окисленіи этого димера тетраметилантарная кислота, недостаточно убѣдительно хотя бы потому, что вещества получено имъ такъ мало, что его не хватило даже для одного анализа, и онъ объ его образованіи судить только по весьма приблизительнымъ температурамъ плавленія кислоты и ея ангидрида.

Съ другой стороны, съ точки зрѣнія электронной теоріи вполне вѣроятна возможность полученія изомерныхъ димеровъ, строеніе которыхъ вполне соотвѣтствуетъ 4-й, 5-й и 6-й формуламъ, указаннымъ С. В. Лебедевымъ и слѣдующимъ формуламъ электронамъ:





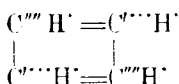
Вряд ли только устойчивы изомеры, соответствующие двумъ послѣднимъ формуламъ, такъ какъ сомнительно, чтобы сколько-нибудь прочно могли стянуться четырехзарядные положительные ионы C^{IV} съ углеродными ионами смѣшаннаго характера C^{III} , какъ это должно имѣть мѣсто въ этихъ двухъ изомерахъ. Что же касается димера съ формулой строения, соответствующей четвертой формулѣ С. В. Лебедева, то достаточная прочность его вполне вѣроятна. Возможно, что онъ и примѣшанъ къ выше-сказанной порціи, принятой С. В. Лебедевымъ за изомеръ, который соответствуетъ первой изъ приведенныхъ имъ формулъ и, вѣроятно, представляющій собою, какъ указано выше, не совсемъ чистый дипентенъ. Это было бы особенно возможно въ томъ случаѣ, если бы выдѣленный имъ изъ продуктовъ окисленія этой порціи непредѣльный кетонъ $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$, восстановленный имъ въ кетонъ $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$, въ самомъ дѣлѣ оказался бы изопропилиденъ-(2)-циклобутаномъ, а его продуктъ восстановления изопропил-циклобутаномъ, такъ какъ такой изопропилиденъ-циклобутанонъ можетъ явиться продуктомъ неполнаго окисленія также и изомера, который соответствуетъ четвертой изъ шести отмѣченныхъ формулъ строения диметиль-аллена, указанныхъ С. В. Лебедевымъ.

Особый интересъ представляетъ процессъ полимеризаціи ацетилена и его гомологовъ, образующихъ при этомъ соответственно бензолъ или его гомологи. Объясненіе хода поли-

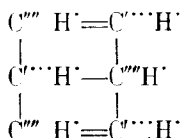
**Полимеризація
ацетилена и его
гомологовъ.**

меризаціи, напрямѣръ, ацетилена даетъ намъ ключъ къ установленію правильной формулы строения бензола и даетъ рациональное объясненіе происхожденія тѣхъ свойствъ, какими онъ обладаетъ. Представимъ себѣ прежде всего димеръ ацетилена, который

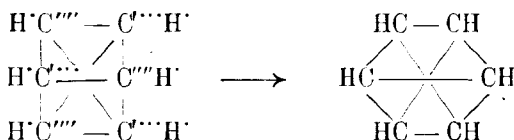
долженъ представлять собой непредѣльный циклобутанъ съ двумя двойными этиленовыми связями:



Этотъ димеръ еще съ одной молекулой ацетилена долженъ дать тримеръ послѣдняго:



Двѣ этиленовыхъ связи въ этомъ послѣднемъ тримерѣ подъ вліяніемъ разныхъ физическихъ агентовъ, напримѣръ, лучей свѣта, диссоціируютъ, и освобождающіеся при этомъ заряды противоположныхъ знаковъ стягиваются такъ, что образуется система съ простыми діагональными связями, а не съ двойными:



Въ результатѣ мы получаемъ формулу строенія бензола, впервые предложенную *А. Клаусомъ* и, дѣйствительно, дающую правильное объясненіе тому предѣльному характеру, который нельзя не усмотрѣть въ молекулахъ бензола и всѣхъ другихъ ароматическихъ соединений. Легко понять, что совершенно не можетъ быть

рѣчи о томъ, чтобы димеръ ацетилена $\begin{array}{c} \text{C}^{\text{IV}} \text{H} = \text{C}^{\text{IV}} \text{H} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{C}^{\text{IV}} \text{H} = \text{C}^{\text{IV}} \text{H} \end{array}$ могъ бы

имѣть строеніе, соответствующее строенію бензола по формулѣ *А. Клауса*, такъ какъ при подобномъ строеніи въ молекулѣ димера должны бы стянуться углеродные іоны съ четырьмя отрицательными зарядами, что невозможно.

Возможно, однако, что вмѣсто образованія такихъ діагональныхъ связей между іонами, наиболѣе противоположными по ихъ зарядамъ, имѣеть мѣсто при полимеризаціи ацетилена въ бензолѣ перегруппировка двойныхъ связей въ томъ смыслѣ, что связи

двойныя устанавливаются между такими же по своимъ зарядамъ іонами, между какими такія связи были и до перегруппировки, срединная же діагональная связь разрывается; всего, такимъ образомъ, образуются три двойныя связи, каждая между однимъ 4-заряднымъ углеродомъ отрицательнымъ и углеродомъ смѣшаннаго характера съ тремя положительными зарядами. Мы уже знаемъ, что при подобномъ электронномъ строеніи молекулы бензола, соотвѣтствующемъ обыкновенной формулѣ бензола *Кекуле*, хорошо объясняются все факты, наблюдаемые при полученіи разныхъ субститутовъ ароматическихъ соединений, напримѣръ, вполне понятно, почему при дѣйствіи электронейтрального хлора второй іонъ хлора становится въ ортоположеніе къ первому такому же іону хлора, а не въ метаположеніе, какъ оно на первый взглядъ должно бы быть. Процессъ полимеризаціи ацетилена въ бензолъ, такимъ образомъ, приводитъ насъ къ такой же электронной формулѣ послѣдняго, къ какой мы пришли раньше изъ другихъ соображеній, вытекающихъ изъ наблюденія надъ свойствами бензола.

Г Л А В А X.

Образованіе молекулярныхъ и комплексныхъ соединеній.

Понятіе о химическомъ средствѣ и валентности до Вернера.

Намъ остается изучить такого рода реакціи присоединенія, когда къ какой-нибудь одной предѣльной органической молекулѣ присоединяется одна или нѣсколько другихъ неорганическихъ или органическихъ же также предѣльныхъ молекулъ, и мы вовсе не можемъ въ образовавшемся продуктѣ присоединенія усмотрѣть обыкновенной атомной молекулы или, по крайней мѣрѣ, не можемъ отдать себѣ отчетъ въ атомномъ строеніи подобной молекулы. Въ такихъ продуктахъ присоединенія мы имѣемъ дѣло или съ соединеніями, съ давнихъ поръ извѣстными подъ общимъ названіемъ *молекулярныхъ*, или же съ такъ называемыми *комплексными* соединеніями. Къ первымъ относятся обыкновенно, напримѣръ, кристаллическія соединенія, содержащія такъ называемые *кристаллизационные* спиртъ, эфиръ, хлороформъ, и т. п. соединенія; ко вторымъ соединенія аммоніевыя, сульфоніевыя, оксоніевыя и т. п.

Мы должны прежде всего установить, въ чемъ заключается сущность молекулярныхъ и комплексныхъ соединеній, какимъ образомъ съ точки зрѣнія электронной теоріи мы можемъ допускать ихъ существованіе и каковы электрическія силы, заставляющія стягиваться между собой отдѣльныя молекулы, которыя мы обыкновенно считаемъ и имѣемъ право считать соединеніями электронейтральными.

Разберемъ прежде всего снова въ сущности тѣхъ силъ, что связываютъ между собою двѣ или нѣсколько простыхъ атомныхъ молекулы. Вопросомъ этимъ химики стали снова заниматься въ сравнительно недавнее время, а именно, въ концѣ 90-хъ годовъ прошлаго вѣка. Онъ сталъ на очереди только тогда, когда теорія

химическаго строенія не могла объяснить цѣлаго ряда фактовъ органическаго синтеза, и химикамъ пришлось вновь разобраться въ тѣхъ основныхъ понятіяхъ, на которыхъ базировались ихъ представленія о сущности химическаго процесса. Такими основными понятіями были прежде всего понятіе о химическомъ сродствѣ и понятіе о химической валентности. Въ третьей четверти прошлаго столѣтія укоренилось представленіе, что атомъ каждаго элемента обладаетъ опредѣленнымъ химическимъ *сродствомъ* (Affinität), и надо было это выраженіе понимать въ томъ смыслѣ, что этотъ атомъ обладаетъ сродствомъ вообще къ атомамъ всѣхъ другихъ элементовъ. Далѣе, говоря, напримѣръ, о сродствѣ углероднаго атома, говорили, что оно проявляется въ *четырехъ единицахъ* сродства или четырехъ *валентностяхъ* (Valenzen), при чемъ представляли себѣ четыре валентности эти отдѣльными равными между собой четырьмя силами, сосредоточивающимися каждая порознь въ опредѣленномъ участкѣ атома и дѣйствующими каждая въ опредѣленномъ направленіи. Только Лоссенъ въ 1880 г. ¹⁾ нѣсколько возстааетъ противъ укоренившихся до этого времени взглядовъ на валентность и даетъ нѣсколько иное опредѣленіе понятія о валентности. По Лоссену, валентность есть число, выражающее, сколько атомовъ находится въ непосредственномъ соединеніи или связи съ даннымъ атомомъ. Вслѣдствіе этого Лоссенъ не допускаетъ возможности существованія двойныхъ или тройныхъ связей между многовалентными атомами. Допущеніе, чтобъ атомъ могъ дважды находиться въ сферѣ притяженія другого атома, Лоссенъ считаетъ безсмысленнымъ.

Еще опредѣленіе противъ установившагося взгляда о сродствѣ и объ отдѣльныхъ единицахъ валентности атома почти одновременно съ Лоссеномъ высказывается А. Клаузе ²⁾, который ставъ твердить, что приведенное выше представленіе о сродствѣ и валентностяхъ невѣрно и неестественно, и указать, что сродство элементарнаго атома надо понимать, какъ нѣкоторое цѣлое, которое удѣляетъ различныя по величинѣ свои доли на соединеніе этого атома съ другими элементарными атомами, въ зависимости отъ природы того втораго атома, съ которымъ первый вступаетъ въ соединеніе. Такимъ образомъ доли, какія сродствомъ углероднаго атома или его химической энергіей удѣля-

¹⁾ Ann. 204. 205.

²⁾ Ber. 14, 432—1886.

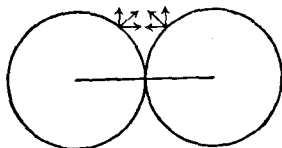
ются на соединеніе съ кислороднымъ атомомъ въ CO_2 или съ атомомъ сѣры въ CS_2 , равны въ каждомъ изъ этихъ соединеній порознь, но не равны между собою въ обоихъ этихъ соединеніяхъ вмѣстѣ. Въ такомъ же соединеніи, какъ COS , доли сродства, затрачиваемыя однимъ и тѣмъ же углероднымъ атомомъ на соединеніе съ атомомъ кислорода и сѣры, отнюдь не равны: сродство атома углерода раздѣлилось тутъ какъ бы на двѣ части, но отнюдь не равныя между собой.

Теорія А. Вернера.

Эти мысли А. Клауса, лѣтъ черезъ десять послѣ него, развиты *Вернеромъ* и положены въ основу новой теоріи, получившей векорѣ, если не общее признаніе, то во всякомъ случаѣ большое распространеніе. Вернеръ опредѣляетъ валентность, какъ эмпирически найденное числовое отношеніе, въ которомъ соединяются между собою атомы и которое зависитъ не отъ одного только атома, присоединяющаго къ себѣ другіе атомы, но и отъ природы всѣхъ тѣхъ элементарныхъ атомовъ, что соединяются въ молекулу, а также отъ внѣшнихъ условій, напримѣръ, отъ температуры и давленія. Атомъ любого элемента, напримѣръ, атомъ углерода Вернеръ представляетъ себѣ какъ шаръ, отъ центра котораго исходитъ по направленію ко всей его поверхности нѣкоторая притягательная сила. Ни о какихъ отдѣльныхъ единицахъ валентности не можетъ быть и рѣчи. Однако, напримѣръ, къ атому углерода могутъ присоединиться максимумъ четыре другихъ атома; при этомъ для связи съ каждымъ изъ нихъ шарообразный атомъ углерода затрачиваетъ долю сродства, приходящуюся на опредѣленный сегментъ атомнаго шара и сосредоточенную на поверхности того сѣченія, которое соответствуетъ этому сегменту. Эту поверхность Вернеръ называетъ *Bindesfläche* — *поверхностью связи*, и величина послѣдней мѣняется въ зависимости отъ природы присоединяющагося атома. Если присоединяющіеся атомы равны между собой, равны и эти упомянутыя выше поверхности, отнюдь при этомъ не пересѣкая одна другую. Въ подобныхъ случаяхъ связи между центральнымъ атомомъ, напримѣръ, между атомомъ углерода и четырьмя другими какими-нибудь одинаковыми атомами, напримѣръ, водорода, одинаково крѣпки, и образующееся при этомъ соединеніе наиболѣе устойчиво. Центры упомянутыхъ поверхностей, въ этомъ случаѣ представляющихъ собою круги одинаковыхъ диаметровъ, расположены въ четырехъ углахъ правильнаго тетраэдра, вписаннаго въ шаръ атома. Если же присоединяющіеся

къ центральному атому другіе атомы или группы атомовъ не равны между собой, неравны и тѣ сегменты центрального атома, съ которыхъ затрачиваются соотвѣтствующія имъ доли сродства на присоединеніе этихъ атомовъ или группъ; неравны и соотвѣтствующія *Bindesfläche*, и центры этихъ послѣднихъ образуютъ тетраэдръ неправильный, при чемъ эти *поверхности связи* пересѣкаютъ и какъ бы ослабляютъ одна другую.

Но даже съ того сегмента центрального атома, который, такъ сказать, обслуживаетъ другой атомъ, притягиваемый даннымъ центральнымъ атомомъ, не все присущее ему сродство затрачивается на притяженіе этого другого атома: только въ точкѣ непосредственнаго соприкосновенія обоихъ атомныхъ шаровъ сродство это поглощается полностью, въ другихъ же точкахъ сегмента затрачивается только та слагающая этой дѣйствующей по направленію радіуса силы, которая параллельна линіи, соединяющей центры обоихъ атомныхъ шаровъ и проходящей черезъ точку ихъ соприкосновенія:



Черт. 4.

Вернеръ и его ученикъ *Блохъ* даже вычисляютъ, что при такой простой связи между атомами остается свободной часть сродства, превышающая $\frac{1}{3}$, но не достигающая $\frac{1}{2}$ истраченной части сродства; при двойной связи — остающаяся часть сродства и затраченная равны между собой, а въ тройной — свободная доля сродства вдвое превышаетъ затраченную. Тѣмъ не менѣе доля атомнаго сродства, что затрачивается на простую связь, меньше доли, что расходуется атомомъ на образованіе двойной связи, а эта послѣдняя меньше доли, расходуемой на тройную связь, такъ какъ соотвѣтственно увеличиваются общій объемъ тѣхъ сегментовъ атома, съ которыхъ на образованіе соотвѣтствующей связи атомомъ затрачивается сродство. Вернеръ указываетъ, что, именно, вслѣдствіе этого молекулы съ двойными или тройными связями при высокихъ температурахъ болѣе стойки, чѣмъ соединенія съ простыми связями, но въ то же время они болѣе способны къ

дальнѣйшимъ реакціямъ присоединенія, такъ какъ въ нихъ остается для этого еще достаточная доля свободнаго, еще не израсходованнаго сродства.

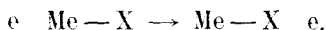
Главные и побочныя единицы сродства по Вернеру.

Но, какъ изъ изложеннаго слѣдуетъ, даже при образованіи полнаго количества простыхъ связей для максимальнаго количества атомовъ, которое данный атомъ можетъ присоединить, въ атомѣ должна еще остаться нѣкоторая доля присущаго ему сродства неистраченной. Эта доля неиспользованнаго еще атомнаго сродства можетъ проявить свою дѣятельность во многихъ случаяхъ даже тогда, когда атомъ образовалъ съ другими атомами полную предѣльную молекулу. Благодаря этимъ остаткамъ сродства, присущаго центральному атому, предѣльная молекула въ состояніи присоединить новые атомы или даже новыя цѣлыя предѣльныя молекулы. При этомъ образуются, какъ выражается Вернеръ, *соединенія высшаго порядка*; обыкновенныя же простые молекулы Вернеръ называетъ *соединеніями перваго порядка*.

Вернеръ не усматриваетъ принципиальнаго различія между силами, ведущими къ образованію соединеній перваго порядка, и силами, приведшими къ образованію соединеній второго, третьяго и т. д., словомъ, высшаго порядка, хотя эти послѣднія силы, или *побочныя единицы сродства* (*Nebenvalenzen*), какъ ихъ называетъ Вернеръ, проявляютъ свое дѣйствіе лишь послѣ того, какъ закончили свое дѣйствіе и насытились *главныя единицы сродства* (*Hauptvalenzen*). Однако, Вернеръ указываетъ, что въ то время, какъ эти главныя единицы сродства можно измѣрить путемъ сравненія ихъ съ единицей сродства атома водорода и, слѣдовательно, ихъ можно выразить въ *водородныхъ единицахъ*, — побочныя единицы сродства съ водородной единицей сравнивать затруднительно, хотя бы уже потому, что онѣ связываютъ въ болѣе сложный комплексъ чаще всего уже готовыя, вполне сложившіяся самостоятельныя молекулы. Однако, какъ мы увидимъ далѣе, Вернеръ указываетъ на максимумъ, котораго можетъ достигнуть побочная валентность любого атома и который для громаднаго большинства атомовъ не *превышаетъ шести*.

Относительно природы этихъ побочныхъ сродствъ Вернеръ опредѣленно не высказывается, но указываетъ, что рѣзкой грани между ними и главными силами сродства провести нельзя. На вопросъ о томъ, не слѣдуетъ ли отождествлять тѣ и другія съ силами электрическими, Вернеръ отвѣчаетъ отрицательно, хотя

самъ же высказывается, что ученіе о валентности и, слѣдовательно, о химическомъ сродствѣ находится въ настоящее время какъ бы въ переходной стадіи, и вопросъ о тождествѣ силъ химическихъ и электрическихъ подлежитъ разрѣшенію лишь въ будущемъ. Вернеръ, однако, допускаетъ, что при дѣйствіи главныхъ единицъ сродства параллельно и независимо отъ *химическаго* процесса можетъ имѣть мѣсто и процессъ *электрохимическій*. Этотъ электрохимическій процессъ сводится къ тому, что электронъ съ электроположительной (металлической) части молекулы переходитъ на отрицательную по слѣдующей схемѣ ¹⁾:



Въ первой изъ приведенныхъ комбинацій Вернеръ усматриваетъ неіоногенную связь, во второй—іоногенную, т.-е. способную распасться съ образованіемъ двухъ іоновъ. Ничего подобнаго Вернеръ не усматриваетъ при дѣйствіи побочныхъ силъ сродства. Молекулы H_2O , NH_3 или молекулы пиридина и т. п. соединений, которыя связаны въ комплексномъ соединеніи побочными силами сродства съ центральнымъ атомомъ металла, отнюдь не могутъ отдиссоциировать отъ этого послѣдняго подобно іонамъ и притомъ подъ влияніемъ тѣхъ же силъ, которыя вызываютъ диссоціацію іоновъ.

Болѣе опредѣленно объ электрическомъ характерѣ тѣхъ силъ, что связываютъ молекулы простые между собой съ образованіемъ болѣе сложныхъ молекулъ высшаго порядка, высказываются *Абегъ* и *Бодлэндеръ*. Въмѣсто главной и побочной валентности Вернера они предлагаютъ соотвѣтственно термины *нормальная валентность* и *контравалентность*. Абегъ и Бодлэндеръ указываютъ, что между главной или нормальной валентностью съ одной стороны, и побочной валентностью или контравалентностью съ другой — отнюдь нельзя усмотрѣть такого принципіальнаго различія, чтобы въ первой видѣть проявленіе электрическихъ силъ, а вторую, т.-е. побочную валентность или контравалентность считать совершенно независящей отъ дѣйствія этихъ силъ. И Абегъ и Бодлэндеръ и въ нормальной валентности, и въ контравалентности одинаково усматриваютъ

Теорія Абегга и Бодлэндера.

¹⁾ Чугаевъ, „О химическомъ строеніи комплексныхъ соединений“. стр. 23. Пгг. 1911 г.

проявленіе дѣйствія электрическихъ силъ. Однако же, въ проявленіи этихъ послѣднихъ и они устанавливають различіе въ обоихъ случаяхъ. Въмѣсто общепринятаго понятія о сродствѣ какого-либо атома къ другому и о *водородной* валентности, служащей мѣриломъ этого сродства Абеггъ и Бодлэндеръ вводятъ новое понятіе объ *электросродствѣ* (*Elektroaffinität*), т.-е. понятіе о сродствѣ элементарнаго атома къ электрическому заряду, и мѣриломъ такого электросродства они считаютъ *электровалентность* (*Elektrovalenz*), которая устанавливается по тому количеству единицъ электричества или электроновъ, которое атомъ при своемъ соединеніи съ другими атомами отъ нихъ получаетъ или имъ уступаетъ. Такимъ образомъ, по предложенію Абегга, слѣдуетъ различать для каждаго элементарнаго атома электровалентность *положительную* и электровалентность *отрицательную*. Первая опредѣляется по количеству электроновъ, которое данный атомъ уступаетъ другому атому, съ которымъ онъ соединяется, а вторая, т.-е. валентность отрицательная,—по количеству электроновъ, которое данный атомъ снимаетъ съ какого-нибудь другого съ нимъ соединяющагося атома. Величина и той и другой валентности въ каждомъ атомѣ можетъ варіировать какъ по знаку, такъ и по количеству, въ зависимости отъ характера того другого атома, съ которымъ данный атомъ вступаетъ въ соединеніе. Однако, обѣ эти валентности, какъ положительная, такъ и отрицательная, не могутъ для каждаго атома превышать опредѣленнаго максимума; сумма же обѣихъ максимальныхъ валентностей, какъ оказывается, для всѣхъ атомовъ равна 8.

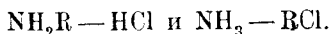
Нормальной валентностью Абеггъ предлагать считать ту валентность которая, уступая противоположной по знаку валентности, т.-е. контравалентности, въ *количество* уступленныхъ даннымъ атомомъ другому атому или, наоборотъ, полученныхъ имъ отъ другого атома электроновъ, въ то же время превышаетъ противоположную валентность, т.-е. контравалентность, по силѣ или *напряженію* своего проявленія. Такимъ образомъ элементы первой вертикальной группы Менделѣевской системы имѣютъ нормальную валентность положительную, равную единицѣ, а контравалентность отрицательную, равную 7; наоборотъ, элементарные атомы седьмой вертикальной группы, напримѣръ, атомы хлора, брома или іода имѣютъ нормальную валентность отрицательную, равную единицѣ, а контравалентность—положительную, равную 7. Атомъ N имѣетъ нормальную отрицательную валент-

ность = 3 и положительную контравалентность = 5. Въ углеродномъ атомѣ обѣ валентности по величинѣ равны 4.

Яркій примѣръ, иллюстрирующий сходство и различіе теорій Вернера съ одной стороны и Абега и Бодлэндера съ другой,—мы можемъ прослѣдить въ ихъ воззрѣніяхъ на образованіе хлористаго аммонія при соединеніи амміака и хлороводорода. Обѣ теоріи усматриваютъ въ хлористомъ аммоніи соединеніе высшаго порядка, т.-е. соединеніе, молекула котораго образована стянувшимися двумя простыми молекулами или молекулами перваго порядка. При этомъ соединеніи двухъ простыхъ молекулъ NH_3 и HCl —проявляется побочная валентность по терминологіи Вернера или контравалентность по Абегу. По мнѣнію Вернера электрическій зарядъ при этомъ стяженіи NH_3 и HCl не принимаетъ никакого участія по мнѣнію Абега четвертый водородъ группы NH_4 въ образовавшейся молекулѣ хлористаго аммонія соединенъ съ азотомъ отнюдь не такъ, какъ соединены съ тѣмъ же азотомъ остальные три водорода: въ то время, какъ эти послѣдніе по отношенію къ атому азота проявляютъ свою положительную нормальную валентность ($= + 1$), а также атомъ азота по отношенію къ этимъ тремъ водородамъ свою максимальную нормальную отрицательную валентность ($= - 3$), четвертый водородъ по отношенію къ азоту, а равно и азотъ по отношенію къ четвертому водороду, проявляютъ свою контравалентность, хотя и неполную, а именно, четвертый водородъ проявляетъ частичную отрицательную контравалентность, равную единицѣ, а азотъ—частичную положительную контравалентность, также равную единицѣ. Такъ какъ отрицательная контравалентность водородныхъ атомовъ, а равно положительная контравалентность атомовъ азота, выражены очень слабо, то связь, образующаяся въ хлористомъ аммоніи между четвертымъ атомомъ водорода и атомомъ азота, очень слаба и разрывается значительно легче, чѣмъ связи между тремя первыми водородами съ тѣмъ же азотомъ. Но если мы эти водороды послѣдовательно замѣнимъ органическими радикалами, напримѣръ, метилами, то, такъ какъ углеродные атомы метильныхъ группъ обладаютъ болѣе сильной и болѣе ярко выраженной отрицательной контравалентностью, связь между атомомъ азота и четвертой метильной группой значительно устойчивѣе, чѣмъ связь его съ четвертымъ водородомъ хлористаго аммонія, и поэтому молекула хлористаго тетраметиламмонія значительно прочнѣе, чѣмъ молекула хлористаго аммонія.

**Возраженія
Аррениуса.**

Таковы воззрѣнія Абега, но съ ними не согласенъ *С. Аррениусъ*, творецъ теоріи электролитической диссоціаціи. Онъ указываетъ, что, если принять теорію Абега, то надо ожидать существованія двухъ изомерныхъ хлористыхъ монометиламмоніевъ:



Между тѣмъ такіе изомеры неизвѣстны.

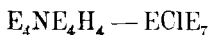
Такимъ образомъ, въ аммоніи NH_4 всѣ четыре водорода должны имѣть связи съ азотомъ, по существу своему совершенно одинаковыя ¹⁾. въ хлористомъ же аммоніи, по Аррениусу, надо допускать, кромѣ четырехъ отрицательныхъ единицъ валентности азота, еще одну положительную. То обстоятельство, что молекула HCl все-таки связана съ молекулой NH_3 слабѣе, чѣмъ связаны три водорода амміака съ его азотомъ, или водородъ хлороводорода съ хлоромъ, Аррениусъ объясняетъ прежде всего различіемъ въ разстояніяхъ, отдѣляющихъ соотвѣтственно заряды при ихъ взаимномъ притяженіи. Связи трехъ первыхъ водородовъ съ азотомъ, образующихъ молекулу амміака, или связь водорода съ хлоромъ въ хлороводородѣ Аррениусъ называетъ *простыми* связями, связь же, связывающую между собой молекулу амміака и хлороводорода, онъ предлагаетъ „удобства ради“ называть *двойной*. Дѣло тутъ въ томъ, что въ атомѣ азота, кромѣ трехъ отрицательныхъ зарядовъ, связывающихъ его съ тремя водородами, можетъ проявляться дѣйствіе еще двухъ зарядовъ, изъ коихъ одинъ также отрицательный, а другой—положительный. При приближеніи молекулы амміака къ молекулѣ хлористаго водорода положительный зарядъ у атома Н и отрицательный у атома Cl вмѣстѣ съ находящимися съ ними въ соединеніи атомами соотвѣтственно приближаются къ двойному заряду, т. е. положительному и отрицательному, проявившимся на атомѣ азота, и при этомъ обнаруживается та, по терминологіи Аррениуса, *двойная* связь, что связываетъ хлороводородъ съ амміакомъ. Такъ какъ молекулы не могутъ подойти одна къ другой на разстояніе, равное разстоянію, которое отдѣляетъ одинъ отъ другого два заряда на одномъ и томъ же атомѣ или два заряда стягивающихся въ простую молекулу двухъ атомовъ, то двойная связь между двумя молекулами всегда менѣе прочна, чѣмъ простая

¹⁾ Аррениусъ. Теоріи химіи, стр. 71.

связь. Съ другой стороны, эти двойныя электрическія связи, устанавливающіяся между двумя молекулами, ничего не измѣняютъ внутри каждой отдѣльной молекулы. Но, когда отщепляется одинъ зарядъ вмѣстѣ съ связаннымъ съ нимъ атомомъ, напримеръ, зарядъ хлора вмѣстѣ съ атомомъ хлора изъ молекулы NH_4Cl , двойная электрическая связь нарушается, и между остающейся частью молекулы, въ которую входилъ отщепившійся хлоръ, т.-е. въ данномъ случаѣ между водородомъ, и между второй неизмѣнной частью молекулы, т.-е. молекулой NH_3 , происходитъ болѣе прочное соединеніе: въ образующемся аммоніи, такимъ образомъ, связи всѣхъ четырехъ водородовъ съ азотомъ дѣлаются равными.

Еще болѣе опредѣленно объ электрической природѣ силъ, связывающихъ двѣ или нѣсколько простыхъ молекулъ между собой, высказался **Теоріи В. Рам- сая.** *В. Рамсей*. На электронъ Рамсей смотритъ, какъ на элементарный атомъ, аналогичный атомамъ всѣхъ другихъ элементовъ. Но настоящимъ атомомъ Рамсей предлагаетъ считать то, что обыкновенно считается положительнымъ іономъ максимальной положительной валентности даннаго элемента; обыкновенный же атомъ того же элемента Рамсей считаетъ молекулой соединенія, образуемаго дѣйствительнымъ атомомъ со строго опредѣленнымъ для каждаго даннаго элемента количествомъ электроновъ. Такое соединеніе онъ называетъ *электридомъ* (аналогично оксидамъ, сульфидамъ, фосфидамъ и т. п.) соответствующаго элемента. Два электрида могутъ стянуться между собой въ болѣе сложный электридъ, при чемъ связующимъ звеномъ между ними являются одинъ или нѣсколько электроновъ, перемѣщающихся съ одного электрида на другой стягивающейся съ нимъ электридъ, становясь въ промежуткѣ между обоими. Такой сложный электридъ можетъ подвергнуться электролитической диссоціи, при которой перемѣстившіеся электроны окончательно отходятъ съ того электрида, съ котораго они перемѣстились, и окончательно остаются при второмъ электридѣ. Въ этомъ случаѣ этотъ послѣдній электридъ образуетъ отрицательный іонъ соответствующаго элемента, а другой электридъ образуетъ или атомъ, если съ него смѣстились всѣ его электроны, или же положительный іонъ меньшей зарядности, чѣмъ настоящій атомъ, если съ электрида смѣстились не всѣ электроны, а лишь часть присущаго ему количества электроновъ. Однако, больше восьми электроновъ ни въ

отрицательномъ іонѣ, ни тѣмъ менѣе въ электридѣ, и еще менѣе—въ положительномъ іонѣ любого элемента быть не можетъ. Такимъ образомъ, обыкновенно принимаемый за атомъ электридъ водорода долженъ быть изображенъ HE, атомъ или электридъ азота—NE₅, а молекула амміака—E₅NE₃H₃; аммоній долженъ бы быть изображенъ формулой E₃NE₄H₄, но тогда азотъ былъ бы перегруженъ электронами, такъ какъ ихъ скопилось бы при немъ 9 вмѣсто максимально возможнаго количества въ 8 электроновъ. Поэтому аммоній въ свободномъ видѣ существовать не можетъ, но можетъ существовать, напримѣръ, хлористый аммоній, при образованіи котораго одинъ изъ 5 коренныхъ электроновъ азота перемѣщается къ хлору въ такомъ же порядкѣ, какъ три электрона перемѣстились къ азоту отъ трехъ водородовъ. Такимъ образомъ, полная формула хлористаго аммонія, по Рамсаю, можетъ быть представлена слѣдующимъ образомъ:



Теорія Френда и Ж. Ж. Томсона. Теоріей Рамсаея не исчерпывается рядъ предложенныхъ за послѣдніе годы теорій для объясненія сущности химическаго сродства вообще и сродства между молекулами связывающимися, между собой при образованіи молекулярныхъ или комплексныхъ соединеній въ частности. Укажемъ еще, напримѣръ, на теорію *Френда*, появившуюся почти одновременно съ теоріей Рамсаея и также признающую существованіе рядомъ съ свободными отрицательными и положительными единицами сродства еще *остаточныхъ* единицъ сродства, имѣющихъ какъ бы амфотерный характеръ, такъ какъ онѣ могутъ дѣйствовать только попарно, т.-е. одновременно одна единица положительнаго и одна единица отрицательнаго заряда. Видимъ, у Френда мы встрѣчаемъ объясненіе остаточнаго сродства, напоминающее намъ теорію *двойныхъ связей* Арреніуса. Что же касается свободныхъ отрицательныхъ и положительныхъ единицъ сродства, то ихъ происхожденіе объясняется совершенно такъ же, какъ у другихъ авторовъ, приобрѣтеніемъ атомомъ лишнихъ электроновъ или потерей имъ одного или нѣсколькихъ электроновъ изъ ему присущихъ.

Видимъ, и Френдъ и другіе авторы, варьируютъ только на всякіе лады то основное, что установилъ въ своей *корпускулярной* или *электронной теоріи* творецъ ея *Ж. Ж. Томсонъ*. Мы у него встрѣчаемъ въ сущности и совершенно ясное объясненіе и тѣхъ

дополнительныхъ, остаточныхъ валентностей или контравалентностей, о которыхъ говорятъ авторы перечисленныхъ выше теорій. Ж. Ж. Томсонъ считаетъ, что атомъ, даже *насыщенный*, т.-е. или получившій отъ другихъ атомовъ, входящихъ въ составъ той же молекулы, сполна все то количество электроновъ, какое только онъ въ состояніи сдержать, или, наоборотъ, сдавпвій другимъ атомамъ все то количество электроновъ, какое онъ максимумъ можетъ уступить изъ своей системы,—въ обоихъ случаяхъ можетъ еще установить химическую связь съ другими насыщенными атомами. Эти остаточныя силы притяженія (*Restattraction*), дѣйствующія при этомъ между входящими въ составъ другихъ молекулъ атомами, тоже имѣютъ своимъ источникомъ дѣйствіе электроновъ связывающихся между собой атомовъ, но эти электроны уже не могутъ перетягиваться съ одного атома къ другому, какъ электроны главной валентности; они могутъ только передвигаться внутри атома, которому принадлежать, и отъ степени легкости такого передвиженія зависитъ, между прочимъ, величина этой новой дѣйствующей между двумя насыщенными атомами силы. Но эта легкость передвиженія электроновъ въ данномъ атомѣ можетъ измѣняться въ зависимости отъ того, проявилъ ли соответствующій атомъ, вступивъ въ молекулу, часть которой онъ составляетъ, главную валентность положительную или отрицательную.

Такимъ образомъ, Ж. Ж. Томсонъ едва ли не первый приписалъ силы, дѣйствующія между молекулами при образованіи комплексныхъ и молекулярныхъ соединеній, работѣ электроновъ, и во всякомъ случаѣ, онъ первый установилъ опредѣленный взглядъ на разныя категоріи электроновъ, входящихъ въ составъ атома. Необходимость существованія нѣкотораго различія въ проявленіи работы электроновъ, заключающихся въ системѣ всякаго атома, наглядно вытекаетъ изъ самой той схемы конструкціи атома, какую даетъ Томсонъ въ своей корпускулярной теоріи. Всякій атомъ по этой схемѣ содержитъ ряды электроновъ, размѣщенныхъ на концентрическихъ шаровыхъ поверхностяхъ внутри шара изъ положительно заряженной матеріальной массы. Сила отталкиванія, дѣйствующая между электронами, уравновѣшивается силой притяженія, какъ бы сосредоточенной въ центрѣ шара, представляемаго атомомъ. Однако же строго опредѣленное для каждаго элементарнаго тѣла напряженіе электроновъ въ его

Выводы изъ теоріи Ж. Ж. Томсона.

атомной системѣ остается, большее въ металлахъ и значительно меньшее въ металлоидахъ. Это приводитъ къ тому, что при непосредственномъ соприкосновеніи двухъ элементарныхъ атомовъ, болѣе или менѣе рѣзко отличающихся по напряженію въ нихъ электроновъ съ одного изъ нихъ—атома металла определенное количество электроновъ можетъ перетянуться къ другому—атому металлоида. Но, естественно, что, когда изъ внѣшнихъ электронныхъ рядовъ такимъ образомъ выйдетъ одинъ или нѣсколько электроновъ, чтобы перейти къ другой атомной системѣ, съ которой данный атомъ связывается,—равновѣсіе, царившее въ первой атомной системѣ, нарушается. Неизбѣжнымъ слѣдствіемъ этого нарушеннаго равновѣсія долженъ быть сдвигъ электроновъ болѣе глубокихъ рядовъ, при чемъ одни приблизятся болѣе къ центру шара, другіе, наоборотъ, отойдутъ ближе къ его наружной поверхности, но никогда они не выйдутъ изъ нея вовсе. Наружу, однако, въ особенности въ атомахъ малаго атомнаго объема и большого атомнаго вѣса, можетъ выдвинуться нѣкоторая часть электрическаго поля такихъ подошедшихъ ближе къ поверхности электроновъ. Такимъ образомъ, какъ это на первый взглядъ ни парадоксально, атомъ, сдѣлавшійся вслѣдствіе выхода вонъ изъ атомнаго шара электроновъ изъ болѣе внѣшнихъ рядовъ — положительнымъ іономъ, въ то же время будетъ кругомъ себя имѣть также слабое отрицательное электрическое поле.

Если вернуть положительному іону, напримѣръ, при электролизѣ потерянные имъ электроны, онъ сдѣлается электронейтральнымъ атомомъ и при этомъ пропадетъ и дополнительное отрицательное поле вокругъ атома. Должно также погаситься образовавшееся вокругъ положительнаго іона дополнительное отрицательное поле, когда къ этому положительному іону подойдетъ отрицательный іонъ и дастъ съ нимъ электронейтральную молекулу; при этомъ одинъ или нѣсколько электроновъ отрицательнаго іона определеннымъ сегментомъ своего отрицательнаго поля охватятъ положительный іонъ, который въ свое время такіе же электроны потерялъ. Однако сравнительно небольшой остатокъ напряженія дополнительнаго отрицательнаго поля при этомъ можетъ остаться; и онъ то является источникомъ силы сдѣленія между молекулами, дѣйствующими, напримѣръ, при кристаллизаци; онъ то приводитъ къ образованію такъ называемыхъ *молекулярныхъ соединеній* разныхъ молекулъ съ молекулами кристаллизационной воды, спирта, хлороформа и имъ по-

добныхъ химическихъ соединений. Когда же къ положительному иону съ образовавшимся вокругъ него дополнительнымъ отрицательнымъ полемъ подойдетъ другой положительный ионъ, ионы эти должны оттолкнуться одинъ отъ другого съ силой, превышающей ту силу притяженія, съ какой дополнительное отрицательное поле перваго іона должно было бы притянуть къ себѣ этотъ второй положительный ионъ. И только насыщенный атомъ, хотя бы входящій въ составъ другой электронейтральной молекулы, напримѣръ, атомъ N изъ молекулы NH_3 или молекулы пиридина $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, или атомъ O изъ молекулы воды H_2O или эфира $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ или атомъ S изъ молекулы сульфида $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ и т. п., или же просто такой свободный электронейтральный атомъ—какъ атомъ O въ перекиси натрія $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}$ или атомъ S въ многосѣрнистомъ аммоніи $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$, — могутъ свободно притянуться къ положительному иону, вокругъ котораго образовалось дополнительное отрицательное поле. Дѣло притяженія происходитъ тутъ совершенно тѣмъ же порядкомъ, какъ стягиваются между собой два электронейтральныхъ атома: ихъ вяжетъ своимъ отрицательнымъ полемъ электронъ, смѣщающійся съ одного изъ нихъ къ точкѣ его прикосновенія съ другимъ, при чемъ отрицательное поле это охватываетъ одновременно разные сегменты обоихъ атомовъ. Такимъ же образомъ образуется комплексъ изъ какаго-нибудь положительнаго іона и одной или нѣсколькихъ электронейтральныхъ молекулъ. По удаленіи полностью или частью растворителя, т.-е. при увеличеніи концентраціи раствора, къ такому комплексу долженъ прижаться и съ нимъ стянуться и тотъ отрицательный ионъ, отъ котораго отдиссоціировать раньше положительный ионъ, что далъ начало образовавшемуся комплексу: въ результатѣ получается молекула такъ называемаго *комплекснаго соединенія*.

Наоборотъ, если мы уже готовое комплексное соединеніе внесемъ въ растворитель, напримѣръ, въ воду, изъ его молекулы снова отъ отрицательнаго іона отдиссоціируетъ комплексъ, и притомъ отдиссоціируетъ гораздо легче, чѣмъ могъ бы отдиссоціировать отъ того же отрицательнаго іона положительный ионъ до образованія этимъ послѣднимъ комплекса, такъ какъ въ послѣднемъ случаѣ разстояніе между обоими іонами было меньше, чѣмъ въ комплексѣ, когда между ними размѣстились присоединившіяся къ положительному иону нейтральныя молекулы, съ уменьшеніемъ же разстоянія сила притяженія, вѣдь, должна

увеличиваться въ квадратѣ. Слѣдовательно, комплексная молекула лучше диссоціируетъ, а потому и лучше растворяется и легче вступаетъ во всякаго рода реакціи обмѣннаго разложенія, чѣмъ молекула простая. Но растворитель не можетъ привести къ тому, чтобы отъ комплекса отдиссоціировали электронейтральныя молекулы, его образовавшія, такъ какъ скопленная въ растворителѣ лучистая энергія инфракрасныхъ лучей, которая, по Крюгеру, и ведетъ къ диссоціаціи, вовсе не можетъ вліять на нейтральныя молекулы комплекса, какъ она вліяетъ на іоны простой молекулы. Впрочемъ, изъ всякой вошедшей въ составъ комплекса нейтральной молекулы можетъ отдиссоціировать ея собственный положительный іонъ, но іонъ отрицательный, который только и могъ быть захваченъ дополнительнымъ отрицательнымъ полемъ при образованіи комплекса, этотъ іонъ отдиссоціировать изъ комплекса не можетъ.

Теорія Штарка. Къ изложенному надо прибавить, что изслѣдованія послѣдняго времени въ области изученія спектральныхъ явленій и въ частности явленій абсорбціи лучей свѣта привели изслѣдователей уже съ этой совершенно обособленной стороны къ тому же выводу о необходимости различать между электронами, входящими въ составъ атома, разныя группы, вѣдающія каждая порознь отдѣльной областью химическихъ явленій. И вотъ Штаркъ ¹⁾ различаетъ электроны *насыщенные* (*gesätigte Valenzelektronen*), *ненасыщенные* (*unge-sätigte Valenzelektronen*) и *расшатанные* (*gelockerte Valenzelektronen*). Въ электронейтральномъ атомѣ силовыя линіи всѣхъ электроновъ связываютъ ихъ съ положительной сферой того же атома; при взаимномъ же приближеніи двухъ атомовъ силовыя линіи первой изъ указанныхъ трехъ группъ электроновъ, именно *насыщенныхъ*, отдаляясь отъ положительной сферы того же атома, переходятъ на положительную сферу другого, и оба атома вступаютъ, такимъ образомъ, въ химическое соединеніе между собой. Этого не дѣлаютъ вовсе двѣ другія группы электроновъ. Изъ этихъ послѣднихъ группа ненасыщенныхъ вѣдаетъ электропроводностью, а также теплопроводностью атома, а вотъ третья, т.-е. группа расшатанныхъ электроновъ, такъ названная потому, что при вступленіи атома въ соединеніе съ другимъ атомомъ подъ вліяніемъ элементовъ послѣдняго они оказываются

¹⁾ J. f. Rad. und El. 5, 124.

сдвинутыми изъ своего нормальнаго положенія,—эта группа электроновъ, оказывается, и принимаетъ главное участіе въ образованіи комплексныхъ соединеній. Это послѣднее экспериментальнымъ путемъ было доказано недавно *Гофманомъ* и *Кирмрейтеромъ* для комплексныхъ соединеній элемента эрбія. Какъ указать Штаркъ, всѣ три группы электроновъ различно участвуютъ въ абсорбціи лучей свѣта тѣмъ, химическимъ соединеніемъ, въ составъ котораго данный атомъ входитъ. Первая группа электроновъ, т.-е. насыщенные электроны, абсорбируютъ инфракрасные лучи спектра съ длиною волны > 500 мд., вторая группа, т.-е. ненасыщенные абсорбируютъ ультрафіолетовые лучи съ длиною волны < 60 мд., а третья группа, т.-е. расшатанные электроны абсорбируютъ лучи, входящіе въ составъ видимаго спектра и лежащіе тѣмъ ближе къ инфракрасной его части, чѣмъ болѣе расшатаны соотвѣтствующіе электроны. И вотъ Гофманъ и Кирмрейтеръ показали, что комплексныя соединенія эрбія, на примѣръ, соединеніе его съ ацетилацетономъ, даютъ спектръ поглощенія, рѣзко отличающійся въ видимой части спектра отъ спектра поглощенія, которымъ характеризуются всевозможныя простыя соединенія эрбія (окись, хлоридъ и т. д.) и который отличается рядомъ рѣзкихъ полосъ поглощенія: эти полосы въ комплексныхъ соединеніяхъ эрбія становятся размытыми и какъ бы сливаются вмѣстѣ.

Мы можемъ изъ всего изложеннаго составить себѣ сужденіе о томъ, какимъ образомъ представить себѣ дѣйствіе электрическихъ силъ, ведущихъ къ образованію молекулярныхъ и комплексныхъ соединеній, а также, въ чемъ, повидимому, можно усмотрѣть различіе между тѣми и другими. Мы видимъ, насколько подвинулись впередъ всѣ приведенныя выше теоріи по сравненію съ теоріей комплексныхъ соединеній А. Вернера, по скольку она касается сущности силъ, которыя связываютъ двѣ или нѣсколько простыхъ молекулъ въ молекулу высшаго порядка. Но несомнѣнной и крупной заслугой Вернера является не та часть его теоріи, которая касается сущности дополнительныхъ средствъ, а та часть ея, въ которой онъ устанавливаетъ опредѣленный взглядъ на дополнительную *валентность* и въ частности на такъ называемыя *координатіонныя зоны*, имъ же установленныя.

О дополнительной валентности и координатіонныхъ зонахъ.

Вернеръ предполагаетъ, что ближайшая часть пространства, соприкасающаяся съ центральнымъ атомомъ, въ виду ограничен-

ности объема послѣдняго, конечно, можетъ быть только очень ограниченной. Между тѣмъ напряженіе силъ притяженія въ зонѣ, которая является ближайшей къ центральному атому и въ которой къ послѣднему присоединяющіяся молекулы непосредственно примыкають, должно быть больше, чѣмъ въ слѣдующихъ за ней зонахъ, въ предѣлахъ же одной зоны это напряженіе должно быть одинаковое. И вотъ Вернеръ установилъ, что въ громадномъ большинствѣ случаевъ въ предѣлахъ ближайшей зоны располагаются вокругъ центрального атома *шесть* другихъ атомовъ, которые одновременно могутъ входить въ составъ другихъ законченныхъ нейтральныхъ молекулъ въ качествѣ отрицательныхъ іоновъ или же быть связанными съ тѣмъ же центральнымъ атомомъ главными силами его сродства, т.-е. главной валентностью. Напршивается мысль, что эти атомы или даже цѣлыя молекулы, въ которыя атомы эти входятъ составной частью, — располагаются вокругъ находящагося въ центрѣ атома по концамъ взаимно перпендикулярныхъ трехъ осей, проходящихъ черезъ центръ. Если одна изъ трехъ осей длиннѣе двухъ остальныхъ и настолько, что сила притяженія въ ея концахъ слишкомъ ослаблена, — двѣ изъ шести молекулъ вовсе не притянутся къ центральному атому, и вокругъ него по концамъ двухъ другихъ осей расположатся только четыре молекулы и, наконецъ, если двѣ оси слишкомъ удлинены, — къ центральному атому притянутся въ комплексномъ порядкѣ только двѣ молекулы. Въ послѣднемъ случаѣ мы можемъ себѣ еще представить, что притянется въ комплексномъ порядкѣ лишь одна молекула, на другомъ же концѣ оси расположится іонъ, стянутый съ даннымъ центральнымъ атомомъ не въ комплексномъ, но, такъ сказать, въ главномъ порядкѣ, т.-е. главной валентностью центрального атома. Самая величина осей, конечно, должна больше всего зависѣть отъ природы центрального атома, но, какъ мы уже знаемъ, Вернеръ показалъ, что въ громадномъ большинствѣ случаевъ встрѣчаются комплексныя соединенія съ 6 присоединившимися молекулами, независимо отъ природы центрального атома. Значительно рѣже, но все-таки въ особенности въ соединеніяхъ органическихъ, встрѣчаются комплексныя соединенія съ четырьмя, двумя и даже одной присоединившейся къ центральному атому молекулой; еще рѣже случаи, когда одна молекула въ комплексномъ порядкѣ стягивается съ двумя нейтральными іонами двухъ разныхъ молекулъ. Во всѣхъ такихъ случаяхъ говорятъ о дополнительной валентности, равной

6, 4, 2, 1, и т. д.; но нетрудно понять, что такая дополнительная валентность и такая единица валентности существенно отличаются от главной валентности центрального атома и соответственной единицы главной валентности. Въ данномъ случаѣ не можетъ быть и рѣчи о зависимости количества единицъ валентности отъ количества электроновъ, потерянныхъ центральнымъ атомомъ: валентность зависитъ тутъ отъ общаго напряженія всего дополнительнаго отрицательнаго поля, образованнаго всѣми потерпѣвшими дислокацію электронами изъ внутреннихъ концентрическихъ электронныхъ рядовъ центрального атома, а также и отъ общей емкости первой координаціонной зоны вокругъ него. Въ соединеніяхъ же молекулярныхъ, въ которыхъ, надо полагать, присоединяющіяся молекулы размѣщаются, хотя и непрочно, во второй, третьей и т. д. зонахъ вокругъ центрального атома, — валентность, конечно, должна превышать эту максимальную для комплексныхъ соединеній цифру дополнительной валентности, равную шести. Существенное различіе между комплексными и молекулярными соединеніями должно сказаться въ томъ, что при электролитической диссоціаціи іоновъ, соединенныхъ въ порядкѣ главной валентности, молекулы, входящія въ составъ комплекса, какъ мы знаемъ, остаются неотдиссоціированными, въ молекулярномъ же соединеніи онѣ отпадаютъ одновременно съ уходящимъ отрицательнымъ іономъ, очевидно, занимавшимъ въ немъ мѣсто въ первой координаціонной зонѣ.

Г Л А В А XI.

Органическія комплексныя соединенія.

Классификація комплексныхъ со- единеній.

Разберемъ теперь въ общихъ чертахъ въ тѣхъ типахъ комплексныхъ соединеній, которыя мы встрѣчаемъ въ области углеродистыхъ соединеній. Прежде всего, мы ихъ можемъ раздѣлить на двѣ категоріи: 1) соединенія, въ которыхъ центральнымъ положительнымъ іономъ, группирующимъ вокругъ себя въ комплексномъ порядкѣ разныя электронейтральныя молекулы, — является положительный іонъ всякаго элемента, но не углерода, чаще же всего іонъ металла, входящій въ составъ минеральной или органической молекулы, электронейтральныя же молекулы, группирующіяся вокругъ этого центрального іона, также могутъ быть молекулами или минеральными, или органическими, и 2) соединенія, въ которыхъ центральнымъ іономъ является положительный іонъ углерода или же углеродный іонъ смѣшаннаго характера, но отнюдь не отрицательный; молекулы же, группирующіяся вокругъ такого центрального атома, могутъ быть, безразлично, или минеральныя, или углеродистыя. Естественно, что наиболѣе часты, и поэтому наиболѣе изучены комплексныя соединенія первой изъ приведенныхъ категорій, и только въ сравнительно самое недавнее время стали подробнѣе изучаться соединенія второй категоріи. Вообще эти послѣднія встрѣчаются сравнительно рѣже соединеній первой категоріи, что является слѣдствіемъ самой природы углеродистаго атома, по сравненію съ природой, на примѣръ, металлическихъ атомовъ, которые обыкновенно, какъ уже указано, и образуютъ центральные іоны разныхъ комплексныхъ, а также молекулярныхъ соединеній. Атомы металловъ, вѣдь, характеризуются наибольшей подвижностью своихъ электроновъ, и вслѣдствіе этого въ нихъ наиболѣе легко и можетъ происходить пере-

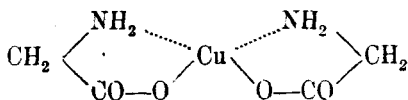
мѣщеніе внутреннихъ электронныхъ рядовъ ближе къ поверхности атома съ образованіемъ вокругъ него отрицательнаго поля. Гораздо труднѣе такое смѣщеніе внутреннихъ электронныхъ рядовъ можетъ имѣть мѣсто въ атомѣ углерода, и нужно воздѣйствіе атомовъ или группъ съ особенно сильно выраженнымъ отрицательнымъ характеромъ, чтобы могла произойти серьезная дислокація внутреннихъ электронныхъ рядовъ углероднаго атома съ образованіемъ вокругъ положительнаго углероднаго іона хотя бы слабого дополнительнаго отрицательнаго поля.

Приведемъ примѣры *первой категоріи* комплексныхъ и молекулярныхъ соединеній. Сюда прежде всего относятся комплексныя соединенія типа *амміакатовъ*, т.-е. соединеній минеральной соли съ молекулами амміака. Какъ

Соединенія типа амміакатовъ, аммоніевыхъ и имъ подобныхъ соединеній.

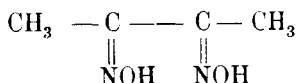
показалъ *Гёрсенсъ* ¹⁾, амміакъ въ такихъ амміакатахъ можетъ быть съ успѣхомъ замѣщенъ пиридиномъ, или, напримѣръ, третичнымъ или другимъ какимъ-либо аминомъ въ количествѣ, равномъ количеству входящихъ въ это комплексное соединеніе молекулъ амміака. Такимъ образомъ, получено, напримѣръ, соединеніе CdBr_2 или CdJ_2 съ 6 молекулами пиридина. Амміакъ можетъ быть замѣщенъ также *диаминами*, и тогда, напримѣръ, одна молекула, этилендіамина $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 = \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ замѣщаетъ 2 молекулы амміака. Примѣромъ такого соединенія можетъ служить $(\text{Co} \cdot 3 \text{En}) \text{Cl}_3$ или $(\text{Co} \cdot 3 \text{En}) (\text{NO}_3)_3$, гдѣ En обозначаетъ молекулу этилендіамина. Можно себѣ представить соединеніе смѣшаннаго типа, въ которомъ, напримѣръ, 4 амміака замѣщены 2 этилендіаминами, а 2 амміака еще остались, таково, напримѣръ, соединеніе $\left[\text{Co} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_2 \\ 2 \text{En} \end{matrix} \right] \text{Cl}_3$.

Оригинальные случаи подобныхъ комплексныхъ соединеній представляютъ собою комплексныя соединенія, образуемая солями амидокислотъ. Напримѣръ, амидоуксусная кислота или гликоколь можетъ образовать мѣдную соль, въ которой іонъ Cu^{++} замѣняетъ два іона водорода въ двухъ молекулахъ гликокола, а обѣ амидныя группы связываются съ тѣмъ же іономъ мѣди въ комплексномъ порядкѣ:

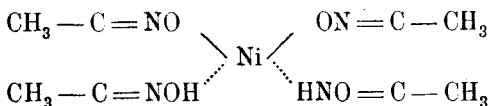


¹⁾ J. f. Ch. 33, 489.

Аналогичный случай мы находимъ въ соединеніи іона никкеля Ni⁺⁺ съ двумя молекулами диметиль-ліоксима:



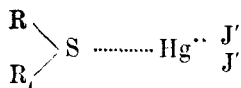
Въ образующемся при этомъ комплексномъ соединеніи по одному водороду изъ одной изъ двухъ оксимныхъ группъ каждой молекулы диметиль-гліоксима замѣщается никкелемъ, а вторыя оксимныя группы обѣихъ молекулъ диметиль-гліоксима связывается съ тѣмъ же никкелемъ въ комплексномъ порядкѣ:



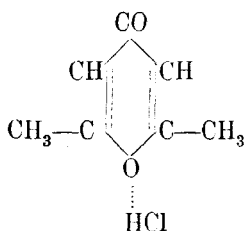
Въ данномъ случаѣ, надо полагать, съ іономъ Ni⁺⁺ въ непосредственное комплексное соединеніе вступаетъ азотъ оксимной группы.

О томъ, что комплексныя соединенія, аналогичныя тѣмъ, что разныя минеральныя соли даютъ съ аминами, возможны для *фосфиновъ*, *арсиновъ* и *стибиновъ*, нечего и говорить. Примѣромъ подобныхъ соединеній является комплексное соединеніе всякаго фосфина съ хлористымъ цинкомъ. Къ этой же группѣ комплексныхъ соединеній относятся комплексныя соединенія аминовъ, фосфиновъ, арсиновъ и стибиновъ съ кислотами, напримѣръ, съ галогидоводородистыми кислотами, а также съ водой Н—ОН. Роль металла, вокругъ котораго образуется дополнительное отрицательное электрическое поле, играетъ тутъ іонъ водорода, который этимъ полемъ связывается съ іономъ N⁺⁺⁺, Ph⁺⁺⁺, As⁺⁺⁺ или Sb⁺⁺⁺ амина, фосфина, арсина или стибина. Такимъ образомъ, получается соединеніе аммоніеваго, фосфоніеваго и арсоніеваго типа.

Но комплексныя соединенія извѣстны и для соответствующихъ аминамъ соединеній сѣры, селена и теллура: такимъ комплекснымъ соединеніемъ является, напримѣръ, соединеніе сульфидовъ съ галлоидными металлами, напримѣръ, съ іодистой ртутью:



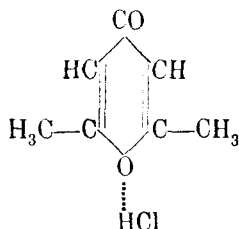
Наибольший, однако, интерес получили **Оксоніевыя соединенія.** аналогичныя комплексныя соединенія, образуемая съ положительными іонами разныхъ элементовъ, входящими въ составъ минеральной и, какъ увидимъ далѣе, органической молекулы, съ соединеніями кислородными. Изученіе такихъ *оксоніевыхъ* соединеній вызвало за послѣдніе годы обширную литературу и привело къ оживленной полемикѣ. О томъ, что кислородныя соединенія, напримѣръ, вода, въ комплексныхъ соединеніяхъ можетъ замѣнять собою амміакъ, и что рядомъ съ амміакатами могутъ существовать, и дѣйствительно получены аналогичныя гидраты,—понятно само собой. Соответственное такому гидрату соединеніе съ органической кислородосодержащей молекулой еще лѣтъ сорокъ тому назадъ получено для простаго этиловаго эфира *Фриделемъ*, получившимъ комплексное соединеніе эфира съ хлористоводородной кислотой $(C_2H_5)_2O.HCl$. Но особый интересъ подобныя комплексныя соединенія получили послѣ полученія *Колли и Тиклемъ* ¹⁾ въ 1899 году аналогичнаго соединенія для диметиль-пиррона:



Образованіе такого соединенія Колли и Тикль объяснили остаточнымъ сродствомъ кислороднаго атома. Такимъ же остаточнымъ сродствомъ они объясняютъ и способность азотистыхъ соединеній, какъ амміакъ или аминъ, давать все тѣ разнообразныя **комплексобразованія**, которыя для нихъ извѣстны, начиная съ гидрата аммонія. И вотъ, аналогично этому послѣднему, а также гидрату фосфонія H_3PH-OH , гидрату сульфонія H_2SH-OH , гидрату іодонія $HIH-OH$ они допускаютъ существованіе гипотетическаго *гидрата оксонія* H_2OH-OH . Комплексное соединеніе диметиль-пиррона съ хлористоводородной кислотой и есть какъ бы производное тако о гидрата оксонія.

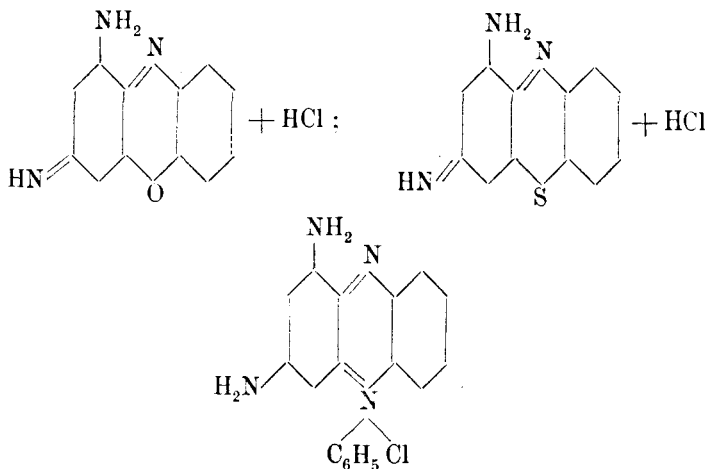
¹⁾ J. Chem. Soc. 1899. 710; 1904. 971.

Такимъ образомъ Колли и Тикль активную роль въ дѣлѣ присоединенія молекулы HCl при образованіи NH₃.HCl или комплекснаго соединенія

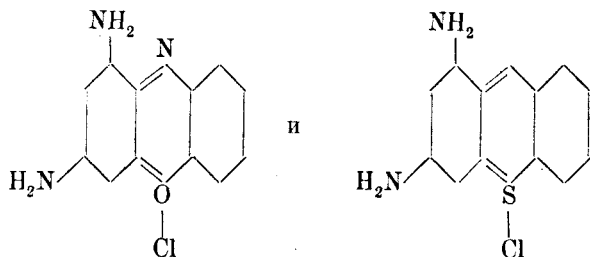


приписываютъ прежде всего азоту и кислороду. Такого рода взглядъ отличается отъ приведенныхъ выше выводовъ электронной теоріи, по которой азотъ или кислородъ играютъ при образованіи комплекснаго соединенія роль пассивную, вся же главная активная роль при этомъ должна принадлежать іону водорода съ дополнительнымъ отрицательнымъ образовавшимся вокругъ него полемъ. Предложенное Колли и Тиклемъ объясненіе характера присоединенія молекулы HCl къ диметиль-пиррону было бы терпимо, такъ какъ разногласіе въ данномъ случаѣ не было бы существеннымъ: вмѣсто того, чтобы сказать, что іонъ водорода присоединяетъ къ себѣ іонъ кислорода, входящій въ составъ молекулы диметиль-пиррона, можно, въ концѣ-концовъ, говорить, что іонъ кислорода присоединяетъ іонъ водорода хлороводорода, или что они оба соединяются между собой.

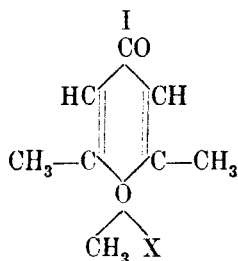
Но дальнѣйшіе изслѣдователи, какъ, прежде всего, Керманъ и Дюттеншферъ, потомъ самъ А. Вернеръ, но въ особенности вскорѣ послѣ нихъ Байэръ и Виллигеръ пошли дальше. Они уже усматриваютъ въ данномъ случаѣ не работу дополнительнаго или остаточнаго сродства кислорода, какъ Колли и Тикль, а прямо говорятъ о томъ, что кислородъ тутъ дѣлается четырехвалентнымъ. Первымъ фактомъ, который привелъ Кермана къ предположенію о возможности существованія четырехвалентнаго кислорода, явилось замѣченное имъ сходство физическихъ и химическихъ свойствъ трехъ красокъ съ слѣдующимъ соотвѣтственно молекулярнымъ строеніемъ:



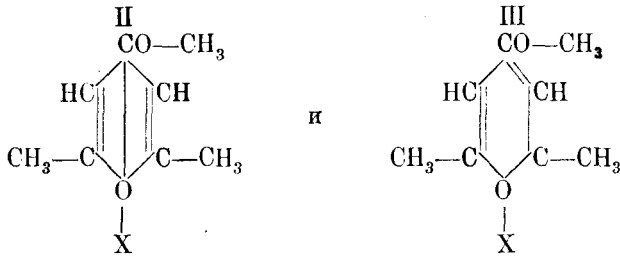
Это сходство заставило Кермана признать для молекул первой и второй из этих красок строение, аналогичное строению последней, а, именно:



Нѣсколько позднѣ Керманъ и Дюттенгоферъ получили уже аналогичное соединеніе для самого диметиль-пиррона, который, какъ они показали, даетъ соединеніе съ хлористымъ или іодистымъ метиломъ. Изъ всѣхъ возможныхъ формулъ строения для получающагося при этомъ соединенія они остановились на формулѣ I:

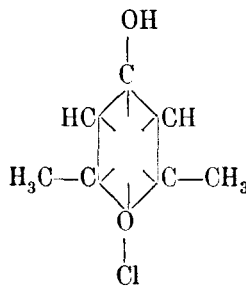


Въ послѣднемъ случаѣ Керманъ и Дюттенгоферъ опять принимаютъ атомъ кислорода за четырехвалентный, и отвергаютъ двѣ другія возможныя тутъ формулы II и III, а именно:

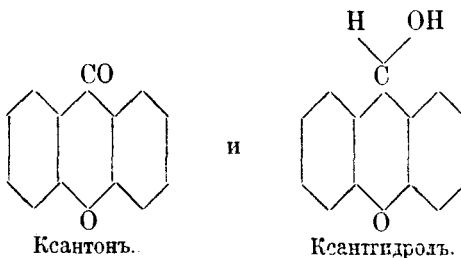


Во всякомъ случаѣ, и въ формулѣ I Керманъ и Дюттенгоферъ принимаютъ четырехвалентность кислороднаго атома и усматриваютъ тутъ простое атомное, а не комплексное соединеніе.

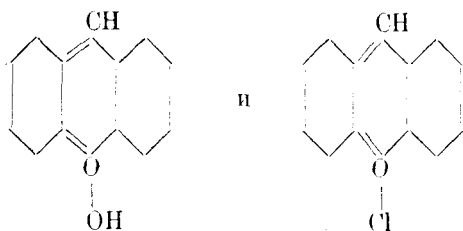
Но заслуживаетъ удивленія, что самъ А. Вернеръ въ хлоргидратѣ диметиль-пиррона склоненъ былъ усмотрѣть тоже не комплексное соединеніе, и даже не соединеніе строенія, подобно формулѣ I производнаго диметиль-пиррона, полученнаго Керманомъ и Дюттенгоферомъ, а придавалъ хлоргидрату строеніе:



Аналогичное строеніе А. Вернеръ принимаетъ еще для одного производнаго пиррона, а именно, для продукта гидрогенизаціи ксантона:



Этому послѣднему, а также получающемуся при дѣйстви HCl его производному Вернеръ приписываетъ строение:



Никакихъ достаточныхъ основанийъ для того, чтобы признать подобнаго рода перескакиванія іоновъ Н' или ОН', какія принимаетъ А. Вернеръ, найти нельзя. Для случая хлоргидрата диметиль-пиррона *Байеръ* и *Виллигеръ* показали даже недопустимость подобной формулировки: оказалось, что PCl_5 не дѣйствуетъ на хлоргидратъ диметиль-пиррона, чѣмъ устраняется возможность присутствія въ его молекулѣ гидроксильной группы, допускаемаго формулой Вернера.

Между тѣмъ разница въ теоретическомъ отношеніи въ двухъ формулахъ, напримѣръ, хлоргидрата диметиль-пиррона очень большая, такъ какъ пока въ формулѣ строенія іонъ Н' и іонъ Cl' остаются вмѣстѣ около іона кислорода, мы съ неменьшимъ правомъ можемъ тутъ усмотрѣть обыкновенное комплексное соединеніе, а вовсе не атомное соединеніе съ четырехвалентнымъ кислородомъ; въ формулѣ же А. Вернера неизбежно было бы допустить возможность превращенія двухвалентнаго іона кислорода въ четырехвалентный. Въ этомъ послѣднемъ случаѣ кислородъ долженъ былъ бы быть признанъ или четырехзаряднымъ іономъ съ 4-мя отрицательными зарядами, или же іономъ смѣшаннаго характера, а именно, съ 3-мя отрицательными и однимъ положительнымъ зарядомъ. Но это противорѣчило бы основнымъ требованіямъ электронной теоріи, что, во-первыхъ, никогда зарядность какого-либо іона не измѣняется безъ одновременнаго противоположнаго измѣненія зарядности какого-либо другого іона, и, во-вторыхъ, что зарядность отрицательная какого-либо элементарнаго атома никогда не превышаетъ опредѣленнаго для этого элемента максимума. Максимумъ же этотъ для атома кислорода равенъ двумъ, и онъ не можетъ быть больше двухъ. Въ формулахъ же Кермана и Вернера максимумъ этотъ равенъ тремъ или четыремъ. Такимъ образомъ, недопустимыми являются

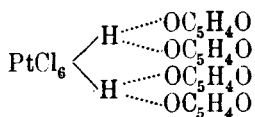
не самая четырехвалентность или четырехзарядность кислородного атома, такъ какъ вполнѣ возможны и даже извѣстны соединенія съ четырехзаряднымъ и даже съ шестизаряднымъ іонами кислорода, каковы K_2O_4 или K_2O_5 , которые мы можемъ считать соотвѣтственно кислородисто- и кислородокислымъ калиемъ (аналогично K_2SO_3 и K_2SO_4), но одинъ изъ трехъ въ первомъ изъ этихъ соединеній и одинъ изъ четырехъ кислородовъ во-второмъ являются соотвѣтственно четырехъ- и шестизарядными *положительными* іонами, что вполнѣ допустимо по положенію кислорода въ Менделѣвской системѣ, но въ то же время недопустимы трехъ- или четырехзарядные отрицательные іоны кислорода, какъ того требуютъ формулы Кермана и Вернера.

Работы Байэра и Виллигера.

Еще опредѣленіе въ пользу четырехвалентности кислородного атома во всѣхъ приведенныхъ примѣрахъ высказались Байэръ и Виллигеръ. Рѣшительно во всѣхъ случаяхъ они ищутъ и усматриваютъ аналогію между кислородомъ и азотомъ и подобно часто допускаемому прыжку валентности отъ трехъ до пяти для атома азота, они повсюду усматриваютъ прыжокъ въ валентности отъ двухъ до четырехъ для атома кислорода. Подобно росту основныхъ свойствъ отъ амміака NH_3 до третичнаго амина $(C_2H_5)_3N$, Байэръ и Виллигеръ усматриваютъ ростъ основныхъ свойствъ отъ воды H_2O до эфира $(C_2H_5)_2O$; далѣе, они находятъ слабыя основныя свойства чуть ли не во всѣхъ соединеніяхъ, содержащихъ кислородъ, каковы эфиры, алкоголи, альдегиды, кетоны и т. п. Въ сложныхъ комплексныхъ кислотахъ всякаго рода, каковы желѣзисто- и желѣзосинеродистая кислота, кобальтосинеродистая кислота, платинохлороводородистая кислота H_2PtCl_6 и т. п.,—они находятъ какъ бы чувствительные реагенты на основность, и эти кислоты, какъ они показали, даютъ солеобразныя соединенія чуть ли не со всѣми органическими соединеніями, содержащими кислородъ. И возможность существованія всѣхъ такихъ солей Байэръ и Виллигеръ объясняютъ способность кислородного атома легко переходить изъ двухвалентнаго въ четырехвалентный.

Мы уже указывали, что такое допущеніе ни къ чему бы не обязывало, пока оба іона присоединяющейся кислоты оставались бы при кислородномъ атомѣ, такъ какъ съ одинаковымъ правомъ могла бы быть рѣчь тогда о присоединеніи молекулы кислоты въ уже знакомомъ намъ комплексномъ порядкѣ. Но Байэръ и

Виллигеръ допускаютъ во многихъ случаяхъ одновременную перегруппировку получающейся сложной молекулы съ переброской одного изъ ионовъ присоединяющейся кислоты, обыкновеннаго кислотнаго остатка, къ другому концу получающейся сложной молекулы съ образованіемъ двойной связи при четырехвалентномъ кислородѣ. Напрасно *Гомбергъ* ¹⁾ пытается возставать противъ подобныхъ построений и допущеній, доказывая, что въ нихъ нѣтъ никакой надобности и для нихъ нѣтъ достаточныхъ основаній. Байеръ совершенно игнорируетъ эти возраженія, игнорируетъ и такіе факты, что тотъ же диметиль-пирронъ, напримѣръ, даетъ, какъ показали *Плотниковъ*, солеобразное комплексное соединеніе не съ одной молекулой трихлоруксусной кислоты, а вовсе и съ двумя, а также игнорируетъ указаніе, что хлорплатинатъ пиррона, какъ показали А. Вернеръ, имѣетъ такой составъ, что при одной молекулѣ кислоты $PtCl_6H_2$ собирается цѣлыхъ четыре молекулы пиррона:



Во всѣхъ этихъ случаяхъ, казалось бы, трудно толковать о четырехвалентномъ кислородѣ. Игнорируя всѣ такіе факты и возраженія, Байеръ продолжаетъ описывать все новые случаи, гдѣ кислородъ является будто бы четырехвалентнымъ и гдѣ опять онъ одновременно одной двойной связью связанъ съ однимъ изъ сосѣднихъ углеродныхъ атомовъ, третьей связью онъ связанъ еще съ другимъ углеродомъ и, наконецъ, четвертой связью связывается съ такимъ отрицательнымъ, напримѣръ, радикаломъ, какъ SiO_4 .

Эти взгляды Байера и Виллигера и въ достаточной степени необоснованныя допущенія послужили поводомъ для особенно оживленной полемики въ связи съ выясненіемъ механизма

Строеніе эфиратовъ магній—органическихъ соединеній.

реакцій при органическихъ синтезахъ, основанныхъ на дѣйствіи магній—органическихъ соединеній по сдѣланному классическимъ методу *Гриньяра*. Какъ извѣстно, и синтезъ этихъ самыхъ магній—органическихъ соединеній и въ особенности синтезъ разныхъ соединеній съ помощью этихъ магній—органическихъ соединеній по

¹⁾ Ann. 383, 638.

лучающихся ведется по Гриньяру въ эфирной средѣ. Роль эфирной среды или среды изъ всякаго другого растворителя, какъ сѣроуглеродъ, бензолъ и т. п., въ которыхъ тоже синтезъ по Гриньяру идетъ, хотя правда, не такъ быстро, какъ въ эфирѣ,—очень понятна. Среда эта, являясь растворителемъ, прежде всего умѣряетъ реакцію, идущую иначе очень бурно и потому иногда дальше желаннаго предѣла: при дѣйствіи, напримѣръ, металлическаго Mg на іодистый аллилъ, какъ удалось убѣдиться А. М. Беркенгейму ¹⁾, безъ растворителя процессъ идетъ до образованія іодистаго Mg съ одной стороны, и діаллила — съ другой; въ эфирной же средѣ, а также въ средѣ другого индифферентнаго растворителя процессъ ограничивается образованіемъ C_3H_5MgJ , т. - е. магній-органическаго соединенія. Но еще важнѣе присутствіе эфира при дальнѣйшихъ синтезахъ, сводящихся къ дѣйствію этого магній-органическаго соединенія на другой примѣшанный къ раствору реагентъ, напримѣръ, на альдегидъ или кетонъ. Въ этомъ случаѣ чрезвычайно содѣйствуетъ реакціи предварительное образованіе комплекснаго соединенія изъ магній-органическаго соединенія и эфира, и притомъ послѣдняго въ количествѣ, какъ показали *В. В. Челинцевъ*, двухъ молекулъ на одну молекулу металлоорганическаго соединенія. Это комплексное соединеніе совершенно аналогично комплексообразованію, напримѣръ, изъ MgJ_2 и двухъ молекулъ эфира, полученному *Н. Д. Землинскимъ*. Какъ показали тотъ же Челинцевъ, можно получить при извѣстныхъ предосторожностяхъ соединеніе того же MgJ_2 даже къ 4-молекулами эфира. Очевидно, дополнительное отрицательное поле іона Mg^{++} охватываетъ тутъ кислородные іоны молекулъ эфира, что естественно, какъ всегда въ комплексныхъ соединеніяхъ, весьма увеличиваетъ способность къ электролитической диссоціаціи іоновъ, стянутыхъ съ центральнымъ іономъ, т. - е. съ Mg^{++} , — главной валентностью. Такъ какъ одновременно происходитъ разрывъ одной связи въ двойной связи, связывающей, напримѣръ, въ альдегидѣ или кетонѣ іонъ O'' съ углероднымъ іономъ, то легко имѣетъ мѣсто образованіе новой хуже диссоцірующей молекулы, въ которой освободившаяся единица главной валентности кислороднаго іона O' стягивается съ сложнымъ іономъ $Mg^{++}J$, а освободившаяся единица главной валентности углерода—съ отдиссоциировавшимъ изъ магній-органическаго соединенія органическимъ радикаломъ.

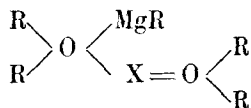
¹⁾ Неопубликованное изслѣдованіе.

Если не брать эфирной среды или среды изъ пиридина, третичнаго амина или всякаго другаго тѣла, что можетъ дать комплексобразованіе съ магній-органическимъ соединеніемъ,—реакція пойдетъ хуже, медленнѣе, только при нагрѣваніи, но пойти, хуже или лучше, пойдетъ обязательно.

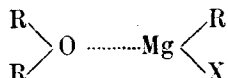
Самъ авторъ этого знаменитаго нынѣ метода органическаго синтеза Гриньяръ, если не совсѣмъ такъ понималъ и объяснялъ сущность дѣйствія эфира, ибо онъ въ своихъ сужденіяхъ не исходилъ изъ электронной теоріи, — все же указывалъ, что связи эфирнаго кислорода съ обѣими разъединившимися частями магній-органической молекулы рѣзко отличаются отъ обыкновенныхъ связей того же кислорода. Но противъ этого взгляда поднять шумную полемику Челинцевъ, который въ своихъ „мысляхъ и экспериментахъ къ вопросу о конституціи оксоніевыхъ и аммоніевыхъ комплексовъ магній-органическихъ соединеній“ ¹⁾, занимается рѣшеніемъ вопроса, какую изъ двухъ формулъ надо приписать комплексному соединенію эфира съ магній-органическимъ соединеніемъ:



Для имъ же самымъ полученнаго комплекса съ 2 молекулами эфира Челинцевъ даетъ формулу, въ которой X, т.-е. галюидъ ни съ того, ни съ сего дѣлается трехвалентнымъ, какъ раньше кислородъ—четыревалентнымъ:

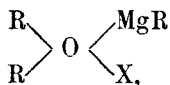


О томъ, что эфиратъ магній-органическаго соединенія, пользуясь предложеннымъ Вернеромъ методомъ изображенія дополнительныхъ связей, можно изобразить вовсе формулой:



¹⁾ Челинцевъ. Индивидуальныя магній-органическія соединенія. Диссертація. Гл. XX, стр. 237.

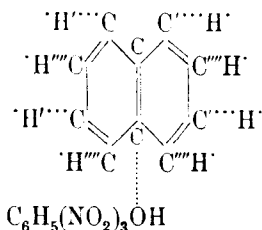
Челинцевъ, однако, не только упоминаетъ, но даже подчеркиваетъ, что, именно, имъ впервые и только черезъ годъ английскими химиками Pirkord и Kenyon'омъ было доказано, что такъ должны по теоріи Вернера быть построены формулы строенія магній-органическихъ соединений. Несмотря на это, онъ бросаетъ эту формулу и, чтобы не разрѣшать здѣсь, какъ онъ выражается, общаго вопроса о кислородныхъ комплексахъ вообще, предпочитаетъ принять безъ колебаній формулу, основанную на допущенной Байэромъ 4-валентности атома кислорода, но, какъ мы уже указали, считаетъ нужнымъ удѣлить много вниманія вопросу, каковую изъ двухъ возможныхъ и приведенныхъ выше формулъ предпочесть. При этомъ онъ останавливается на первой формулѣ



въ которой X, т.-е. отрицательный іонъ галоида связывается непосредственно съ отрицательнымъ же іономъ O'', что, конечно, съ точки зрѣнія электронной теоріи, неприемлемо вовсе.

Примѣры второй категории комплексныхъ соединений.

Остановимся теперь нѣсколько на разборѣ комплексныхъ соединений *второй* категоріи, въ которыхъ основнымъ центральнымъ іономъ, вокругъ котораго располагаются въ комплексномъ порядкѣ одна, двѣ или нѣсколько органическихъ молекулъ, — является не атомъ водорода или металла, а также положительный іонъ углерода или іонъ смѣшаннаго характера. Примѣръ подобныхъ комплексныхъ соединений уже попутно приведенъ нами выше при рассмотрѣніи соединений первой категоріи, съ которыми приведенные примѣры генетически связаны. Таковы комплексныя соединения аммоніеваго типа, гдѣ, напримѣръ, третичный аминъ связанъ съ галоиднымъ радикаломъ. Въ соединеніи (CH₃)₃N..... CH₃J углеродъ іодистаго метила играетъ роль центральнаго атома. Къ этой же категоріи комплексныхъ соединений относятся уже давно извѣстныя соединения, напримѣръ, пикриновой кислоты съ разными ароматическими углеводородами, напримѣръ, соединеніе ея съ нафталиномъ; вѣроятная формула строенія такого соединенія можетъ быть изображена такимъ образомъ:



Но особый интерес за послѣдніе годы изъ этой категоріи комплексныхъ соединений получили комплексныя соединенія нашумѣвшаго углеводорода *трифенилметила* съ различными сложными эфирами, различными углеводородами (бензоломъ, толуоломъ, амиленомъ и т. п.) различными кислотами, кетонами и т. п. Эту особенно ярко выраженную способность двойной молекулы трифенилметила или, вѣрнѣе, молекулы гексафенилметана къ образованію комплексныхъ соединений слѣдуетъ сопоставить съ исключительной способностью этого углеводорода диссоціировать на два іона $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^{\dots}$ и $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^{\dots}$, доходящей до такихъ предѣловъ, что растворъ его въ разныхъ растворителяхъ, какъ мы уже видѣли, является электролитомъ и способенъ проводить гальванический токъ. Сильно выраженный положительный характеръ метаннхъ углеродовъ, входящихъ въ составъ обоихъ получающихся іоновъ, и долженъ сопровождаться одновременно способностью этихъ іоновъ къ комплексообразованіямъ, что очень скоро и было обнаружено Гомбергомъ, которымъ впервые, какъ мы знаемъ, былъ полученъ и самый этотъ углеводородъ. Возможность полученія этихъ разнообразныхъ комплексныхъ соединеній трифенилметила или, вѣрнѣе, гексафенилметана, на основаніи всего выше изложеннаго можно было предвидѣть, и какъ мы теперь понимаемъ, ничего новаго по существу, что отличало бы эти комплексныя соединенія отъ типичныхъ комплексныхъ соединеній, имѣющихъ своимъ центральнымъ іономъ положительный іонъ металла,—мы тутъ ни ожидать, ни искать не должны.

Г Л А В А XII.

Электросинтезъ и электроанализъ органическихъ соединенийъ.

Мы переходимъ теперь къ разсмотрѣнію **О четвертомъ типѣ химическихъ процессовъ вообще.** четвертаго типа химическихъ процессовъ въ области химіи углеродистыхъ веществъ, сводящагося къ прямому дѣйствию на эти послѣднія гальваническаго тока, т.-е. опредѣленной массы чистыхъ электроновъ, направляющихся съ опредѣленнымъ напряженіемъ изъ какого-нибудь источника тока. Возможность существованія химическихъ процессовъ, вызванныхъ дѣйствиемъ тока, намъ понятна изъ всего предыдущаго изложенія, такъ какъ вся разница между ними и очень многими изъ разсмотрѣнныхъ нами раньше процессовъ, каковы всѣ процессы втораго типа, т.-е. окислительные и восстановительные, только къ тому и сводится, что послѣдніе вызываются дѣйствию электроновъ, переходящихъ съ одного атома или іона на другой атомъ или іонъ,—процессы же при дѣйствіи тока вызываются свободными электронами, приходящими извнѣ. Самая техника процессовъ этого четвертаго типа рѣзко отличается отъ техники предыдущихъ трехъ типовъ химическихъ процессовъ: вмѣсто реагента, горѣлки и термометра, здѣсь имѣютъ мѣсто гальванической элементъ или батарея или другой источникъ тока и гальванометръ; вмѣсто колбы, здѣсь специальный электролитическій сосудъ, снабженный электродами и т. д. Такіе электро-химическіе методы синтеза или анализа органическихъ соединенийъ представляютъ много преимуществъ въ томъ отношеніи, что во многихъ случаяхъ процессы идутъ здѣсь яснѣе и проще, чѣмъ при другихъ методахъ, что ихъ можно поэтому легче и осмысленнѣе регулировать и направлять въ желательную сторону съ лучшимъ соблюденіемъ экономіи въ энергіи и исходномъ матеріалѣ. Но насъ въ этихъ процессахъ должна интере-

совать не эта сторона дѣла; изученіе ихъ, такъ сказать, до очевидности иллюстрируетъ намъ большую часть тѣхъ разсужденій и выводовъ, которые пришлось привести въ предыдущемъ изложениі при изученіи сущности всякаго химическаго процесса вообще.

Прежде всего разберемъ, какимъ образом производится учетъ количества электричества, какимъ образомъ, пользуясь установленными раньше и основанными на электронной теоріи возрѣніями, мы можемъ *предсказать*, какое количество электричества должно потребоваться для полученія изъ исходнаго первоначальнаго вещества опредѣленнаго количества нужнаго намъ продукта, а точно также и, наоборотъ, какимъ образомъ мы можемъ предсказать, какое количество вещества должно получиться, если нами будетъ затрачено опредѣленное количество электричества, и, наконецъ, какимъ образомъ мы можемъ выяснитъ, какой процентъ затраченнаго электричества израсходованъ съ пользой для опредѣленной реакціи, предпринятой нами для полученія потребнаго продукта, и какая доля электричества потеряна на побочныя, попутно идущія и ненужныя намъ реакціи. Изученіе этого послѣдняго, т. - е. изученіе методовъ *опредѣленія процента использованія тока*, наведетъ насъ на мысль о самомъ существованіи такихъ побочныхъ процессовъ и заставитъ изыскать способы къ ихъ устраниенію.

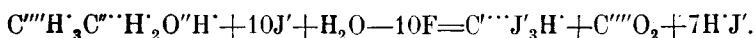
Расчетъ количества электричества.

Приведемъ простой примѣръ, который намъ проще всего выяснитъ, какъ ведутся тутъ разсужденія и расчеты. Рассмотримъ процессъ полученія электролитическимъ путемъ *іодоформа* изъ смѣси спирта, іодистаго калия, соды и воды. Процессъ въ данномъ случаѣ, какъ извѣстно, идетъ такимъ образомъ, что въ результатѣ при анодѣ получается смѣсь іодоформа и іодистоводородной кислоты и выдѣляется CO_2 , а при катодѣ получается растворъ ѣдкаго калия и выдѣляется водородъ. Главный процессъ, а, именно, синтезъ іодоформа, такимъ образомъ, происходитъ здѣсь при анодѣ и онъ носитъ въ сущности характеръ строго окислительнаго процесса, при чемъ этотъ терминъ надо принимать въ уже понятномъ намъ широкомъ смыслѣ этого слова, т. - е. въ смыслѣ процесса, ведущаго къ потери углеродными іонами исходнаго вещества, въ данномъ случаѣ алкоголя $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, опредѣленнаго количества присущихъ имъ электроновъ.

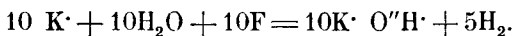
Не трудно подсчитать, какое количество электроновъ будетъ потеряно при этомъ углеродными іонами одной молекулы этило-

ваго спирта: ионъ углерода C''' метильной группы, переходя въ молекулѣ іодоформа $C'''H_3J_3$ въ ионъ C'''' , очевидно, теряетъ 6 электроновъ, такъ какъ три изъ его четырехъ первоначальныхъ отрицательныхъ зарядовъ теперь перейдутъ въ три положительныхъ; другой ионъ углерода C''' , входящій въ составъ группы CH_2OH , образующей молекулу CO_2 , обратится въ ней въ положительный ионъ C'''' , т.-е. потеряетъ 4 электрона. Такимъ образомъ, одна цѣлая молекула этилового спирта потеряетъ всего $6 + 4 = 10$ электроновъ. Если же мы переведемъ расчетъ съ молекулы на моль затраченнаго спирта, т.-е. на вѣсъ, равный его молекулярному вѣсу и выраженный въ граммахъ, то вмѣсто 10 электроновъ мы должны говорить о $10 F$ освобождающагося электричества, при чемъ вспомнимъ, что буквой этой въ честь Фарадея обозначается количество электричества, освобождающееся на анодѣ или одновременно поглощающееся на катодѣ вѣсомъ любого элемента, выраженнымъ въ граммахъ и эквивалентнымъ грамму водорода.

Такимъ образомъ, мы можемъ слѣдующимъ образомъ выразить процессъ при анодѣ:



Въ то же время при катодѣ имѣетъ мѣсто другой процессъ, строго возстановительный, сопровождающійся поглощеніемъ такого же количества ($= 10F$) электричества:



Въ приведенныхъ уравненіяхъ отдѣльныя формулы, какъ $C''''H_3 - C'''H_2OH$ или $C''''H_3N$, а равно выраженія $10J'$ или $10K \cdot$, какъ всегда, обозначаютъ соотвѣтствующія и легко опредѣляемыя количества въ граммахъ. Слѣдовательно, чтобы, исходя изъ 1 моля этилового спирта, получить 1 моль, т.-е. 394 грамма іодоформа, надо черезъ посредство анода увести съ 1 моля этилового спирта $10 F$ электричества; одновременно надо въ катодъ ввести $10 F$ электричества, которыя, какъ мы видѣли, расходуются на образованіе 5 молей водорода. Наоборотъ, если мы затратимъ $10 F$ электричества, мы должны ожидать, что получится, если исходить изъ 1 моля этилового спирта, 1 моль іодоформа.

Учетъ исполь-
зованія тока.

Но крайне рѣдко, однако, процессъ идетъ настолько просто, чтобы получалось 100% выхода продукта; чаще всего имѣютъ мѣсто раз-

наго рода побочные процессы, ведущіе къ нѣкоторому уменьшенію выхода. Въ этомъ случаѣ говорятъ обыкновенно не столько о неполномъ использованіи исходнаго матеріала, сколько о *н-полномъ использованіи тока*, и вотъ посмотримъ, какимъ образомъ можно опредѣлить процентъ использованнаго тока. Дѣлается это очень просто: пускаютъ изъ источника тока всегда токъ строго опредѣленной силы, при чемъ эту силу тока, т.-е. количество электричества, проходящаго въ секунду времени черезъ сѣченіе проволоки, соединяющей источникъ тока съ катодомъ, опредѣляютъ въ *амперахъ* съ помощью *амперметра*.

Но чаще всего, какъ мы убѣдимся позднѣе, имѣетъ значеніе не только абсолютная сила тока, или не только количество электричества, вступающее въ катодъ или выходящее изъ анода въ единицу времени, но еще въ большей степени количество электричества, приходящееся въ единицу времени на единицу площади катода или анода. Это послѣднее называютъ *плотностью тока*, и обыкновенно относятъ плотность тока къ 1 кв. дециметру площади электрода. Такимъ образомъ, обозначенія $D_A = 10$ и $D_K = 10$ соответственно указываютъ, что сила тока, т.-е. количество проходящаго въ 1 секунду электричества, отнесенное къ 1 кв. дециметру поверхности анода или катода, равно 10 амперамъ. Если при томъ же проходящемъ токѣ поверхность анода, напримѣръ, равна 0,3 кв. дециметра, то сила тока на этомъ анодѣ, значитъ, при плотности тока въ 10 амперъ, равна 3 амперамъ. Если же при дѣйствіи тока процессъ можетъ происходить по обѣимъ сторонамъ анода или катода, то общая поверхность, съ которой дѣйствуетъ токъ, въ данномъ случаѣ равняется 0,6 кв. децим. и, слѣдовательно, сила тока, т.-е. количество приходящаго и дѣйствующаго въ единицу времени электричества, будетъ равна 6 амперамъ. Обыкновенно общій расчетъ прошедшаго электричества опредѣляютъ по количеству часовъ дѣйствія тока и такимъ образомъ, говорятъ объ *амперо-часахъ* дѣйствія тока. Такъ какъ количество электричества, протекающее въ одну секунду черезъ произвольное сѣченіе цѣпи при силѣ тока въ одинъ амперъ равно 1 кулону, то 1 амперъ-часъ равенъ 3600 кулонамъ; съ другой стороны, извѣстно, что 96540 кулонъ равны 1 Ф. Нетрудно понять, что по количеству затраченныхъ амперъ-часовъ можно опредѣлить количество кулоновъ, по этому послѣднему — количество Ф затраченнаго тока, а по числу этихъ Ф легко вычислить теоретическое

количество продукта, что слѣдовало получить при дѣйствіи затраченнаго тока. Въ случаѣ, напр. іодоформа, 1 амперъ-часъ теоретически соотвѣтствуетъ 1,439 $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ ¹⁾; и, сопоставляя количества теоретически ожидавшагося количества продукта съ количествомъ фактически полученнаго, мы получимъ процентъ использованія тока.

Есть одно понятіе, которое введено было **Понятіе о концентрации тока.** *I. Тафелемъ* и тоже касается количества дѣйствующаго электричества. Мы подразумеваемъ понятіе о *концентраціи тока*. Концентраціей тока называютъ количество электричества, приходящееся на единицу объема *катодита* или *анодита* т.-е. тѣхъ растворовъ, въ которые соотвѣтственно погружены катодъ и анодъ. Она равна силѣ тока, дѣленной соотвѣтственно на объемъ католита или анолита; слѣдовательно, чѣмъ больше сила и, слѣдовательно, плотность тока, и наоборотъ, чѣмъ меньше соотвѣтствующій объемъ католита или анолита, тѣмъ концентрація тока будетъ больше. Далѣе, чѣмъ больше концентрація тока, а равно соотвѣтственно концентрація самого католита и анолита, тѣмъ интенсивнѣе пойдетъ дѣйствіе тока на католитъ и анолитъ и тѣмъ больше будетъ скорость процесса. Замѣтимъ, однако, что иногда увеличенная концентрація тока вредна для проведенія процесса въ желательномъ направленіи, такъ какъ увеличенная скорость открываетъ путь ко всевозможнымъ побочнымъ процессамъ. Напримѣръ, при возстановленіи бензофенона $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$ въ бензогидроль $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}(\text{OH})$, промежуточнымъ продуктомъ является бензопинаконъ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)$. И вотъ, при сравнительно большой концентраціи тока съ увеличеніемъ вслѣдствіе этого концентраціи первоначально образующагося бензопинакона, этотъ послѣдній успѣваетъ перейти въ бензопинаколинъ $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{COC}_6\text{H}_5$. Этого не бываетъ при малой концентраціи тока, и вслѣдствіе этого бензопинаконъ можетъ постепенно возстановляться далѣе въ бензогидроль.

Напряженіе тока. Мы видимъ такимъ образомъ, что мы прекрасно можемъ разбираться въ сужденіяхъ о количествѣ электричества, потребнаго или израсходованнаго для полученія опредѣленнаго продукта, совершенно

¹⁾ 10 F равны 96540 кулонъ = 268,05 амперъ-часовъ и дадутъ 394 гр. $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$; отсюда 1 амперъ-часъ дастъ 1,439 гр. іодоформа.

такъ же, какъ мы разбираемся въ количествѣ потребнаго или израсходованнаго реагента въ трехъ ранѣе разсмотрѣнныхъ типахъ химическихъ реакцій. Въ этомъ четвертомъ типѣ такимъ образомъ токъ чистаго электричества, т.-е. токъ массы свободныхъ электроновъ, вводимыхъ въ растворъ, который содержитъ исходное вещество, вполне замѣнитъ намъ необходимость для полученія нужныхъ для реакціи электроновъ вводить определенное количество постороннихъ атомовъ или іоновъ и, слѣдовательно, определенное количество тѣхъ цѣлыхъ молекулъ, въ которыя іоны эти входятъ составной частью. Но этого мало: измѣняя характеръ введеннаго тока, и именно, его *напряженіе*, которое мы можемъ легко установить и точно измѣрить въ вольтахъ напряженія съ помощью — *вольтметра*, мы въ сущности дѣлаемъ то же самое, что дѣлаемъ, когда, напримѣръ, для полученія разныхъ амидопроизводныхъ, исходя изъ нитросоединеній, мы разъ беремъ цинковую пыль и уксусную кислоту или цинкъ и соляную кислоту, другой разъ желѣзо и слабую соляную кислоту, въ третій разъ олово или даже двухлористое олово съ той же, но болѣе крѣпкой соляной кислотой, а въ иныхъ случаяхъ беремъ сѣрнистый аммоній или даже желѣзный купоросъ съ баритовой водой. Во всѣхъ этихъ случаяхъ намъ приходится считаться съ величиной того возстановительнаго напряженія, которое въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ необходимо, чтобы возстановить положительные іоны исходнаго нитропроизводнаго, чтобы, такъ сказать, усадить обратно электроны на тѣхъ положительныхъ іонахъ, которые въ свое время такіе электроны при окисленіи потеряли. Пользуясь токомъ мы достигаемъ той же цѣли гораздо проще: вмѣсто того, чтобы мѣнять разные металлы или разныя кислоты, или, однимъ словомъ, нащупывать эмпирическимъ путемъ годность съ точки зрѣнія возстановительнаго напряженія той или иной комбинаціи реагентовъ, мы имѣемъ возможность скорѣе и легче изыскать нужный намъ потенциалъ просто постепенно измѣняя напряженіе тока. Такимъ образомъ, вмѣсто того, чтобы желѣзо съ меньшимъ напряженіемъ электроновъ замѣнять цинкомъ, отличающимся большимъ напряженіемъ своихъ электроновъ, или, наоборотъ, желѣзо замѣнять оловомъ съ еще меньшимъ, чѣмъ у желѣза, напряженіемъ электроновъ, мы вводимъ токъ то большаго, то меньшаго напряженія, чтобы подобрать напряженіе, какъ разъ для даннаго случая подходящее.

Такимъ образомъ, какъ показали *Габеръ*, если мы подвергнемъ близъ катода дѣйствию электрическаго тока растворъ нитробензола $C_6H_5N^{++++}O''_2$ мы при опредѣленномъ напряженіи тока получимъ нитрозобензолъ $C_6H_5N^{+++}O''$, который отличается отъ нитробензола прежде всего тѣмъ, что вмѣсто іона N^{++++} содержитъ іонъ N^{+++} , къ которому ужъ не могутъ примкнуть два іона O'' , а лишь одинъ. Но при нѣкоторомъ увеличеніи напряженія тока и нитрозобензолъ возстановляется далѣе въ фениль-гидроксиламинъ $C_6H_5N^{++}HOH$, гдѣ мы имѣемъ уже смѣшанный іонъ N^{++} вмѣсто іона N^{+++} нитрозобензола. Ионы водорода, изъ которыхъ одни связываются съ освобождающимися іонами O'' , а другіе вступаютъ въ молекулу фениль-гидроксиламина, появляются изъ продуктовъ одновременнаго процесса, имѣющаго мѣсто у анода. И, если бы только мы знали потенциалъ каждаго электрона на каждомъ атомѣ или іонѣ, намъ оставалось бы только установить соотвѣтствующее напряжение тока, чтобы получить изъ исходнаго продукта то или другое его производное.

Но дѣло обстоитъ, однако, далеко не всегда такъ просто: напряжения электроновъ и неизвѣстны для атомовъ многихъ элементовъ и въ особенности для разныхъ іоновъ, и кромѣ того они по существу своему не могутъ быть для одного и того же атома или іона во всѣхъ случаяхъ одинаковыми по своей величинѣ. Какъ извѣстно, при опредѣленіи напряженія электроновъ на электронейтральномъ металлѣ, погруженномъ въ растворъ, содержащій іоны того же металла, или, какъ иначе выражаются, при опредѣленіи потенциала отдѣльнаго электрода, условились электродъ или пластинку изъ этого металла опускать въ растворъ, содержащій его же іоны въ количествѣ, равномъ эквивалентному вѣсу этого металла. Дѣлается такъ потому, что потенциалъ или напряженіе электроновъ на атомахъ электронейтральнаго элемента измѣняется параллельно съ измѣненіемъ растворимости электрода или пластинки изъ того же элемента, опущенной съ цѣлью опредѣленія потенциала въ растворъ, а эта растворимость мѣняется въ зависимости отъ количества іоновъ того же элемента, что уже находится въ этомъ растворѣ. И, если условились при опредѣленіи потенциаловъ отдѣльныхъ электродовъ опускать ихъ въ растворы, содержащіе эквивалентные вѣса соотвѣтствующихъ элементовъ, то этимъ преслѣдуется цѣль сохранять для всѣхъ случаевъ по возможности одинаковыя условія, въ частности, одинаковыя концен-

трации. Но цѣль, эта естественно, достигается не вполне, такъ какъ одинаковой концентраціи растворы солей, хотя бы имѣющихъ одни и тѣ же іоны изъ кислотныхъ остатковъ, не содержатъ однако одинаковой концентраціи свободныхъ металлическихъ іоновъ, такъ какъ такія соли разныхъ металловъ могутъ имѣть далеко не одинаковую степень диссоціи. Еще сложнее, конечно, дѣло обстоитъ при опредѣленіи потенциаловъ электроновъ, дополнительно теряемыхъ уже готовымъ іономъ, такъ какъ въ этомъ случаѣ величина потенциаловъ этихъ электроновъ зависитъ еще отъ цѣлага ряда факторовъ. Можно себѣ теперь представить, какъ должно осложниться вслѣдствіе этого дѣло опредѣленія потенциала отдѣльныхъ іоновъ, входящихъ въ составъ органической молекулы, все равно, будутъ ли это разные іоны углерода, азота или какого-либо другого элемента.

Но этого мало: оказывается, по совершенно непонятнымъ на первыхъ порахъ причинамъ, для установленія напряженія тока, необходимаго, чтобы вызвать въ растворѣ, содержащемъ исходное органическое вещество, процессъ, который приведетъ бы къ полученію опредѣленнаго продукта,—имѣеть значеніе и самое **Значеніе вещества электрода и его деполаризація.**

вещество электродовъ, т.-е. катода, черезъ посредство котораго электроны тока переходятъ на подлежащія возстановленію іоны органическаго вещества, или анода, куда поступаютъ электроны съ окисляющихся т.-е. съ теряющихъ свои электроны іоновъ первоначальной смѣси, содержащей исходное органическое вещество. Укажемъ при этомъ что и *католитъ*, т.-е. растворъ, окружающій анодъ, и *анолитъ*, т.-е. растворъ, окружающій катодъ, всегда представляютъ собою опредѣленные смѣси, такъ какъ оба, кромѣ растворителя, содержатъ еще іоногены, распадающіеся подъ вліяніемъ растворителя на іоны, которые увеличиваютъ электропроводность раствора, для каковой цѣли эти іоногены и вводятся въ растворъ. Наконецъ, либо католитъ, либо анолитъ содержатъ въ растворѣ исходное органическое вещество, и, именно, смотря по тому, должно ли исходное вещество изъ котораго желательно получить то или другое производное, подвергаться возстановительному процессу на катодѣ, или окислительному на анодѣ. И вотъ одновременное присутствіе въ католитѣ и анолитѣ вмѣстѣ съ исходнымъ органическимъ веществомъ также вещества растворителя и всѣхъ іоновъ введеннаго іоногена, дѣлаетъ возможнымъ, что тому процессу, которому должны подвергнуться

іоны исходнаго органическаго вещества, будутъ вовсе предше-ствовать на катодѣ возстановленіе и на анодѣ окисленіе іоновъ растворителя или іоновъ примѣшаннаго іоногена, при чемъ влѣд-ствіе ли такого прямого дѣйствія тока, или влѣдствіе разныхъ вторичныхъ процессовъ будутъ образовываться на катодѣ элек-тронейтральные атомы водорода и на анодѣ—кислорода. И вотъ между этими то атомами водорода на катодѣ или атомами кисло-рода на анодѣ, именно, *in statu nascendi*, т.-е. раньше, чѣмъ они успѣли стянуться въ молекулы и улетучиться, могутъ прои-зойти съ исходнымъ органическимъ веществомъ вторичные про-цессы. Дѣйствіе водорода *in statu nascendi*, конечно, будетъ имѣть характеръ возстановительнаго процесса, а кислорода—окислитель-наго, т.-е. эти вторичные процессы будутъ имѣть соотвѣтственно тотъ же характеръ какой долженъ былъ имѣть процессъ влѣд-ствіе прямого дѣйствія тока. Такимъ образомъ, эти послѣдніе про-цессы будутъ такъ сказать, предвосхищены вторичными процессами. Съ другой стороны, такъ какъ атома водорода или кислорода, такъ сказать, будутъ потребляться органическимъ веществомъ,— не можетъ быть рѣчи о томъ, чтобъ они перчаткой какъ бы окружили соотвѣтственный катодъ или анодъ, т.-е. не можетъ быть и рѣчи о поляризації электродовъ. Вслѣдствіе этого по-слѣдняго обстоятельства, тѣ вещества, которыя, входя въ составъ католита или анолита уничтожаютъ такимъ образомъ поляриза-цію катода или анода, стали называться *деполяризаторами*. И вотъ въ результатѣ выходитъ, что энергія прямого тока затра-чивается не на образованіе электронейтральныхъ атомовъ водо-рода или кислорода, не на одолѣніе образующагося влѣдствіе поляризації этими послѣдними электродовъ противоположнаго поляризаціоннаго тока, а вовсе на процессъ, сводящійся къ возстановленію или окисленію іоновъ вещества деполяризатора, іоны же водорода и іоны кислорода прямо неизмѣнными соотвѣт-ственно вступаютъ въ составъ возстановленныхъ или окисленныхъ молекулъ вещества деполяризатора.

Однако, часто предварительно все-таки образуются атомы водо-рода и кислорода и, мало того, еще до дальнѣйшаго взаимодей-ствія съ іонами органическаго вещества,—они еще вступаютъ во взаимодействіе съ самимъ веществомъ электродовъ, давая съ катодомъ непрочный гидридъ, а съ анодомъ разные непрочные оксиды, вѣроятно, перекиси. И вотъ въ концѣ-концовъ имѣетъ мѣсто на катодѣ нѣчто вродѣ того, что происходитъ при возста-

новленіи по способу *Сабатье и Сендеренса*, когда введенный водородъ съ металлическимъ никкелемъ, надо полагать, даетъ гидридъ, гдѣ водородъ образуетъ отрицательный іонъ, который затѣмъ окисляясь самъ, можетъ возстановлять органическое вещество съ значительно большимъ напряженіемъ, чѣмъ простой электронейтральный водородъ. Іоны никкеля при возстановленіи по способу Сабатье возстановляются въ металлическій никкель вновь притекающей порціей водорода, при дѣйствіи же тока непосредственно возстановляются вновь притекающими электронами.

Нѣчто аналогичное, что происходило при гидрогенизаціи по способу Сабатье, имѣетъ мѣсто при возстановленіи или окисленіи токомъ, когда катодомъ или анодомъ соответственно служатъ пластинки изъ того же никкеля, мѣди, цинка, олова, свинца, желѣза и т. п. металловъ, не такъ безразличныхъ къ католиту, какъ катодъ или анодъ изъ платины, золота, угля или подобныхъ прочныхъ элементовъ, не измѣняющихся хоть сколько-нибудь замѣтно отъ дѣйствія любого католита или анолита. И вотъ, напримѣръ, при возстановленіи нитробензола напряженіе самага вещества катода присоединяется къ напряженію этого же катода, сообщенному ему токомъ, и мы имѣемъ дѣло съ суммарнымъ напряженіемъ, величина котораго при одинаковой плотности тока, при одинаковыхъ составѣ и концентраціи католита — будетъ зависѣть исключительно отъ вещества катода. При этомъ нѣтъ надобности, чтобы весь катодъ во всей его толщѣ былъ бы изъ того или другого металла. Тѣ же результаты въ установленіи опредѣленнаго напряженія въ зависимости отъ вещества катода устанавливаются, если брать одинаковые, напримѣръ, платиновые электроды, и только покрыть ихъ поверхностнымъ слоемъ изъ другого металла, какъ никкель, мѣдь, цинкъ, олово, свинецъ и пр., такъ какъ значеніе долженъ имѣть только поверхностный слой катода, а не его толщина. Наконецъ, вмѣсто поверхностнаго слоя изъ перечисленныхъ металловъ на одномъ и томъ же неизмѣняющемся, напримѣръ, платиновомъ катодѣ, можно брать растворъ какой-нибудь соли такого же металла. Въ этомъ случаѣ, надо полагать, электроны тока въ первую очередь возстановляютъ іоны этихъ металловъ до электронейтральнаго состоянія и мы опять имѣемъ тотъ же эффектъ, какой имѣли бы, если бы мы заранѣе покрыли соответствующими металлами неизмѣняющийся катодъ.

**Перенапряжение
электродовъ.
Опыты В. Лэба
и Р. Моора.**

Итакъ, напряженіе электроновъ на этихъ металлахъ, суммируясь съ напряженіемъ, сообщеннымъ катоду токомъ, даютъ суммарное увеличенное напряженіе катода. *Нернст* предлагаетъ въ этихъ случаяхъ говорить о *перенапряженіи* электрода. Естественно, чѣмъ больше будетъ такое перенапряженіе, тѣмъ интенсивнѣе пойдетъ возстановительный процессъ. Кромѣ того, это суммарное напряженіе можетъ соответствовать тому напряженію, какое необходимо для возстановленія такихъ зарядовъ на іонѣ углерода, какого не достигаетъ напряженіе, сообщаемое однимъ только токомъ неизмѣняющемуся платиновому электроду. Благодаря этому можно достигнуть такой степени возстановленія, какой безъ такого перенапряженія при томъ же токѣ и другихъ равныхъ условіяхъ опыта, мы достигнуть не можемъ. Но, какъ показали опыты *Лэба и Моора* ¹⁾ надъ возстановленіемъ нитробензола, если мы одновременно измѣнимъ всѣ другія условія опыта, каковы, на примѣръ, сила тока или концентрація католита и т. д. такъ, чтобъ потенциалъ тока установился во всѣхъ случаяхъ совершенно одинаковый, мы несмотря на различіе въ веществѣ катода, во всѣхъ случаяхъ получимъ тотъ же качественный результатъ возстановленія. Съ уменьшеніемъ силы и, слѣдовательно, плотности тока измѣнится лишь скорость процесса и, слѣдовательно, количественный выходъ продукта въ опредѣленное количество времени. Само собой разумѣется, что при подобномъ перенапряженіи электрода, обусловливаемомъ веществомъ самого электрода, можно соблюсти экономію въ энергіи, потребной для процесса, который мы желаемъ дѣйствиємъ тока вызвать.

**Методы электро-
органическаго
синтеза.**

Мы разсмотрѣли главные, такъ сказать, этапы въ дѣлѣ установленія электролитическаго процесса и видѣли, что направленіе и ходъ такого процесса зависитъ отъ цѣлаго ряда факторовъ. Необходимо установить прежде всего опредѣленное напряженіе тока, соответствующее тому предѣлу, до какого мы желаемъ дойти въ возможномъ при дѣйствіи тока рядѣ процессовъ. Но мы уже знаемъ, что величина этихъ напряженій или потенциаловъ, или величина *разлагающей силы* (*Zersetzungswerth*), какъ это напряженіе названо, установлено лишь въ крайне рѣдкихъ случаяхъ; мы знаемъ, что ее и очень трудно установить, и въ этомъ отношеніи будущимъ изслѣдователямъ

¹⁾ J. f. phys. Ch. 47, 420.

открыто еще громадное поле для новых и важных изслѣдованій. Если въ опытахъ Лэба и Моора возстановленіе нитробензола шло одинаково, т.-е. съ выходомъ одинаковыхъ продуктовъ и съ одинаковымъ процентнымъ отношеніемъ количествъ каждаго изъ нихъ, когда ими подобрано напряженіе, такъ сказать, вообще при условіяхъ ихъ опытовъ для электродовъ изъ самыхъ разнообразныхъ металловъ, то отнюдь по этому общему напряженію нельзя еще изъ этихъ опытовъ Лэба и Моора заключить, какое же минимальное напряженіе нужно, чтобы возстановить каждый положительный зарядъ на атомъ нитро-группы въ нитробензолѣ при строго опредѣленномъ, напримѣръ, эквивалентномъ или молярномъ количествѣ этого азота и строго опредѣленной силѣ или плотности тока. Мы видѣли, сила, плотность и концентрація тока варіировали у Лэба и Моора въ строгихъ предѣлахъ. И вотъ пока во всѣхъ случаяхъ электрохимическаго синтеза, которые увеличиваются въ послѣдніе годы чуть ли ни съ каждымъ днемъ, идутъ лишь чисто эмпирическимъ путемъ. Берутъ прежде всего подходящій катодъ или анодъ, конечно, прежде всего содержащій данный исходный продуктъ; далѣе подбираютъ металлы для катода и анода, которые давали бы наилучшіе результаты; устанавливають токъ въ сущности совершенно произвольной силы, и, словомъ, оцупью подбираютъ наилучшія условія, чтобы желательный процессъ шелъ съ наилучшимъ выходомъ и съ наименьшей примѣсью побочныхъ продуктовъ. Такимъ образомъ, пока идутъ путемъ, напоминающимъ старые методы органическаго синтеза, но только вмѣсто оцупью подобранной температуры берутъ столь же случайно подобранное напряженіе тока; вмѣсто чаще всего произвольно выбранной массы реагента берутъ произвольно выбранную силу тока, дѣйствующаго на опредѣленное количество исходнаго вещества, и т. д. Однако, нѣтъ сомнѣнія, что будущимъ изслѣдователямъ предстоить установить, то, что является наиболѣе цѣннымъ въ дѣлѣ изученія сущности всякаго синтеза, величину потенциала каждаго заряда на каждомъ іонѣ, входящемъ въ составъ какъ частицы исходнаго вещества, такъ и частицы желательнаго продукта, а это послѣднее дастъ намъ возможность на процессъ всякаго органическаго синтеза смотрѣть одновременно и болѣе просто, и ясно, и болѣе сознательно.