

КОЕ-ЧТО
О БЕНЗИНѢ, ТОЛУЭНѢ

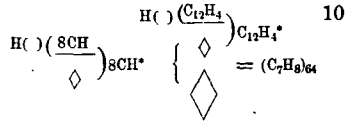
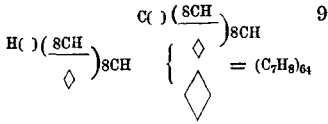
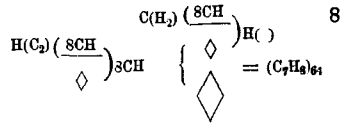
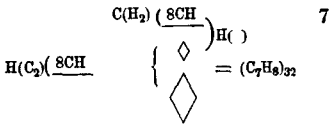
И
АНТРАЦЕНѢ.

М. Н. ТЕПЛОВА.

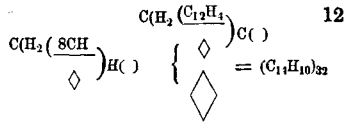
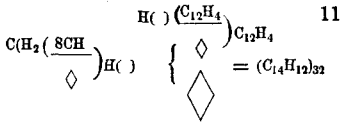


С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
ТИПОГРАФІЯ ИМПЕРАТОРСКОЙ АКАДЕМІИ НАУКЪ.
ВАС. ОСТР., 9-я линія, № 12.
1893.

Дозволено цензурою. С.-Петербургъ, 15 Октября 1893 года.



Беремъ, на удачу, одно изъ этихъ строеній и пробуемъ перестроить, или видоизмѣнить его такъ, чтобы получилась пропорція $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ и найдемъ, что сдѣлать это нельзя. Беремъ другое, третье строеніе, — такая же неудача. Беремъ послѣднее строеніе и тотчасъ усматриваемъ, что стоитъ только отбросить граньки $\text{H}(\)$ и тотчасъ получатся пропорціи:



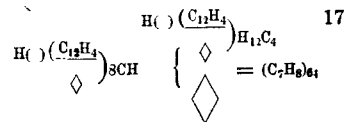
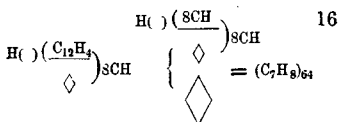
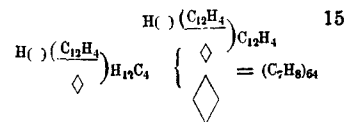
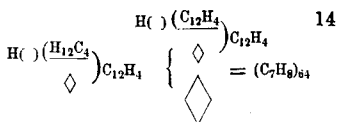
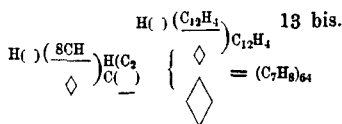
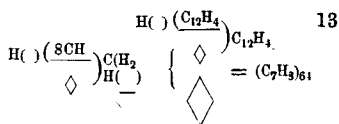
Кто же отброситъ эти $\text{H}(\)$, какимъ орудіемъ будетъ это сдѣлано и по какимъ побужденіямъ? Отбросить колебанія эфирной среды, наполняющей трубку; орудіемъ послужатъ стоящія подъ $\text{H}(\)$ зехценеды 8CH^* и $\text{C}_{12}\text{H}_4^*$ (см. строеніе № 10), а вызывающей причиной будетъ высокая температура раскаленной трубки. Все это вытекаетъ изъ основныхъ положеній узловой теоріи, по которой возвышеніе температуры сообщаетъ колебаніямъ эфирной среды способность дѣлать то, что названо подъемомъ графика.

Переходъ чрезъ трубку длится не долго и потому требованіе высокой температуры удовлетворяется на скоро и ограничивается расширеніемъ однихъ зехценедъ 8CH^* и $\text{C}_{12}\text{H}_4^*$. Расширяясь вверхъ и внизъ, эти зехценеды раздѣляются на три слоя. Зехценеда 8CH на: $\frac{\text{C}(\text{H}_2)}{\text{C}(\text{H}_2)}$, а зехценеда C_{12}H_4 на: $\frac{\text{C}(\)}{\text{C}(\text{H}_2)}$. Это-то расширеніе вверхъ и внизъ и выталкиваетъ, какъ выше, такъ и ниже стоящія граньки $\text{H}(\)$. Что это расширеніе дѣйствительно поднимаетъ графикъ, но только не общій, всего строенія, до чего по краткости времени дѣло не доходить, а только графики составныхъ частей этого строенія, видно изъ нижеслѣдующаго. До преобразования граней, вокругъ ихъ средняго узла находилось вещества столько, сколько его, какъ видно изъ № 10, имѣется въ $4[8\text{CH}^*]$, а выше и ниже этого узла столько, сколько его имѣется въ $2[\text{H}(\)(\frac{8\text{CH}}{\diamond})]$. Послѣ преобразования (см. № 12) вокругъ средняго узла осталось только $4[\text{H}(\)] = 16\text{H}$, а выше и ниже этого узла количество вещества возросло до $2[\text{C}(\text{H}_2)(\frac{8\text{CH}}{\diamond})]$. Такъ, какъ все то, что находится выше и ниже узловъ, сопрячисляется къ стержню, то описанное преобра-

зование, уменьшившее вѣсь граней въ среднемъ узлѣ и увеличившее вѣсь стержня, дѣлаетъ то, что названо подъемомъ графика. Подобнымъ же образомъ не трудно удостовѣриться, что преобразование второго компонента: $\text{H}(\text{C}_{12}\text{H}_4)_{\text{C}_{12}\text{H}_4}$ въ $\text{C}(\text{H}_2)(\text{C}_{12}\text{H}_4)_{\text{C}(\text{C})}$ (см. № 10 и № 12) также сопровождается подъемомъ графика.

Изъ этого слѣдуетъ, что перестроеніе Толуэна, при проходѣ его паровъ чрезъ раскаленную трубку, въ пропорціи $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ и $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ не только вполне отчетливо объясняется, но и прямо вытекаетъ изъ основныхъ положеній узловой теоріи.

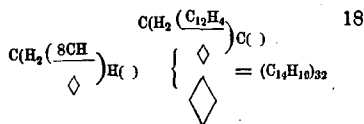
Изъ архива видно, что пропорцію 7 : 8 имѣютъ еще довольно много другихъ строеній, но всѣ онѣ представляютъ собой только разновидности выше перечисленныхъ, такъ сказать, основныхъ строеній. Вотъ нѣсколько разновидностей того строенія, которое оказалось способнымъ переходить въ пропорціи $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ и $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$.



Всѣмъ этимъ разновидностямъ пропорціи 7 : 8 соответствуютъ разновидности пропорцій $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ и $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$.

Чтобы объяснить на чемъ основано образование этихъ разновидностей, представимъ себѣ двѣ зехпенеды 8CH , стояція другъ возлѣ друга. Если изъ первой перейдемъ во вторую нѣкоторое число H , а изъ второй въ первую соответствующее число C , то вмѣсто $8\text{CH} + 8\text{CH} = \text{C}_{16}\text{H}_{16}$ получится $\text{C}_{12}\text{H}_4 + \text{H}_{12}\text{C}_4 = \text{C}_{16}\text{H}_{16}$. Въ подобномъ обмѣнѣ можетъ участвовать и большее число зехпенедъ, такъ напримѣръ изъ $2[8\text{CH}] + \text{C}_{12}\text{H}_4$ можетъ образоваться $2[\text{C}_{12}\text{H}_4] + \text{H}_{12}\text{C}_4$. Подобный обмѣнъ мѣстъ, занимаемыхъ элементами C и H , и служитъ основой показанныхъ разновидностей. Вопросъ о томъ, какимъ образомъ описанныя перемѣщенія между C и H происходятъ, касаться не будемъ, такъ какъ изомеры не преобразовываются изъ одного въ другой, а прямо образуются. О вліяніи этихъ различій на свойства и ходъ нѣкоторыхъ реакцій далѣе будетъ кое-что

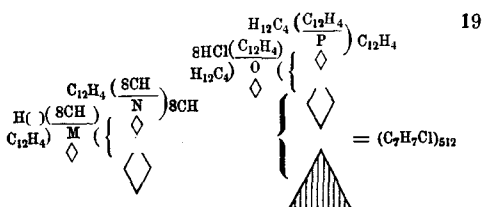
сказано, а покажемъ будемъ смотрѣть на тѣло $C_{14}H_{10}$, какъ на разновидность:



Обозначимъ её схемой A_{14}^B и постараемся запомнить.

§ 2. Антраценъ получается также дѣйствиёмъ горячей воды на хлористый бензиль, C_7H_7Cl . Разложение происходитъ по уравненію: $4C_7H_7Cl = 4HCl + C_{14}H_{14} + C_{14}H_{10}$.

Для пропорціи хлористаго бензила находимъ въ архивѣ слѣдующее строеніе:



Обозначимъ компоненты, это строеніе образующіе, буквами: М, N, О, Р, слѣдовательно все строеніе схемой $m_{N(\begin{smallmatrix} O^P \\ N \\ O^P \end{smallmatrix})}$. Разсматривая это строеніе, находимъ, въ составѣ восьми компонентовъ О, 64 зехценеды $8HCl$, слѣдовательно ровно одно HCl на формулу C_7H_7Cl , а потому простой отбросъ этихъ зехценедъ преобразовываетъ пропорцію хлористаго бензила въ пропорцію C_7H_6 . Кто же отброситъ и зачѣмъ отброситъ? Отброситъ эфирная среда, которая подъ вліяніемъ горячей воды воспринимаетъ колебанія поднимающія графикъ, т. е. колебанія разрѣжающія вещество на окраинахъ и сгущающія его вдоль оси узлового строенія. Находясь въ О, слѣдовательно на окраинахъ зехценеды O^P , эти HCl дѣлаютъ окраины очень грузными въ сравненіи со стержнемъ Р. Вотъ и причина удаленія этихъ HCl посредствомъ расширенія зехценедъ подъ ними стоящихъ. Послѣ отдѣленія HCl , компонентъ О на столько облегчится, что остатокъ О' сдѣлается легче нижестоящаго компонента N.

Потребность, вызываемая тою же горячею водою, поднять такъ же графикъ общій всему строенію, т. е. потребность приблизить къ оси строенія по возможности большее количество вещества, погонять это тяжелое N вправо и поставить его на мѣсто О, а находящійся тамъ остатокъ О' подвинется влѣво и станетъ на мѣсто N. Такое передвиженіе компонентовъ узлового строенія было въ предъидущихъ статьяхъ объяснено и названо передвиженіемъ по уклону. Послѣ этого передвиженія получается

строение, соответствующее схемѣ $m_{O'}^{O'} \left(\frac{N_P^P}{N_P^P} \right)$. Раздробленіе онаго на составляющіе его члены даетъ:

$$m_{O'}^{O'} = \begin{matrix} H(C_2) \\ \diamond \end{matrix} \left(\frac{SCH}{\diamond} \right)_{C_{12}H_4} \left\{ \begin{matrix} H(C_2) \\ \diamond \end{matrix} \left(\frac{C_{12}H_4}{\diamond} \right)_{H(C)} \right\} = (C_{14}H_{10})_{32} \quad 20$$

$$N_P^P = \begin{matrix} H_{12}C_4 \\ \diamond \end{matrix} \left(\frac{SCH}{\diamond} \right)_{SCH^*} \left\{ \begin{matrix} H_{12}C_4 \\ \diamond \end{matrix} \left(\frac{C_{12}H_4}{\diamond} \right)_{C_{12}H_4^*} \right\} = (C_{14}H_{10})_{64} \quad 21$$

Такимъ образомъ предложенное строение хлористаго бензила вполне отчетливо и точно объясняетъ разложеніе этого тѣла по уравненію $4C_7H_7Cl = 4HCl + C_{14}H_{14} + C_{14}H_{10}$. Но вотъ что при этомъ оказывается: полученное строение антрацена представляется не тѣмъ, какое получилось при разрушеніи толуэна! Но это представляется только на первый взглядъ, такъ какъ скоро мы догадываемся, что стоитъ только захеннадь SCH^* и $C_{12}H_4^*$ расширяться и вытолкнуть выше и ниже стоящія $C_{12}H_4$ и $H_{12}C_4$, подобно тому, какъ онѣ выбросили $H(\)$ изъ строенія толуэна, и мы тотчасъ получимъ уже знакомое намъ строение:

$$C_{(H_2)} \left(\frac{SCH}{\diamond} \right)_{H(C)} \left\{ \begin{matrix} C_{(H_2)} \\ \diamond \end{matrix} \left(\frac{C_{12}H_4}{\diamond} \right)_{C(\)} \right\} = (C_{14}H_{10})_{32} \quad 22$$

Такъ какъ выдѣленіе нѣкоторыхъ частей изъ строенія № 21 не измѣнило пропорціи $C_{14}H_{10}$, то изъ этого слѣдуетъ, что отброшенные члены $C_{12}H_4$ и $H_{12}C_4$ сгруппированные въ одно цѣльное узловое строение также будутъ имѣть пропорцію $C_{14}H_{10}$, и дѣйствительно:

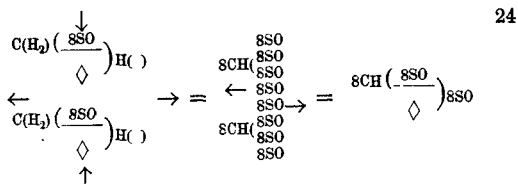
$$8[C_{12}H_4] \left\{ \begin{matrix} 8[H_{12}C_4] \\ 8[H_{12}C_4] \end{matrix} \right\} = \begin{matrix} C_{(H_2)} \\ \diamond \end{matrix} \left(\frac{C_{12}H_4}{\diamond} \right)_{C(\)} \left\{ \begin{matrix} C_{(H_2)} \\ \diamond \end{matrix} \left(\frac{H_{12}C_4}{\diamond} \right)_{H(C)} \right\} = (C_{14}H_{10})_{32} \quad 23$$

Обозначимъ это строение схемой c_D^D .

Такъ какъ составныя части обоихъ строеній: A_B^B и c_D^D , т. е. А, В, С, D суть ахтенеды, схематически изображаемыя $m_{\frac{N}{N}}^{\frac{N}{N}}$, а ахтенеды обладаютъ нѣкоторыми характерными особенностями, то прежде, чѣмъ приступить къ изученію цѣльныхъ строеній: A_B^B и c_D^D , займемся изученіемъ ахтенедъ.

§ 3. Положимъ, что нѣкоторая молекула М находится въ электроотрицательной эфирной средѣ, слѣдовательно въ средѣ обладающей способностью сгущать вещество на окраинахъ молекулы и разрѣжать это

вещество въ срединѣ оной. Воздѣйствіе подобной среды можетъ быть обозначено такимъ образомъ: $\leftarrow \overset{\downarrow}{\underset{\uparrow}{M}} \rightarrow$, и можетъ завершиться такимъ переустройствомъ молекулы M, что она приметъ видъ лепешки. Положимъ теперь, что M изображаетъ собою ахтенаду: $C_{(H_2)} \left(\begin{smallmatrix} SSO \\ \diamond \end{smallmatrix} \right)_{H()}^*$, и что въ электроотрицательную эфирную среду внесены два такіа M и поставлены одно надъ другимъ. Произойдетъ нижепоказанное преобразование



т. е. обѣ ахтенады срутутся въ одно цѣлое, названное зехценадой. Двѣ совершенно разнородныя ахтенады, напр.: $SCHO \begin{smallmatrix} SSO \\ SSO \end{smallmatrix}$ и $SCO \begin{smallmatrix} SMS \\ SMS \end{smallmatrix}$, срутить въ одну зехценаду не могутъ, но если различіе не столь велико и ограничивается только различіемъ въ составѣ стержня, какъ напр.: $SCHO \begin{smallmatrix} SSO \\ SSO \end{smallmatrix}$ и $SCHO \begin{smallmatrix} SMS \\ SMS \end{smallmatrix}$, то сращеніе и образованіе зехценады: $SCHO \left(\begin{smallmatrix} SSO \\ \diamond \end{smallmatrix} \right)_{SMS}$ возможно и, при большомъ числѣ подобныхъ ахтенадъ, другъ надъ другомъ поставленныхъ, достигается легко.

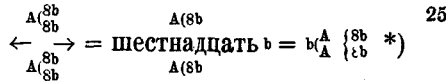
Перенесеніе готовой уже зехценады въ электроположительную среду, воздѣйствіе которой можетъ быть обозначено такимъ образомъ: $\overset{\uparrow}{\underset{\downarrow}{M}} \leftarrow$, можетъ имѣть своимъ послѣдствіемъ раздробленіе зехценады на двѣ составляющія её ахтенады.

При большомъ числѣ ахтенадъ, внесенныхъ въ электроотрицательную среду, онѣ сначала срутутся по двѣ, въ зехценады, которыя и обозначимъ чрезъ 2M, а затѣмъ расположатся азимутно и образуютъ кольцеобразныя группировки $2M() = 8M$. Когда интенсивность электроотрицательной среды, образовавшей эти кольцеобразныя группировки, ослабнетъ, появится потребность нагрузить и середины оныхъ. Если въ качествѣ нагрузки пойдетъ въ дѣло нѣкоторый дополнительный матеріалъ R, по близости находящійся, то получатся узловыя постройки $2M \begin{smallmatrix} R \\ R \end{smallmatrix}$. При отсутствіи этихъ R, въ центрѣ кольцеобразной группировки передвинется часть вещества изъ окраинъ, что и приведетъ къ постройкѣ $m \begin{smallmatrix} 2M \\ 2M \end{smallmatrix} = 8m$.

Примѣнимъ вышесказанныя соображенія къ сращенію въ одно цѣлое

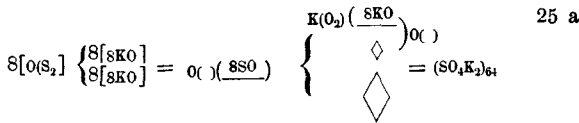
*) Въ это строеніе внесены буквы S и O только для большей наглядности.

и некоторого числа гексадных строений A_B^B , поставленных одно над другим. Так как В, в качестве ахтенеды, делится на 8, то A_B^B может быть изображено через A_{8b}^{8b} . В электроотрицательной среде из двух таких строений, поставленных одно над другим, образуется

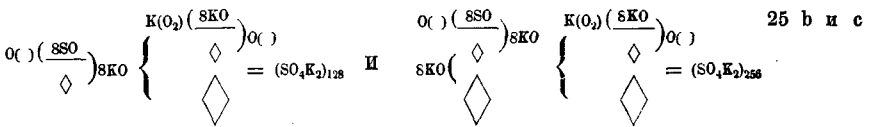


Если бы ахтенеды В были не однородны и состояли из $4b + 4b'$, то получились бы постройку $b_A^A \begin{array}{c} \{8b \\ \{8b' \end{array}$, или $b_A^A \begin{array}{c} \{8b \\ \{8b' \end{array}$. При меньшей интенсив-

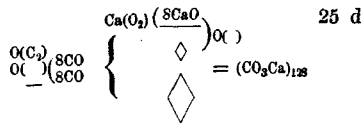
*) Механизм этого сращения был уже неоднократно описан в предыдущих статьях. Следует его хорошо себя усвоить, ибо он часто встречается. Так напр., основное строение калийного сульфата, $O(S_2)(SKO) = (SO_4K_2)_8$, образовав сначала восьми-кратный пополимер:



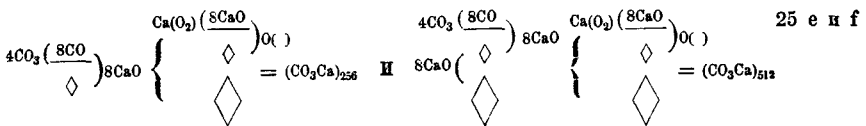
при дальнейшей полимеризации образует:



Точно также четыре основных строения $O(\) \begin{array}{c} (SCO) \\ \diamond \\ \diamond \end{array} SCaO = (CO_3Ca)_{32}$, расположившись азимутно и выдвинув $8CaO$ в стержень, образуют строение



которое при дальнейшей полимеризации дает:



Из этого видно, что всякое строение, так или иначе приобретшее ахтенадный стержень, может полимеризоваться по этому способу, который назовем полимеризацией с неизменяемым стержнем, так как при оной стержень сохраняет свою первоначальную величину.

ности электроотрицательной среды, из $\frac{A^B}{A^B}$ образуется $2A_{2B}^{2B}$, а из четырех A_{2B}^B , другъ надъ другомъ поставленныхъ, можетъ образоваться $\frac{A_{2B}^{2B}}{A_{2B}^B}$ 26

При азимутной полимеризаци, изъ восьми A_{2B}^B , или четырехъ $2A_{2B}^{2B}$, сначала образуется кольцеобразная группировка $2A_{2B}^{2B} \{ \}$. Чтобы завершить эту группировку, нужно образовать стержень, сдѣлавъ выдѣлъ, или изъ $2A$, или изъ $2B$. Въ первомъ случаѣ образуется: $A_{2B}^{2B} \{ \begin{smallmatrix} 8A \\ 8A \end{smallmatrix} \}$, во второмъ случаѣ образуется: $2A_{2B}^B \{ \begin{smallmatrix} 4B \\ 4B \end{smallmatrix} \}$. При большой величинѣ A и B иногда бываетъ достаточно, для образованія стержня, только нѣкоторой части оныхъ.

Изъ четырехъ $2A_{2B}^{2B}$, другъ надъ другомъ поставленныхъ, а также изъ $2A_{2B}^{2B} \{ \}$ можетъ также образоваться $2A() \{ \begin{smallmatrix} 2B \\ 2B \end{smallmatrix} \}$. Если для завершения имѣемыхъ здѣсь кольцеобразныхъ группировокъ $2A()$ пойдутъ въ дѣло гексады A_{2B}^B , то получимъ:

$$\frac{A_{2B}^B}{A_{2B}^B} \left\{ \begin{smallmatrix} B_{2B}^{2B} \\ B_{2B}^{2B} \end{smallmatrix} \right. = 16[A_{2B}^B] \quad 27$$

Совершенно такія же полимерныя постройки могутъ образоваться и изъ изомера, обозначеннаго схемой c_{2D}^D .

При одновременномъ нахожденіи въ электроотрицательной эфирной средѣ обоихъ антраценовыхъ строеній, т. е. A_{2B}^B и c_{2D}^D , можетъ образоваться:

$$2A_{2D}^D \left\{ \begin{smallmatrix} B_{2B}^{2B} \\ B_{2B}^{2B} \end{smallmatrix} \right. \text{ или } 2C_{2B}^B \left\{ \begin{smallmatrix} D_{2D}^{2D} \\ D_{2D}^{2D} \end{smallmatrix} \right. = 8 \left[\begin{smallmatrix} B \\ A(B) \end{smallmatrix} \right] + 8 \left[c_{2D}^D \right] \quad 28$$

Просимъ читателя хорошо запомнить механизмъ образованія этихъ полимеровъ. Обращаемъ также его вниманіе на то, что полимеры, помѣченные номерами 25, 27 и 28, имѣютъ наружный видъ табличныхъ строеній, такъ какъ въ оныхъ высота граней равна общей высотѣ стержня.

§ 4. Поставимъ теперь вмѣсто A и B то, что ими изображается, и сдѣлаемъ при этомъ нѣкоторыя упрощенія въ типографскомъ наборѣ, вводя нижеслѣдующія знакоположенія:

Вмѣсто подробнаго набора зехценадъ $\frac{SCH(SCH)}{\diamond}$ SCH, будемъ иногда набирать сокращено $\cdot \left(\frac{SCH}{\diamond} \right) \cdot$.

Вмѣсто подробнаго набора ахтенады $\frac{c_{(B)}(SCH)}{\diamond} \Pi()$ будемъ набирать $\gamma \left(\frac{SCH}{\diamond} \right) \cdot$; вмѣсто $\frac{c_{(O)}(SCH)}{\diamond} \alpha()$ будемъ набирать $\gamma \left(\frac{SCH}{\diamond} \right) \text{SCO}$, слѣдовательно знакъ γ будетъ обозначать то, что выдѣляется изъ ниже стоящей зехценеды, или замѣняющей её точки, и потому, при расчисленіи процентнаго состава, знакъ γ въ расчетъ не принимается.

$$A_{\text{B}}^{\text{B}} = C_{\text{H}_2} \left(\frac{\text{SCH}}{\diamond} \right)_{\text{H}(\cdot)} \left\{ \begin{array}{c} C_{\text{H}_2} (C_{12}\text{H}_4) \\ \diamond \\ \diamond \end{array} \right\}_{\text{C}(\cdot)} \quad \text{ИЛИ СОКРАЩЕННО} \quad \gamma \left(\frac{\text{SCH}}{\diamond} \right) \cdot \left\{ \begin{array}{c} \gamma (C_{12}\text{H}_4) \\ \diamond \\ \diamond \end{array} \right\} = (C_{14}\text{H}_{10})_{32} \quad 29$$

Въ этомъ строеніи точка, поставленная въ граняхъ, имѣетъ значеніе SCH, а въ стержнѣ — $C_{12}\text{H}_4$.

$$b_{\text{A}}^{\text{A}} \left\{ \begin{array}{l} \text{sb} \\ \text{sb} \end{array} \right. = C_{12}\text{H}_4 \left(\frac{C_{\text{H}_2} (\text{SCH})}{\diamond} \right)_{\text{H}(\cdot)} \left\{ \begin{array}{c} C_{\text{H}_2} (C_{12}\text{H}_4) \\ \diamond \\ \diamond \end{array} \right\}_{\text{C}(\cdot)} \quad \text{ИЛИ} \quad C_{12}\text{H}_4 \left(\frac{\gamma (\text{SCH})}{\diamond} \right) \cdot \left\{ \begin{array}{c} \gamma (C_{12}\text{H}_4) \\ \diamond \\ \diamond \end{array} \right\} = (C_{14}\text{H}_{10})_{64} \quad 30$$

$$2A_{(2\text{B})}^{2\text{B}} = \text{SCH} \left(\frac{\text{SCH}}{\diamond} \right)_{\text{SCH}} \left\{ \begin{array}{c} C_{12}\text{H}_4 (C_{12}\text{H}_4) \\ \diamond \\ \diamond \end{array} \right\}_{C_{12}\text{H}_4} \quad \text{ИЛИ} \quad \left(\frac{\text{SCH}}{\diamond} \right) \cdot \left\{ \begin{array}{c} (C_{12}\text{H}_4) \\ \diamond \\ \diamond \end{array} \right\} = (C_{14}\text{H}_{10})_{64} \quad 31$$

$$2A_{\text{A}}^{2\text{B}} \left\{ \begin{array}{l} \text{2B} \\ \text{2B} \end{array} \right. = \text{SCH} \left(\frac{\text{SCH}}{\diamond} \right)_{\text{SCH}} \left\{ \begin{array}{c} C_{12}\text{H}_4 (C_{12}\text{H}_4) \\ \diamond \\ \diamond \\ \text{Hatched Triangle} \end{array} \right\}_{C_{12}\text{H}_4} \quad \text{ИЛИ} \quad \left(\frac{\text{SCH}}{\diamond} \right) \cdot \left\{ \begin{array}{c} (C_{12}\text{H}_4) \\ \diamond \\ \diamond \\ \text{Hatched Triangle} \end{array} \right\} = (C_{14}\text{H}_{10})_{128} \quad 32$$

$$2A_{\text{B}}^{\text{B}} \left\{ \begin{array}{l} \text{4B} \\ \text{4B} \end{array} \right. = 2A_{\text{B}}^{\text{B}} \left\{ \begin{array}{l} \text{SB} \\ \pi \\ \pi \\ \pi \end{array} \right. = \left(\frac{\text{SCH}}{\diamond} \right) \cdot \left\{ \begin{array}{c} \gamma (C_{12}\text{H}_4) \\ \diamond \\ \diamond \\ \diamond \end{array} \right\} \cdot \left\{ \begin{array}{c} (C_{12}\text{H}_4) \\ \diamond \\ \diamond \\ \pi \\ \pi \\ \pi \end{array} \right\} = (C_{14}\text{H}_{10})_{256} \quad 33$$

$$8A_{\text{B}}^{\text{B}} \left\{ \begin{array}{l} \text{8B} \\ \text{8B} \end{array} \right. = A_{\text{A}}^{2\text{A}} \left\{ \begin{array}{l} \text{B} \\ \text{2B} \\ \text{3B} \\ \text{2B} \end{array} \right. = \left(\frac{\text{SCH}}{\diamond} \right) \cdot \left\{ \begin{array}{c} (C_{12}\text{H}_4) \\ \diamond \\ \diamond \\ \diamond \end{array} \right\} \cdot \left\{ \begin{array}{c} (C_{12}\text{H}_4) \\ \diamond \\ \diamond \\ \diamond \\ \text{Hatched Triangle} \end{array} \right\} = (C_{14}\text{H}_{10})_{256} \quad 34$$

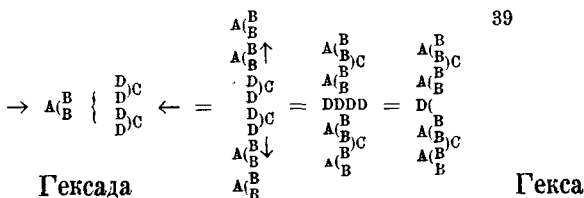
Если въ этомъ строеніи сдѣлать передвиженіе по уклону, то получимъ строеніе, соответствующее схемѣ $A_{\text{B}}^{\text{B}} \left\{ \begin{array}{l} \text{2A} \\ \text{2B} \end{array} \right.$.

зации, посредствомъ выдѣла зехценадъ въ полномъ ихъ составѣ, выяснился сравнительно недавно и потому вѣроятно, что соответствующую коррекцію можно будетъ сдѣлать и въ нѣкоторыхъ другихъ строенияхъ прежде предложенныхъ.

§ 5. Полимерное строение № 34 образовано по схемѣ $A_{2A}^{2A} \left\{ \begin{matrix} B_{2B}^{2B} \\ B_{2B}^{2B} \end{matrix} \right.$, слѣдовательно оно есть гексада изъ гексадъ: A_{2A}^{2A} и B_{2B}^{2B} . По этому поводу войдемъ въ нѣкоторыя теоретическія соображенія.

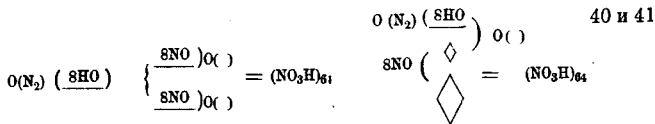
По основной гипотезѣ узловой теоріи, образованіе химическихъ построекъ производится колебаніями эфирной среды. Такъ какъ эти колебанія, при обыкновенныхъ обстоятельствахъ, распространяются одинаково по всѣмъ направленіямъ, то и создаемыя ими постройки должны бы имѣть приблизительно округлую форму, т. е. одинаковое распространеніе въ вышину, ширину и длину. Но это не всегда осуществимо, во-первыхъ потому, что матеріалъ, изъ котораго эти постройки образуются, т. е. элементы, вслѣдствіе разной величины и разной электричности, не имѣютъ сами по себѣ ни округлой формы, ни равномернаго распредѣленія вещества, что нарушаетъ равномерность колебаній окружающей среды, уменьшая живую силу по одному, или по другому изъ направлений. Кромѣ того, уже самое узловое построеніе гексады нарушаетъ округлость. Гексада A_{2B}^B , построенная даже изъ идеально круглыхъ компонентовъ А и В, уже не имѣетъ округлой формы, такъ какъ высота этой постройки выходитъ менѣе размѣровъ въ ширину и длину. Вторичная гексада, т. е. гексада изъ гексадъ $A_{2B}^B \left\{ \begin{matrix} C_{2D}^D \\ C_{2D}^D \end{matrix} \right.$, еще дальше отступить отъ округлой формы. Еще большее несоотвѣтствіе, между очертаніемъ полученной химической постройки и нормально дѣйствующими колебаніями окружающей среды, оказалось бы, если бы компоненты, образующіе эту вторичную гексаду, т. е. А, В, С, D были въ свою очередь гексадами: $p(q_2)$, $r(s_2)$, $t(u_2)$ и т. д. Конечно, такія постройки могутъ образоваться только тогда, когда эфирная среда, ихъ образующая, находится сама въ ненормальномъ электровозбужденномъ состояніи. Разъ эта ненормальность прекратилась, появляется несоотвѣтствіе между распредѣленіемъ вещества въ постройки и колебаніями окружающей среды. Когда это несоотвѣтствіе возрастетъ до нѣкоторой величины, начнется перестроеніе.

Перестроеніе сильно развитой въ азимутномъ направленіи вторичной гексады $A_{2B}^B \left\{ \begin{matrix} C_{2D}^D \\ C_{2D}^D \end{matrix} \right.$ мы можемъ себѣ представить такимъ образомъ:



Конечно, перестроение гексады, такимъ или другимъ способомъ, въ новое строение, названное гексой, можетъ легко осуществиться только въ жидкомъ или растворенномъ состоянii и при послѣдовательной, не рѣзко наступившей перемѣнѣ обстоятельствъ. Въ противномъ случаѣ болѣе вѣроятно раздробленiе на составныя части и, въ крайнемъ случаѣ, даже взрывъ.

Для поясненiя перестроимъ NO_3H изъ гексады въ гексу



Изъ этого видно, что гексы имѣютъ совершенно тотъ же процентный составъ, что и гексады, но отличаются наружнымъ видомъ: въ гексадѣ недоразвита высота, а въ гексѣ, напротивъ, высота преобладаетъ.

Такъ какъ по основной гипотезѣ узловыя теорiи, колебанiя эфирной среды не только пронизываютъ химическiя постройки, но и омываютъ ихъ, т. е. распространяются въ между частичныхъ пространствахъ, то изъ этого слѣдуетъ, что чѣмъ большее сопротивленiе представляютъ частицы колебанiямъ пронизывающимъ, тѣмъ интенсивнѣе происходятъ колебанiя омывающiя. Такъ какъ омывающiя колебанiя способствуютъ разъединенiю частицъ другъ отъ друга, то изъ этого слѣдуетъ, что удобоподвижность, присущая частицамъ летучихъ, жидкихъ, маслянистыхъ, порошкообразныхъ и тому подобныхъ тѣлъ, должна быть приписана возросшей интенсивности омывающихъ колебанiй, а слѣдовательно возросшей трудности прохода колебанiй чрезъ частицы.

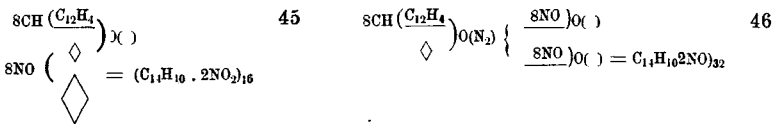
Такъ какъ въ гексѣ находится большее количество вещества вдоль оси строенiя и слѣдовательно представляется большее сопротивленiе пронизывающимъ колебанiямъ, чѣмъ въ соответствующей гексадѣ, то изъ этого слѣдуетъ, что гексовое строенiе наиболѣе приличествуетъ летучимъ, маслянистымъ, порошкообразнымъ и тому подобнымъ состоянiямъ. Изъ этого, впрочемъ, не слѣдуетъ, что всякая гекса представляетъ собою, напр., масло, а всякое масло имѣетъ гексовое строенiе.

Коснувшись вопроса о вѣроятномъ строенiи маслянистыхъ тѣлъ, не лишне показать, что то строенiе сѣрной кислоты, которое было дано въ статьѣ озаглавленной: Къ вопросу о растворахъ сѣрной кислоты (Ж. Ф. Х. О. Т. XX, вып. 8), есть именно такая гексада изъ гексадъ, которая легко воспринимаетъ гексовое расположенiе, какъ это видно изъ нижеслѣдующихъ строенiй, въ которыхъ компонентъ X имѣетъ пропорцiю SO_4H_2 , компонентъ Y — пропорцiю $\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, и компонентъ Z — пропорцiю $\text{SO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

всего открываемъ, что оно есть восьмикратный пополимеръ еще болѣе простаго строения, дающаго пропорцію антрацена: $8CH(C_{12}H_4 = C_{14}H_{10})_4$. Точно также то строение, которое мы обозначили схемой C_D^D , есть восьмикратный пополимеръ маленькой гексады $C_{12}H_4(H_{12}C_4 = C_{14}H_{10})_4$. Такъ какъ пропорцію $C_{14}H_{10}$ даютъ только двѣ маленькія гексады, то это ведетъ къ догадкѣ о существованіи только двухъ изомерныхъ антраценовъ, изъ коихъ, впрочемъ, каждый можетъ подраздѣляться на нѣсколько разновидностей.

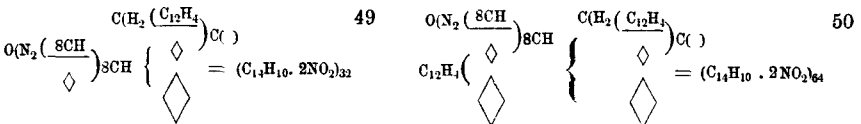
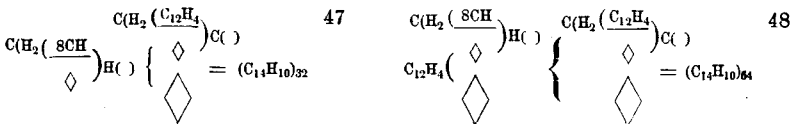
Если строения, обозначенныя схемами A_B^B и C_D^D , суть пополимеры другихъ маленькыхъ и болѣе простыхъ строеній, то зарождается вопросъ не эти ли наипростѣйшія маленькія строенія и суть настоящие антрацены. На этотъ вопросъ отвѣчаютъ нижеслѣдующія соображенія. Антраценъ получается обыкновенно въ табличкахъ, а строения $8CH(C_{12}H_4)$ и $C_{12}H_4(H_{12}C_4)$ табличнаго вида не имѣютъ, такъ какъ въ оныхъ высота стержня въ двое больше высоты граней. Только полимеры оныхъ, вышепоказанные подъ № 30 и № 35 и соотвѣтствующіе схемамъ: $4[A_{8b}^A]$ и $16[A_B^B]$, представляются въ образѣ таблицъ или листочковъ.

Антраценъ имѣетъ способность присоединять къ себѣ NO_2 въ такомъ количествѣ, что образуется тѣло $C_{14}H_{10} \cdot 2NO_2$, по виду *похожее на антраценъ*. Присоединить $2NO_2$ къ маленькимъ гексадамъ $8CH(C_{12}H_4)$ и $C_{12}H_4(H_{12}C_4)$ и при этомъ сохранить наружное очертаніе оныхъ, не представляется ни малѣйшей возможности. Наипростѣйшія узловыя строенія, получаемыя посредствомъ присоединенія $2NO_2$ къ этимъ маленькимъ гексадамъ, суть слѣдующія:



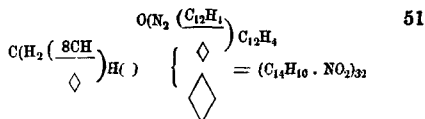
Ни одно изъ нихъ не имѣетъ ни малѣйшаго наружнаго сходства съ гексадой $8CH(C_{12}H_4)$.

Пробуемъ присоединить $2NO_2$ къ полимернымъ строеніямъ A_B^B и $4[A_{8b}^A]$ и находимъ, что это присоединеніе ни малѣйшимъ образомъ не измѣняетъ ихъ наружнаго вида, какъ это видно изъ сравненія № 49 съ № 47 и № 50 съ № 48.



Въ этихъ строенияхъ, присоединяемыя 2NO_2 приурочены къ гранямъ, такъ какъ только въ оныхъ и находится потребное для 2NO_2 помѣщеніе. Это обстоятельство и объясняетъ, почему реакція присоединенія 2NO_2 происходитъ только при охлажденіи: утяжелѣніе граней, производимое помѣщеніемъ въ оныхъ NO_2 , развиваетъ теплоту, для поглощенія которой и нужно охлажденіе.

Нагрѣваніе приготовленнаго уже тѣла $\text{C}_{14}\text{H}_{10} \cdot 2\text{NO}_2$ до расплавленія сопровождается выдѣленіемъ одного NO_2 и образованіемъ тѣла $\text{C}_{14}\text{H}_{10} \cdot \text{NO}_2$. И это преобразование узловая теорія прекрасно объясняетъ. Нагрѣваніе требуетъ подъема графика, слѣдовательно облегченія граней и утяжелѣнія стержня. Такое требованіе удовлетворяется: раздробленіемъ граней, выдѣленіемъ изъ оныхъ 2NO_2 и водвореніемъ одного NO_2 въ стержнѣ, въ которомъ имѣется ровно столько свободныхъ узловъ, сколько нужно для помѣщенія только одного NO_2 .

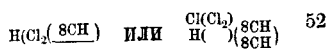


Антраценъ присоединяетъ къ себѣ галоиды и водородъ, а также даетъ галоидныя производныя и въ такихъ точно опредѣленныхъ пропорціяхъ, какихъ при посредствѣ маленькихъ строеній $8\text{CH}(:\text{C}_{12}\text{H}_4$ и $\text{C}_{12}\text{H}_4(:\text{H}_{12}\text{C}_4$ никоимъ образомъ получить нельзя; при посредствѣ же A_{B}^{B} и полимеровъ изъ онаго, всѣ эти пропорціи получаются въ совершенной точности, какъ это будетъ далѣе показано.

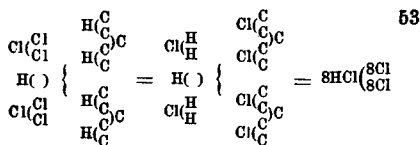
Вышеизложенное приводитъ къ неопровержимому заключенію, что тѣла, извѣстныя подъ названіемъ: антрацена, фенантрена и пр., суть не маленькія гексады $8\text{CH}(:\text{C}_{12}\text{H}_4 = (\text{C}_{14}\text{H}_{10})_4$ и $\text{C}_{12}\text{H}_4(:\text{H}_{12}\text{C}_4 = (\text{C}_{14}\text{H}_{10})_4$, а ихъ полимеры, способъ образованія которыхъ былъ уже показанъ.

§ 7. Прежде чѣмъ приступить къ изученію родственныхъ антрацену тѣлъ, необходимо ознакомить читателя еще съ нѣкоторыми теоретическими соображеніями.

Положимъ, что въ составъ нѣ котораго узлового строенія входитъ компонентъ $H(\frac{8CH}{\diamond})$, состоящій изъ зехценадъ 8CH и кольцеобразныхъ полостей $H() = 4H$. Разслѣдуемъ сколько и какимъ образомъ можетъ онъ присоединить къ себѣ, на примѣръ, хлора. Такъ какъ къ полости $H()$ можно присоединить, не нарушая узловой связи, только такое число элементовъ, какое формируетъ или гексады, или зехценады, то присоединеніе хлора можетъ состояться только въ двухъ нижеслѣдующихъ, строго опредѣленныхъ, пропорціяхъ:



Написавъ вторую пропорцію болѣе подробно и въ то же время, для ясности, болѣе раздѣльно, произведемъ въ оной передвиженіе по уклону.



Изъ разсмотрѣнія этихъ передвиженій усматриваемъ, что хлоръ, наполнивъ сначала однѣ наружныя полости H (), можетъ затѣмъ, при обстоятельствахъ, требующихъ подъема графика, пробраться во внутренность строенія и превратить $\text{H}(\text{Cl}_{12}) \begin{array}{c} \text{SCH} \\ \text{C} \end{array}$ въ $\text{HCl} \begin{array}{c} \text{SCH} \\ \text{C} \end{array}$, которое оказывается уже составленнымъ изъ однихъ HCl и CCl. Что это прониканіе не есть одно только предположеніе, а на самомъ дѣлѣ происходитъ, доказываемся тѣмъ, что углеводороды, присоединившіе хлоръ, приобрѣтаютъ способность выдѣлять HCl.

Вбирая въ себя водородъ, строеніе C () : 8CH образуетъ сначала C(H₂) (: 8CH и далѣе C(H₁₂) (: 8CH. Въ предъидущихъ статьяхъ былъ подробно описанъ механизмъ перестроенія дымящей сѣрной кислоты H(O₂) (: 4SO₂ = (SO₄H₂)₈ въ строеніе кислоты обыкновенной O(S₂) (: 8HO = (SO₄H₂)₈. Совершенно такимъ же образомъ C(H₂) (: 8CH можетъ перестроиться въ H(C₂) (: C₁₂H₄. Что же касается до C(H₁₂) (: 8CH, то оно имѣетъ совершенно то же число C и H, что и строеніе $\text{H} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{SCH} \\ \text{C} \end{array}$, но можетъ ли, и какимъ образомъ это, повидимому простое преобразование осуществиться, было объяснено въ статьѣ о глюкозахъ.

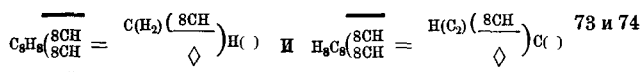
Послѣ сказаннаго напрашивается на разрѣшеніе вопросъ: могутъ ли полости C () наполняться углеродомъ, полости Cl () — хлоромъ и т. д.? Такъ какъ подобное наполненіе должно имѣть своимъ послѣдствіемъ значительное численное превосходство одного изъ элементовъ надъ другими, входящими въ составъ строенія, то разрѣшеніе этого вопроса слѣдуетъ искать въ изученіи такихъ тѣлъ, въ которыхъ одинъ изъ элементовъ завѣдомо преобладаетъ, какъ напр. въ MnCl, SnHg₈, FeP₈, S₂As₁₈, SAS₁₂, AlBo₁₂, K₂Hg₂₀, K₂Hg₂₄ и пр. Нѣкоторыя изъ этихъ соединеній получаютъ въ хорошо образованныхъ кристаллахъ и потому молекулы оныхъ должны быть правильно и однообразно построены. Посмотримъ же, можно ли образовать постройки перечисленныхъ пропорцій и въ то же время избѣжать необходимости наполненія полостей Cl () — хлоромъ, полостей Hg () — ртутью, или, говоря вообще, полостей A () — веществомъ A.

Обратимся за справкой въ архивъ узловыхъ строеній и просмотримъ строенія пропорцій: 1 : 7, 1 : 8, 1 : 9, 1 : 10, 1 : 11 и т. д. Оказывается, что получить строеніе этихъ пропорцій и въ то же время избѣжать образованія $\Lambda_{\Delta}^A = 6A$ и $\Lambda_{\Delta}^{A_6} = 16A$ не всегда можно. Начнемъ съ пропорціи 1 : 7. Для оной находимъ:

Изъ разсмотрѣнія этихъ строеній находимъ, что нельзя отвергать возможности наполненія полостей А() веществомъ А, такъ какъ иначе нельзя было бы и получить нѣкоторыхъ пропорцій, на самомъ дѣлѣ существующихъ; но какъ подобное наполненіе всегда сопровождается значительнымъ накопленіемъ, а слѣдовательно значительнымъ избыткомъ одного изъ элементовъ, то въ углеводородахъ, въ которыхъ отношеніе между числами С и Н не превосходитъ пропорціи 1:4, подобное наполненіе полостей Н() — водородомъ и полостей С() — углеродомъ должно считать не бывающимъ.

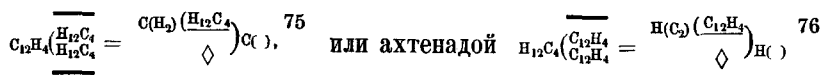
Это заключеніе, справедливость котораго дальше будетъ подтверждена, приводитъ къ чрезвычайно важному результату, такъ какъ даетъ возможность, до нѣкоторой степени, судить о внутреннемъ строеніи углеводорода, по количеству поглощаемого имъ водорода.

Для иллюстраціи этого вывода, положимъ, что мы имѣемъ зехценаду $\frac{8CH}{8CH} = (CH)_6$, которую для упрощенія набора обозначимъ $\frac{8CH}{8CH}$. Такъ какъ зехценады 8СН бываютъ въ двухъ разновидностяхъ, названныхъ переставами $\frac{C(H_2)}{H(C)} = C_6H_8$ и $\frac{H(C_2)}{H(C_2)} = H_8C_6$, то и написанная выше ахтенада, не измѣняя своего процентнаго состава, можетъ представиться въ двухъ разновидностяхъ:



Первая разновидность, поглощая водородъ до насыщенія, превращается въ $\frac{C(H_2)(\frac{8CH}{\diamond})_{H(C)}}{\diamond}$, слѣдовательно вбираетъ въ себя $96 - 16 = 80$ атомовъ водорода; а вторая разновидность, превращаясь въ $\frac{H(C_2)(\frac{8CH}{\diamond})_{C(H_2)}}{\diamond}$, можетъ присоединить къ себѣ только 48 атомовъ водорода.

Принимая въ соображеніе, что двѣ зехценады 8СН + 8СН заключаютъ въ себѣ ровно столько С и Н, сколько ихъ находится въ двухъ зехценадахъ $C_{12}H_4 + H_{12}C_4$, ахтенада $\frac{8CH}{8CH}$ можетъ быть замѣнена или ахтенадой



Первая изъ нихъ, превращаясь въ $\frac{C(H_2)(\frac{H_{12}C_4}{\diamond})_{C(H_2)}}{\diamond}$, вбираетъ въ себя 128Н, а вторая совершенно лишена способности присоединять къ себѣ водородъ.

Отсюда слѣдуетъ, что узловыя строенія углеводорода, при одной и той же величинѣ и въ то же время при одномъ и томъ же процентномъ составѣ, обладаютъ способностію впитывать различныя количества водорода, смотря по внутреннему расположенію составляющихъ ихъ С и Н. Вотъ,

слѣдовательно, гдѣ кроется причина того, почему одинъ изомеръ пропорціи $C_{14}H_{10}$, напр. такъ называемый антраценъ, имѣетъ способность присоединять къ себѣ одни количества водорода, а другой изомеръ той же пропорціи, напр. фенантренъ, совершенно другія количества.

§ 8. Приступая къ изученію антраценовъ, въ которыхъ часть водорода замѣнена галоидомъ, поставимъ на видъ читателю еще слѣдующія соображенія. Положимъ, что въ атмосферѣ, окружающей антраценъ, т. е. A_B^B , находятся частицы брома, или другого элемента, умѣющаго (обладающаго способностію) проникать въ это A_B^B , и становиться въ ономъ на мѣсто Н. Спрашивается, какое изъ Н будетъ вытѣснено: то ли, которое имѣется въ А, или то, которое имѣется въ В? Если привходящій элементъ, подобно бромъ, электроотрицателенъ, то онъ долженъ направиться туда, гдѣ его привходъ будетъ сопровождаться оживленіемъ электроотрицательности. Слѣдовательно бромъ и вообще всякій электроотрицательный элементъ направляется въ грани А, а элементы электроположительные въ стержень В, гдѣ ихъ привходъ будетъ обуславливать подъемъ графика и тѣмъ оживлять электроположительность.

Спрашивается, можно ли, и какимъ образомъ, заставить электроотрицательный элементъ пойти въ стержень В? Можно, — нужно только предварительно поставить гексаду A_B^B въ обстоятельства, требующія подъема графика, на примѣръ, возвысивъ, въ моментъ привхода электроотрицательнаго элемента, температуру. Другое средство заключается въ предварительномъ образованіи посредствующаго строенія $A(B)_2^D$, въ которомъ уже вся гексада $A(B)_2$ оказывается на окраинѣ и слѣдовательно, куда бы привходящій элементъ ни вошелъ, въ А, или В, онъ будетъ понижать строевой графикъ и слѣдовательно дѣлать то, что долженъ дѣлать. Третье средство заключается въ такомъ перевертываніи гексады, какое происходитъ при переходѣ въ висверсу: $v(A_C^A) = v(\frac{BA}{\tau, \lambda})$. Можно, наконецъ, сначала не въ мѣру нагрузить чѣмъ либо грани А, хоть тѣмъ же бромомъ, и тѣмъ вызвать потребность въ нѣкоторой дополнительной нагрузкѣ и стержня В. Перечисленные условія суть не гипотезы, а прямые выводы изъ основныхъ положеній узловой теоріи и тотчасъ же будутъ блистательнымъ образомъ оправданы. Просимъ читателя хорошо усвоить себѣ ихъ.

Уяснивъ вопросъ о томъ, куда стремится привходящій элементъ, поразмыслимъ, почему онъ становится на мѣсто Н, а не на мѣсто С, или О? А потому, что Н есть не только наилегчайшій, но и такой легкой элементъ, что выходъ его изъ строенія почти не вліяетъ на очертаніе графика и слѣдовательно не измѣняетъ тѣхъ обстоятельствъ, при которыхъ началось движеніе привходящаго элемента.

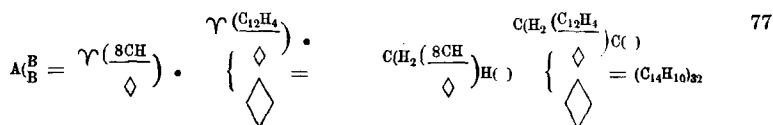
Коснувшись вопроса о замѣщеніи одного элемента другимъ, нельзя не высказать, что въ основахъ господствующей теоріи замѣщенія есть крупная несообразность. Понятно, что если нужно внести какой нибудь элементъ въ пространство, размежеванное на клѣтки и биткомъ набитое, то нельзя сдѣлать это иначе, какъ освободивъ одну изъ клѣтокъ, слѣдовательно сдѣ-

лавъ замѣщеніе. Когда же элементы, образующіе тѣло, пользуются такимъ широкимъ привольемъ, какое лежитъ въ основѣ структурныхъ взглядовъ и которое позволяетъ, хоть сотнѣ пришлыхъ элементовъ, стать на любое мѣсто, никого не тревожа и никому не мѣшая, зачѣмъ каждый привходъ долженъ сопровождаться выдвореніемъ и всегда только одного Н, какъ при маломъ, такъ и при большомъ привходѣ? Вотъ вопросъ, на который поклонникамъ теоріи замѣщенія мудрено дать хоть мало-мальски обоснованный отвѣтъ!

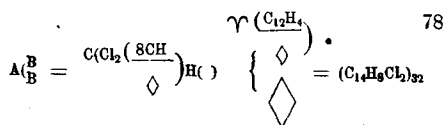
То же замѣчаніе можно сдѣлать и относительно такъ называемыхъ присоединеній. Понятно, что если привходящій элементъ засядетъ въ свободную кѣтку, то будетъ присоединеніе, а не замѣщеніе. Почему же происходитъ иногда замѣщеніе, а иногда присоединеніе въ господствующихъ структурахъ — этого ни видѣть, ни понять нельзя.

§ 9. Усвоивъ себѣ вышесказанное, приступимъ къ изученію тѣхъ галоидныхъ производныхъ антрацена, которыя перечислены въ словарѣ Вюрца и въ двухъ серіяхъ приложеній къ оному.

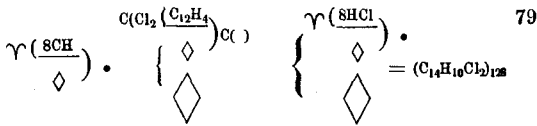
Внимательно осмотрѣвъ строеніе антрацена,



находимъ, что, направивъ галоидъ туда, куда онъ долженъ идти, т. е. въ грани, нельзя послать только единицу галоида (слѣдов. на все строеніе 32 атома), такъ какъ, при такомъ ограниченномъ количествѣ онаго, нарушится симметрія. Чтобы сохранить оную, нужно направить въ грани не менѣе 64 атомовъ галоида, а это приводитъ къ пропорціи

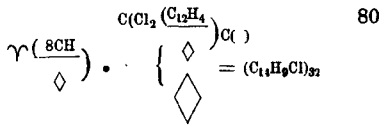


Чтобы ограничиться единицей замѣстителя, нужно направить его не въ грани, а въ стержень, слѣдовательно туда, куда электроотрицательный галоидъ самъ собою идти не способенъ. Это обстоятельство и объясняетъ почему однозамѣщенный антраценъ получается окольнымъ путѣмъ, чрезъ разрушеніе тѣла $C_{14}H_{10}Cl_2$. Отыскивая для этой пропорціи такое узловое строеніе, которое было бы способно выдѣлять одно HCl, находимъ:

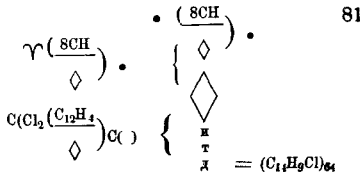


слѣдовательно находимъ то посредствующее строение, которое было обозначено схемой $\Lambda(B_2) \left\{ \begin{array}{c} D \\ \diamond \\ \diamond \end{array} \right\}$ и въ которомъ на мѣстахъ D стоитъ HCl, вырабатывающійся при замѣщеніи водорода хлоромъ.

Тѣло $C_{14}H_{10}Cl_2$ въ высшей степени не прочно, выдѣляетъ HCl даже при обыкновенной температурѣ и даетъ остатокъ



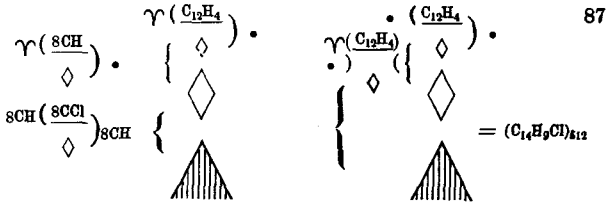
Воспринявъ, послѣ отдѣленія стержня, самостоятельное существованіе, это остаточное строение оказывается неправильно построеннымъ, такъ какъ имѣетъ грузный стержень, не соответствующій электроотрицательному галоиду. По этой причинѣ оно можетъ, при подходящихъ обстоятельствахъ, перевернуться и образовать висверсу $\begin{array}{c} 8A \\ \text{т. д.} \end{array}$, имѣющую игольчатую наружность,



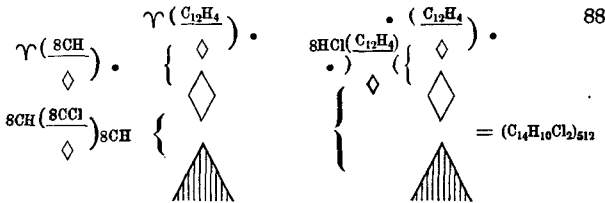
Здѣсь $\gamma\left(\frac{8CH}{\diamond}\right) \cdot \left\{ \begin{array}{c} \cdot \left(\frac{8CH}{\diamond}\right) \\ \diamond \\ \diamond \end{array} \right\}$ есть 8A, т. е. $8 \left[\gamma\left(\frac{8CH}{\diamond}\right) \cdot \right]$.

Такое же строение соответствуетъ тѣлу $C_{14}H_9Br$.

§ 10. Однозамѣщенные (галоидами) антрацены добываются разными способами и получаются не только въ иглахъ, но и въ другихъ кристаллическихъ формахъ. Обладаютъ они также, иногда, такими особенностями, которыя заставляютъ смотрѣть на нихъ, какъ на смѣси $C_{14}H_8Cl_2$ съ $C_{14}H_{10}$. Особенностей такого характера вышепоказанныя иглы не представляютъ. Такое различіе, какъ въ способахъ полученія, такъ и въ качествахъ однозамѣщенныхъ антраценовъ объясняется такимъ образомъ. Присутствіе галоида, въ атмосферѣ окружающей антраценъ, сообщаетъ эфирной средѣ электроотрицательное возбужденіе, которое, какъ это было уже объяснено,



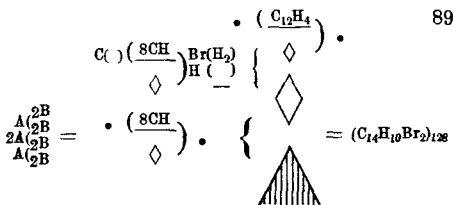
Это строение имѣеть табличный видъ, такъ какъ въ ономъ высота граней равна общей высотѣ стержня. Такъ какъ замѣщеніе водорода хлоромъ можетъ сопровождаться образованіемъ HCl, то атмосфера, окружающая эти таблицы въ моментъ образованія оныхъ, можетъ заключать въ себѣ эту кислоту въ свободномъ состояніи. Принимая во вниманіе, что въ этихъ таблицахъ вѣсъ граней уже значительно превосходитъ вѣсъ стержня и что эта грузность граней совпадаетъ съ большимъ удаленіемъ оныхъ отъ оси строенія, можно допустить предположеніе, что въ этихъ таблицахъ назрѣла уже потребность нагрузить и окраины стержня и тѣмъ привести его графикъ въ должное соотношеніе съ графикомъ общимъ всему строенію. Если въ качествѣ нагрузки пойдетъ въ дѣло окружающій таблицы HCl, то получимъ



Въ стержнѣ оказалось ровно столько свободныхъ узловъ, сколько нужно для размѣщенія единицы HCl на формулу $C_{14}H_9Cl$, и потому эта дополнительная нагрузка не измѣнила табличнаго вида этой пропорціи.

Нагрѣваніе, или другое воздѣйствіе, способное отбросить дополнительно застѣвшій HCl, придаетъ таблицамъ прежнюю пропорцію $C_{14}H_9Cl$. Такимъ образомъ и табличный видъ, въ которомъ получается иногда $C_{14}H_9Cl$, и то обстоятельство, что этотъ изомеръ получается изъ таблицъ, имѣющихъ пропорцію $C_{14}H_{10}Cl_2$, узловая теорія объясняетъ вполне отчетливо, не прибѣгая къ постановкѣ какихъ либо новыхъ, болѣе или менѣе фантастическихъ гипотезъ, безъ которыхъ господствующія воззрѣнія не могутъ ступить ни единого шага.

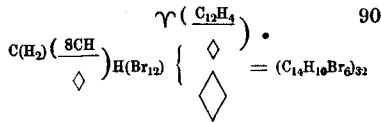
Пропорцію $C_{14}H_{10}Br_2$ даетъ еще слѣдующее строеніе:



Чтобы объяснить механизм образования этого строения, возьмем въ подробное разсмотрѣніе грань $\Delta = \text{C}(\text{H}_2) \left(\frac{\text{SCH}}{\diamond} \right)_{\text{H}(\cdot)}$. Если H_2 , находящіяся въ граньках $\text{C}(\text{H}_2)$, передвинутся къ среднему узлу, то получится группировка $\text{C}(\cdot) \left(\frac{\text{SCH}}{\diamond} \right)_{\text{H}(\frac{\text{H}}{\text{H}})}^{\text{H}}_{\text{H}}$, способная принять бромъ во вновь образовавшіеся узлы и привести къ вышепоказанному строенію.

Это строеніе есть, повидимому, тотъ изомеръ, который получается въ маленькихъ косыхъ призмахъ и имѣетъ способность, теряя бромъ, давать чистый антраценъ $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$. Чистый антраценъ можетъ быть полученъ изъ этого строения какъ потерей брома, такъ еще и другимъ способомъ, а именно: отбросомъ верхушки и низа строения, такъ какъ средина онаго имѣетъ пропорцію $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$.

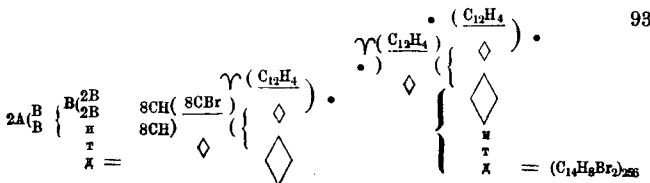
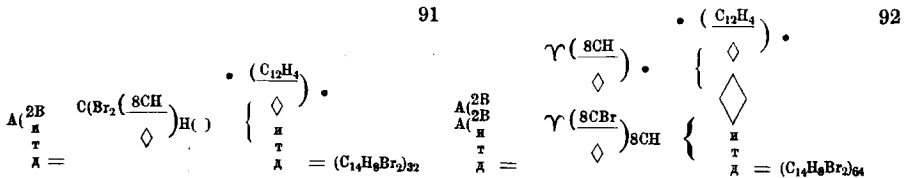
На холоду бромъ присоединяется къ антрацену въ количествѣ шести единицъ и образуетъ $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br}_6$. Обращаясь къ строенію антрацена, $\Delta_{\text{B}}^{\text{B}}$, находимъ въ граняхъ онаго ровно столько свободныхъ мѣстъ, сколько нужно для вмѣщенія шести бромовъ.

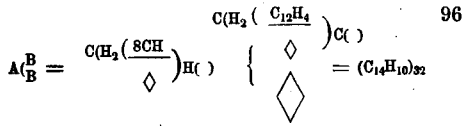


Такъ какъ нагрузка граней сопровождается выдѣленіемъ теплоты, то понятно почему эта пропорція образуется только на холоду. При меньшемъ количествѣ брома, это строеніе даетъ пропорцію $(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br})_{32}$.

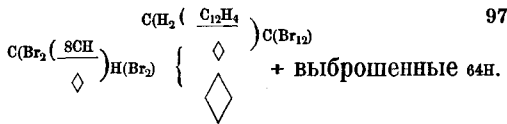
§ 11. Двухамѣщенные, галоидами, антрацены добываются различными способами и получаютъ въ иглахъ и пластинкахъ, плавящихся при разныхъ температурахъ.

Игольчатой наружности соотвѣтствуютъ нижеслѣдующія узловыя строения, въ которыхъ подъ знакомъ Br подразумѣвается вообще галоидъ.





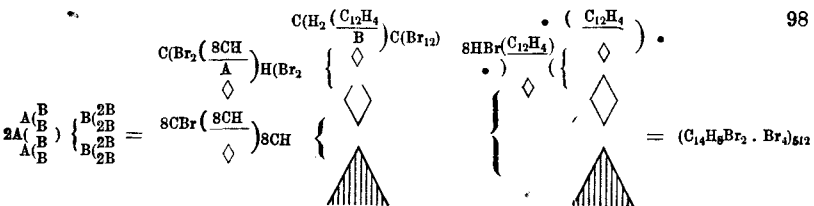
представляют собою чистый необромленный антраценъ и потому въ атмосферѣ наполненной парами брома, онъ станетъ садиться во вклады A_{B}^{B} . Такъ какъ эти A_{B}^{B} находятся на окраинѣ таблицъ, то бромъ съ одинаковымъ удобствомъ можетъ садиться, какъ въ грани А, такъ и въ стержень В. Садясь въ гранки $\text{C}(\text{H}_2)$, онъ будетъ выталкивать находящиеся тамъ Н, въ количествѣ 64 атомовъ, а садясь въ ничѣмъ не занятыя полости $\text{H}(\)$ и $\text{C}(\)$, онъ будетъ просто присоединяться. Въ результатѣ получимъ



эти Н, соединяясь съ имѣющимся въ атмосферѣ бромомъ, образуютъ 64НВг.

Когда окончится описанная посадка брома во вклады A_{B}^{B} , грани таблицъ сдѣлаются на столько грузными, что появится потребность утяжелить и стержень, обозначенный въ № 95 схемой $V_{2\text{B}}^{2\text{B}}$. Чѣмъ-же, какимъ матеріаломъ можно произвести эту нагрузку? Для этого имѣются въ наличіи только $8 \times 64\text{НВг}$, образованные изъ выдѣленныхъ при замѣщеніи водородовъ, такъ какъ таблицы $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_2$ находятся подъ колоколомъ и снабжены только въ точности рассчитаннымъ количествомъ брома, который весь уже израсходованъ на посадку и на образование этихъ НВг. Осматривая стержень $V_{2\text{B}}^{2\text{B}}$, находимъ въ ономъ ровно столько свободныхъ узловъ, сколько нужно для имѣющихся въ наличіи $8 \times 64\text{НВг}$.

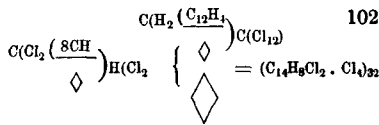
Въ результатѣ получится строеніе:



Посмотримъ теперь, можетъ ли это табличное строеніе разрушиться такъ, какъ оно на самомъ дѣлѣ разрушается, т. е. при простомъ нагрѣваніи по уравненію: $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_2 \cdot \text{Br}_4 = \text{C}_{14}\text{H}_7\text{Br}_3 + \text{НВг} + \text{Br}_2$, а подъ воздѣйствіемъ спиртоваго КНО до образования иголь $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Br}_4$.

Нагрѣвая изучаемое число, мы вызываемъ потребность облегчить грузность граней, что и достигается выдѣленіемъ брома, засѣвшего въ

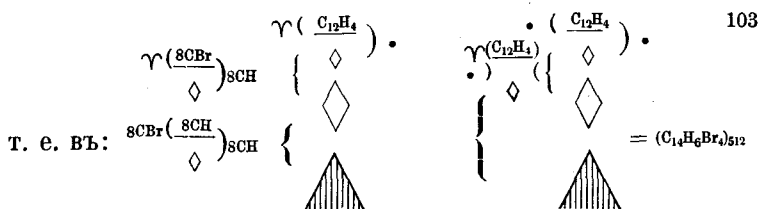
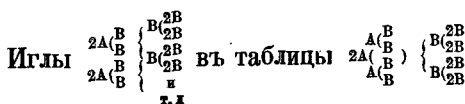
При посадкѣ хлора въ Н(), будетъ происходить простое присоединеніе, а при посадкѣ въ С(Н₂)—замѣщеніе и слѣдовательно образованіе НСІ, которое и будетъ выдѣляться. Приурочиться къ стержню эти НСІ не могутъ, какъ по причинѣ низкой температуры такъ и по малой грузности граней. Когда прекратится выдѣленіе НСІ, получится указаніе, что грани нагрузились хлоромъ въ количествѣ, соответствующемъ начертанію $c_{(Cl_2)} \left(\frac{8CH}{\diamond} \right)_{H(Cl_2)}$. Чтобы нагрузить хлоромъ и стержень, нужно уже не охлажденіе, а нагрѣваніе, такъ какъ утяжелѣніе стержня, посадкой хлора, теплоту поглощаетъ. Въ результатѣ получится строеніе:



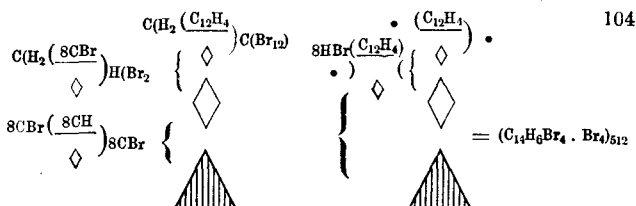
Весьма вѣроятно, что въ первую половину реакціи, протекающей подъ влияніемъ охлажденія, грани нагрузятся бѣльшимъ количествомъ хлора, чѣмъ какое показано въ строеніи № 102. Можно даже допустить предположеніе, что только тогда начнется замѣщеніе въ гранькахъ С(Н₂), когда свободныя полости Н() нагрузятся въ количествѣ, соответствующемъ начертанію Н(СІ₁₂), но во вторую половину реакціи, протекающей при нагрѣваніи, слѣдовательно при обстоятельствахъ, требующихъ подъема графика, этотъ, излишне засѣвшій хлоръ выдѣлится. Есть ли въ этомъ объясненіи хоть капля неясности и произвольности?

§ 14. Иглы С₁₄Н₆Вг₄ (см. № 100), будучи помѣщены въ атмосферу, наполненную парами брома, превращаются въ порошокъ С₁₄Н₆Вг₄ · Вг₄, который при 230° разлагается по уравненію: С₁₄Н₆Вг₄ · Вг₄ = С₁₄Н₅Вг₅ + + НВг + Вг₂, а подъ влияніемъ спиртоваго раствора ННО образуется тѣло С₁₄Н₄Вг₆. Для объясненія этихъ реакцій, напомнимъ, что въ предыдущихъ статьяхъ было уже объяснено, и не однократно, что переходъ въ иглы обусловливается потребностію поднять графикъ. Полученіе иголь С₁₄Н₆Вг₄, подъ воздѣйствіемъ спиртоваго раствора КНО, подтвердило это заключеніе еще разъ. Изъ этого слѣдуетъ, что перенесеніе готовыхъ уже иголь С₁₄Н₆Вг₄ въ атмосферу, наполненную парами брома, слѣдовательно въ среду понижающую графикъ, должно дѣйствовать на эти иглы разрушительно. Чтобы показать механизмъ возможнаго разрушенія, замѣтимъ, что игольчатая схема $m_{r,x}^N$ изображаетъ собою, такъ сказать, однослойный отрѣзокъ иголь. Придавъ этой схемѣ двуслойное начертаніе, получимъ: $m_{r,x}^N$.

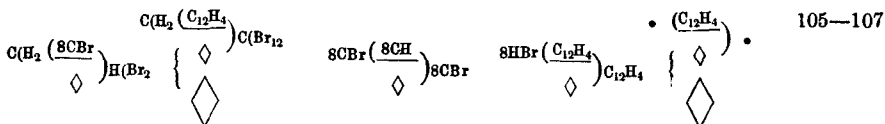
Перестроеніе этого отрѣзка въ гексаду $2m_{r,x}^N$ равносильно удвоенію вещества прикрывающаго узелъ и потому должно считаться прямымъ послѣдствіемъ воздѣйствій, требующихъ пониженія графика. Изъ этого слѣдуетъ, что иглы С₁₄Н₆Вг₄, внесенныя въ атмосферу, наполненную парами брома, будутъ нобуждаться къ перестроенію по нижеслѣдующимъ схемамъ:



Одновременно съ этимъ перестроеніемъ, начнется посадка брома, какъ въ $2A$, такъ и въ A_{B}^{B} . Садясь въ A_{B}^{B} на тѣ мѣста, которыя показаны въ ниже-слѣдующемъ строеніи, онъ будетъ просто присоединяться, а садясь въ $2A$, онъ будетъ замѣщать Н, такъ какъ свободныхъ мѣстъ въ этомъ компонентѣ нѣтъ. Если эти замѣщенные и слѣдовательно вытолкнутые Н, соединившись съ присутствующимъ въ атмосферѣ бромомъ, засядутъ въ стержень $V_{2\text{B}}^{2\text{B}}$, то получится:

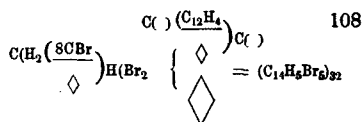


Посадка НВг въ стержнѣ мотивируется тѣмъ же, чѣмъ она мотивировалась при образованіи пропорціи $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_2 \cdot \text{Br}_4$ (см. № 98), но достигаемые этой коррекціей результаты не могутъ быть одинаковы, такъ какъ грани въ теперешнемъ строеніи значительно тяжелѣе, чѣмъ онѣ были прежде, а количество корректирующихъ НВг одно и то же въ обоихъ случаяхъ и увеличено быть не можетъ, какъ за отсутствіемъ НВг, такъ и за неимѣніемъ свободныхъ мѣстъ для посадки еще чего либо. Эта, большая и не корректируемая, грузность граней и есть вѣроятная причина того, что пропорція $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Br}_4 \cdot \text{Br}_4$ получается въ видѣ порошка, на который нужно смотрѣть, какъ на простую смѣсь составляющихъ это строеніе компонентовъ:

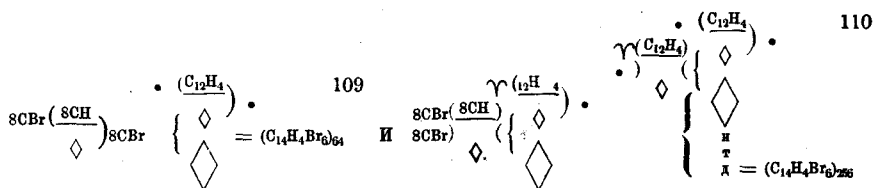


Что составныя части порошка имѣютъ именно это, а не какое либо другое

строение, подтверждается процентным составом тѣлъ, получаемыхъ изъ этого порошка. Изъ перваго компонента получается:



а изъ двухъ послѣднихъ компонентовъ получается:

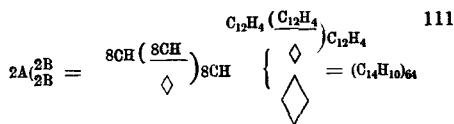


Слѣдовательно получаютъ въ точности тѣ пропорціи, которыя должны получаться.

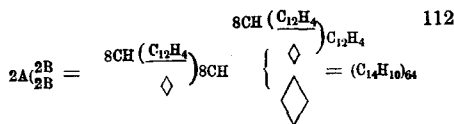
При посадкѣ четырехъ бромовъ въ таблицы № 104, часть онаго помѣщена въ грани 2А, такъ какъ въ А уже находится бромъ, попавшій туда при прежнихъ посадкахъ.

§ 15. Извѣстны два изомера пропорціи $C_{14}H_8Cl_2 \cdot Cl_2$. Первый изъ нихъ получается въ иглахъ, второй въ призмахъ. Призматической изомеръ, при нагрѣваніи до 170° , выдѣляетъ HCl и превращается въ иглы, имѣющія пропорцію $C_{14}H_7Cl_3$.

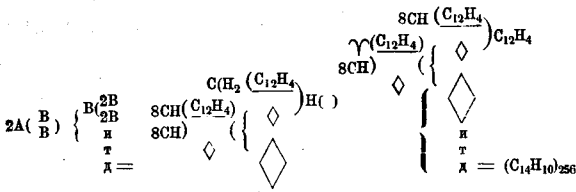
Если въ антраценовомъ пополимерѣ



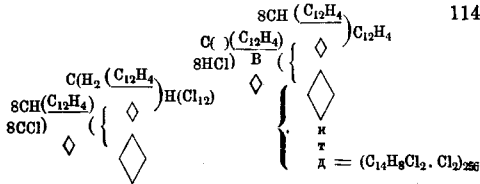
произведемъ сначала передвиженіе по уклону и получимъ:



а затѣмъ, при посредствѣ азимутной полимеризаціи, придадимъ ему игольчатое расположеніе,



то посадки хлора приводят къ пропорціи

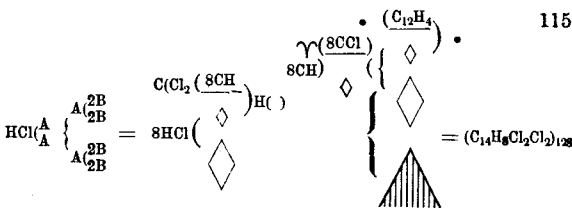


HCl, имѣющійся въ компонентѣ B, образовался на мѣстѣ, а не попалъ туда со стороны. Способъ такого мѣстнаго образованія былъ уже объясненъ по случаю № 89. Пришлый со стороны HCl сидѣлъ бы въ другомъ мѣстѣ, а именно, въ выше находящемся свободномъ узлѣ γ и количество его было бы въ двое больше, что не соответствуетъ нужной пропорціи.

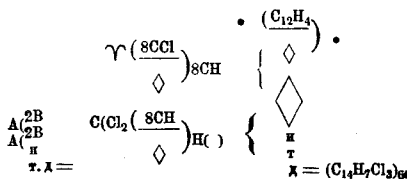
Второй изомеръ пропорціи $C_{14}H_8Cl_2 \cdot Cl_2$ обладаетъ способностію, теряя одно HCl, превращаться въ иглы. Изъ полимерныхъ строеній антрацена, наиболее пригоднымъ для такой реакціи, оказывается полимеръ образованный по схемѣ

$\begin{matrix} A \\ 2A \\ A \end{matrix} \begin{matrix} 2B \\ 2B \\ 2B \end{matrix}$, такъ какъ онъ можетъ, раздробляясь въ среднемъ узлѣ, давать иглы $\begin{matrix} A \\ A \\ \tau \\ \lambda \end{matrix} \begin{matrix} 2B \\ 2B \\ 2B \end{matrix}$. Такъ какъ этотъ переходъ въ иглы обусловливается

разъединеніемъ двухъ A и въ тоже время выдѣленіемъ HCl, то изъ этого слѣдуетъ, что эти HCl служатъ связью между двумя A. Основываясь на этомъ заключеніи, нужно схемѣ $\begin{matrix} A \\ 2A \\ A \end{matrix} \begin{matrix} 2B \\ 2B \\ 2B \end{matrix}$ придать видъ:

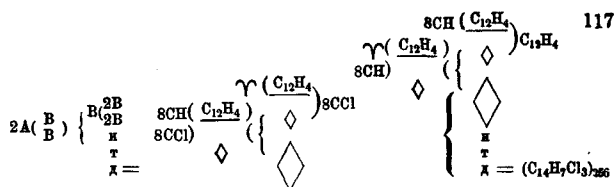


Потеря HCl приводит это строеніе къ начертанію:



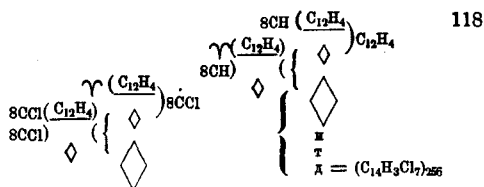
Относительно перваго изомера пропорціи $C_{14}H_8Cl_2 \cdot Cl_2$ слѣдуетъ замѣтить, что способъ его полученія окольнымъ путемъ, чрезъ антрахионъ, узловое строеніе котораго еще не выяснилось, на столько не ясенъ, что на предложенное строеніе слѣдуетъ смотрѣть только какъ на вѣроятное. Второй изомеръ получается прямо изъ антрацена и хлора, слѣдовательно способомъ болѣе простымъ и понятнымъ.

Пропорцію $C_{14}H_7Cl_3$ даетъ еще слѣдующее игольчатое строеніе:



Оно соотвѣтствуетъ той разновидности антрацена, въ которой часть компонента $C_{12}H_4$ переведена въ грани.

Если въ этомъ строеніи замѣнить хлоромъ еще 4H, то получится:



§ 16. Если помѣстить дихлоръ-антраценъ, $C_{14}H_8Cl_2$, которому соотвѣтствуетъ строеніе № 93, въ атмосферу наполненную парами брома, то получится $C_{14}H_8Cl_2 \cdot Br_4$. Это новое тѣло кристаллизуется въ иглахъ, плавящихся при 166° — 178° , а при 180° разлагается, выдѣляя Br и HBr въ такомъ количествѣ, что остается пропорція $C_{14}H_7Cl_2Br$, получаемая въ пластинкахъ. Если же на тѣло $C_{14}H_8Cl_2 \cdot Br_4$ подѣйствовать спиртовымъ растворомъ KNO, то получается $C_{14}H_6Cl_2Br_2$, кристаллизующееся въ иглахъ.

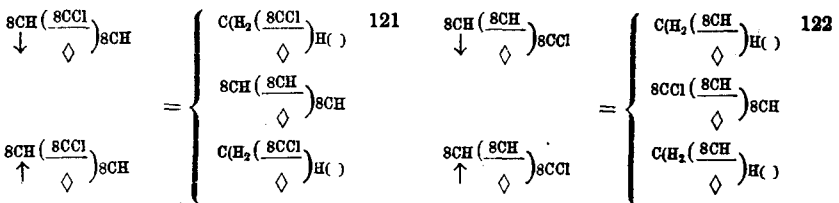
Просматривая найденныя для пропорціи $C_{14}H_8Cl_2 \cdot Br_4$ узловыя строенія, находимъ, что ни одно изъ нихъ не способно давать оба вышепоказанные остатка, а только одинъ изъ нихъ, т. е. если какое либо изъ найденныхъ строеній можетъ дать остатокъ $C_{14}H_7Cl_2Br$, то оно не способно перейти въ пропорцію $C_{14}H_6Cl_2Br_2$ и обратно. Изъ этого заключаемъ, что изучаемое тѣло получается въ нѣсколькихъ изомерахъ, на что впрочемъ указываетъ и большая разница въ температурахъ плавленія 166° — 178° .

Тѣло, попавшее въ атмосферу наполненную парами брома, можетъ, какъ это было уже объяснено, измѣняться по двумъ направленіямъ: прямо наполняться бромомъ, или сначала подъ вліяніемъ бромной атмосферы только перестраиваться, а потомъ уже наполняться бромомъ. Смотря потому какой

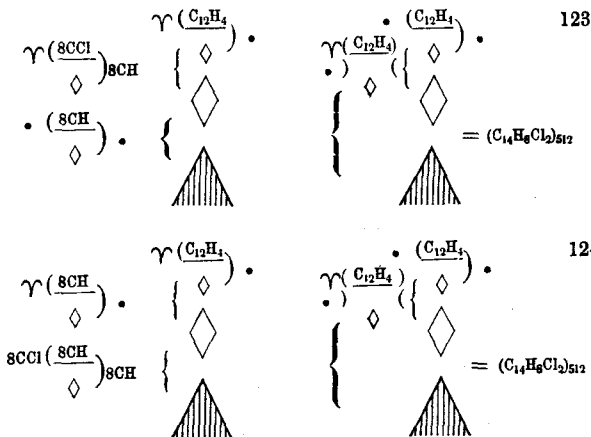
чатое строение $2A_{\text{B}}^{\text{B}} \left\{ \begin{matrix} \text{B}_{2\text{B}}^{\text{B}} \\ \text{H} \\ \text{r d} \end{matrix} \right.$ или, что то же: $2A_{\text{B}}^{\text{B}} \left\{ \begin{matrix} \text{B}_{2\text{B}}^{\text{B}} \\ \text{B}_{2\text{B}}^{\text{B}} \\ \text{и т д} \end{matrix} \right.$ ПОДЪ ВОЗДѢЙСТВІЕМЪ

электроотрицательной среды, перестраивается въ $2A_{\text{B}}^{\text{B}} \left(\begin{matrix} \text{B}_{2\text{B}}^{\text{B}} \\ \text{A}_{\text{B}}^{\text{B}} \end{matrix} \right) \left\{ \begin{matrix} \text{B}_{2\text{B}}^{\text{B}} \\ \text{B}_{2\text{B}}^{\text{B}} \end{matrix} \right.$. Такъ какъ

2A въ строеніи № 93 есть зехценада $\text{SCH} \left(\frac{\text{SCCl}}{\diamond} \right) \text{SCH}$, которой соотвѣтствуетъ переставъ $\text{SCH} \left(\frac{\text{SCH}}{\diamond} \right) \text{SCCl}$, то и процессъ перестроенія, обозначенный вышепоказанной схемой, можетъ закончиться различно, смотря потому какой переставѣ будетъ соотвѣтствовать это 2A.



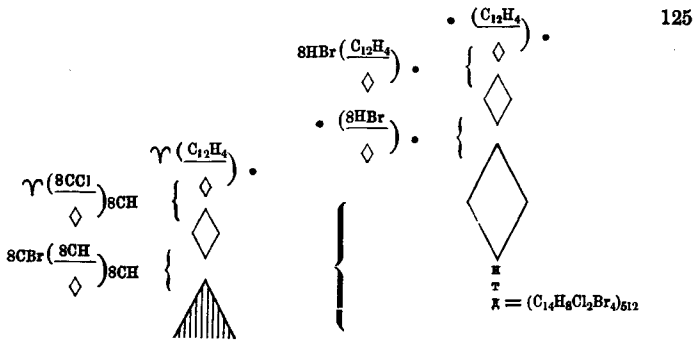
Сущность различія заключается въ томъ, что въ первомъ случаѣ хлоръ остается въ A и слѣдовательно во вкладкахъ A_{B}^{B} , а во второмъ случаѣ онъ переходитъ въ средній узелъ 2A и слѣдовательно въ остовъ образуемыхъ таблицъ. Изъ этого слѣдуетъ, что при перестроеніи игольчатого строенія $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2$ могутъ получиться двѣ разновидности



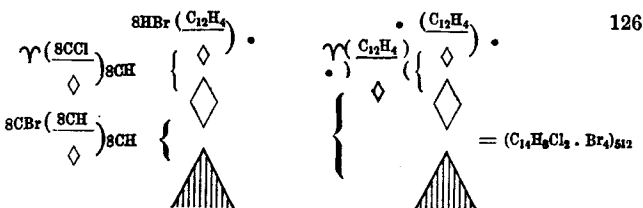
Когда окончится, или до нѣкоторой степени подвинется это перестроеніе, начнется процессъ присоединенія брома. При посадкѣ брома въ строеніи № 123 онъ направится въ средній узелъ $2A = \cdot \left(\frac{\text{SCH}}{\diamond} \right) \cdot$, а при посадкѣ въ строеніи № 124 онъ въ 2A не пойдетъ, такъ какъ тамъ уже сидитъ.

хлоръ, а направится во вклады A_B^B , представляющіе собою чистый, не охлажденный антраценъ.

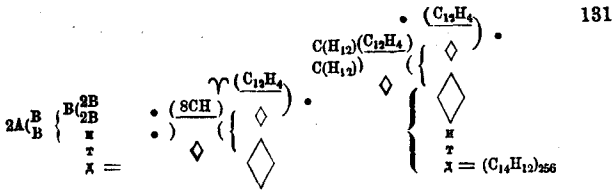
Войти въ $2A = \frac{8CH(8CH)}{\diamond} 8CH$ бромъ можетъ не иначе, какъ въ качествѣ замѣстителя, ибо здѣсь свободныхъ кѣттокъ нѣтъ. Изъ этого слѣдуетъ, что для сохраненія въ цѣлости находящихся въ $C_{14}H_8Cl_2$ восьми водородовъ, вытолкнутые бромомъ водороды должны снова вернуться въ строеніе. Вернуться въ свободномъ состояніи, побывавъ въ атмосферѣ наполненной парами брома, эти водороды не могутъ и потому будутъ возвращаться въ видѣ НВг. По расчету оказывается, что этихъ НВг, долженствующихъ присоединиться къ строенію, образовалось 1024. Приотить такое большое количество оныхъ въ свободные узлы стержня v_{2B}^{2B} нельзя, такъ какъ въ оныхъ имѣется мѣсто только для 512 НВг. Чтобы яснѣе показать возможное для остальныхъ 512 НВг помѣщеніе, изобразимъ таблицы № 123 гексадой $m_{(M)}^N$, въ которой N изображаетъ собою v_{2B}^{2B} . Если поставить нѣсколько такихъ гексадъ одну подъ другой, то образуется такая группировка, въ которой $m_{(N)}^N \alpha$ оказываются въ мѣстахъ $\alpha, \alpha \dots$ новые, ничѣмъ не занятые узлы. $m_{(N)}^N \alpha$ Приурочивъ въ эти узлы остальные 512 НВг, получимъ игольчатое $m_{(N)}^N \alpha$ строеніе



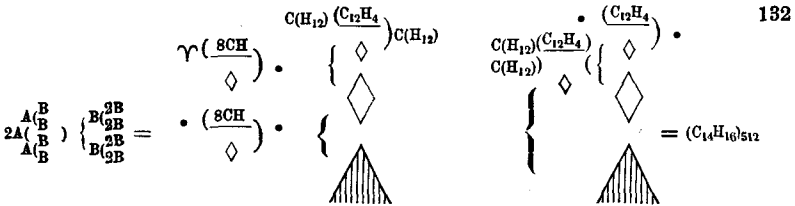
Чтобы къ строенію № 123 приурочить 1024 НВг и въ то же время сохранить табличный видъ, нужно направить эти НВг во вклады A_B^B , что приводитъ къ строенію



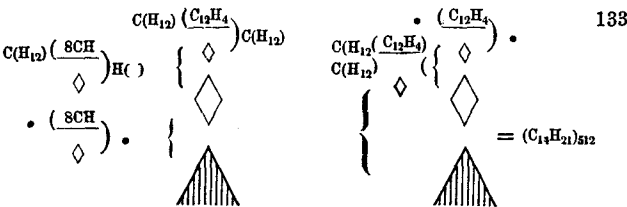
Эти таблицы могутъ очень легко перестроиться въ иглы:



За наполненіемъ всѣхъ свободныхъ кѣтокъ въ ближайшихъ къ оси восьми членахъ В, выдѣляющійся водородъ, подъ воздѣйствіемъ электроотрицательныхъ реагентовъ, кислоты и фосфора, начнетъ садиться и въ дальнія шестнадцать В. Такъ какъ въ этихъ дальнихъ В помѣщается водорода ровно въ двое больше, чѣмъ сколько помѣстилось его въ ближайшихъ В, то и получится пропорція $C_{14}H_{16}$, — слѣдовательно въ точности та пропорція, которая на самомъ дѣлѣ получается. Можно ли отказать въ громадномъ значеніи этого вторичнаго совпаденія?

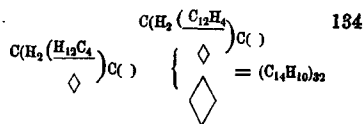


Увеличивъ количество фосфора и кислоты, слѣдовательно сдѣлавъ среду еще болѣе электроотрицательной, мы заставимъ выдѣляющійся водородъ направиться и въ $A = \frac{C_{12}H_4}{\diamond} \text{H}(\)$. Такъ какъ во всѣхъ А можетъ помѣститься только 2560 Н, то изъ этого слѣдуетъ, что наполненіе всѣхъ свободныхъ и водороду доступныхъ кѣтокъ приводитъ только къ формулѣ $C_{14}H_{21}$.

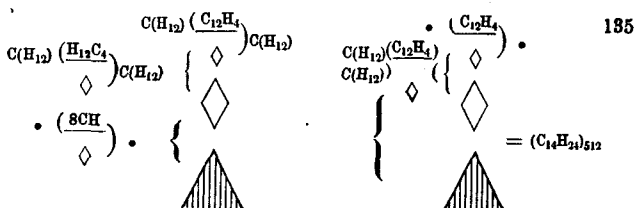


Помѣстить въ это строеніе еще большее количество водорода нельзя, хотя въ ономъ остаются еще не занятыми полости $\text{H}(\)$. Въ высшей степени замѣчательно, что еслибы и эти полости могли служить помѣщеніемъ для водорода, то его оказалось бы ровно столько, сколько его на самомъ дѣлѣ бываетъ и соответствуетъ пропорціи $C_{14}H_{24}$. Это обстоятельство побуждаетъ изслѣдовать, нельзя ли эти полости $\text{H}(\)$ замѣнить полостями $\text{C}(\)$. Пообсудивъ это дѣло, находимъ, что полости $\text{H}(\)$ появились единственно только

потому, что для получения антраценоваго строения была взята та разновидность толуэна, которая помѣчена № 13. Если же взять разновидность № 14, то для антрацена получится строение



въ которомъ, на мѣстахъ полостей $H()$, стоятъ полости $C()$. Поставивъ это строение на мѣста, обозначенныя схемой Λ_B^B и наполнивъ водородомъ, получимъ:

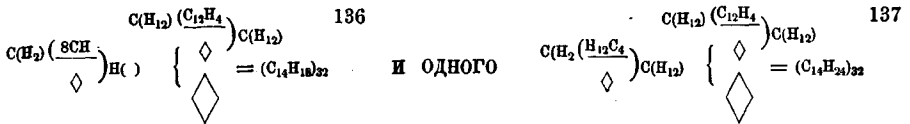


Такимъ образомъ всѣ три стадіи гидрогенизации антрацена соответствуютъ въ точности поглотительной способности компонентовъ, это строение образующихъ. Могло ли бы подобное поразительное совпаденіе осуществиться, еслибы приписанное антрацену строение и вытекающій изъ основъ узловой теории способъ посадки водорода не соответствовали дѣйствительности?

Въ строеніи № 135 уже нѣтъ болѣе ни единой свободной кѣтки и потому дальнѣйшее присоединеніе къ оному водорода не возможно. Такимъ образомъ названіе *reghudgige*, данное пропорціи $C_{14}H_{24}$, находитъ себѣ полное оправданіе съ точки зрѣнія узловой теории.

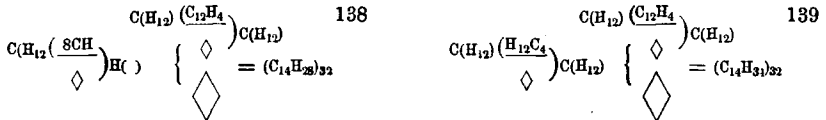
§ 19. Заполненіе всѣхъ свободныхъ кѣтокъ антраценоваго строения № 135 водородомъ требуетъ высокой температуры (220°), значительнаго количества іодистоводородной кислоты и фосфора, а также около 12 часовъ времени. Можно ли допустить предположеніе, что при такихъ энергичныхъ, другъ другу противурѣчащихъ воздѣйствіяхъ, антраценовое строеніе все время остается неизмѣннымъ и только то и дѣлаетъ, что принимаетъ приходящій водородъ. Съ большимъ вѣроятіемъ слѣдуетъ принять предположеніе, что въ омутѣ противурѣчащихъ другъ другу воздѣйствій, — электроотрицательныхъ реагентовъ и высокой температуры, антраценовое строеніе многократно, если и не разрушается до основанія, то по временамъ значительно повреждается и затѣмъ опять устраивается. Эти временныя поврежденія могутъ, напр., заключаться въ выходѣ изъ своихъ мѣстъ вкладовъ Λ_B^B . Это приводитъ къ заключенію, что та среда, въ которой гидрогенизация антрацена происходитъ, заключаетъ въ себѣ нѣкоторое число свободныхъ строеній Λ_B^B , болѣе или менѣе наполненныхъ водородомъ. Это предположеніе подтверждается тѣмъ, что вмѣстѣ съ твердымъ продуктомъ

$C_{14}H_{24}$ получаются обыкновенно и жидкія углеводороды, съ процентнымъ составомъ отъ $C_{14}H_{20}$ до $C_{14}H_{22}$. Такую пропорцію даютъ смѣси изъ вкладовъ A_B^B не вполне нагруженныхъ водородомъ. Такъ смѣсь изъ двухъ

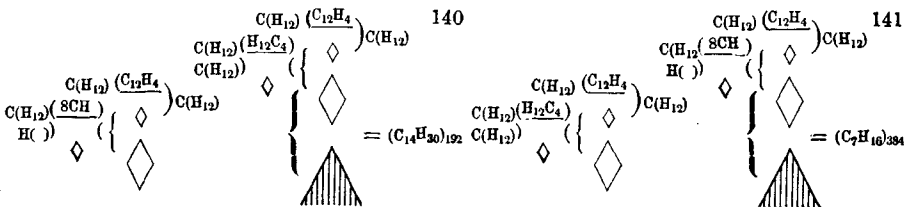


имѣеть пропорцію $C_{14}H_{20}$, а смѣсь изъ одного $C_{14}H_{18}$ и двухъ $C_{14}H_{24}$ имѣеть пропорцію $C_{14}H_{22}$. При другомъ соотношеніи между числами этихъ компонентовъ, процентный составъ смѣси будетъ колебаться отъ $C_{14}H_{20}$ до $C_{14}H_{22}$, какъ это на самомъ дѣлѣ и бываетъ. Справедливость такого объясненія подтверждается тѣмъ наблюдениемъ, что къ концу реакціи, дающей $C_{14}H_{24}$, количество жидкихъ углеводородовъ уменьшается: явный признакъ, что плавашіе на свободѣ вклады A_B^B стали опять на принадлежащее имъ мѣсто.

Гидрогенизація антрацена завершается иногда образованіемъ углеводородовъ $C_{14}H_{30}$ и C_7H_{16} . Полученіе этихъ реакцій прекрасно объясняется узловою теоріей. Наполнивъ водородомъ всѣ полости, какія только имѣются въ плавающихъ на свободѣ разновидностяхъ A_B^B , получаемъ:



Узловое сочетаніе этихъ строеній по схемамъ: $138 \begin{smallmatrix} 139 \\ 139 \end{smallmatrix}$ и $139 \begin{smallmatrix} 138 \\ 138 \end{smallmatrix}$ даетъ:

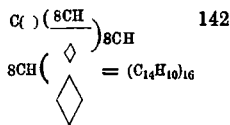


Чтобы выяснитъ истинное значеніе той легкости, съ какою удалось получить узловыя строенія на самомъ дѣлѣ получаемыхъ пропорцій $C_{14}H_{30}$ и C_7H_{16} , можно сдѣлать нижеслѣдующее сравненіе. Положимъ, что нужно отыскать предметъ, неизвѣстно гдѣ потерянный. Шансовъ найти — почти никакихъ. Если же дано точное указаніе гдѣ предметъ потерявъ и по настоящее время лежитъ, то уже найти сравнительно не трудно. То же самое бываетъ при отысканіи узловыхъ строеній. Попробуйте, не имѣя никакихъ указаній, отыскать узловыя строенія для пропорцій $C_{14}H_{30}$ и C_7H_{16} . Вамъ

придется много, очень много поработать прежде, чѣмъ достигнете цѣли. Да и посчастливится ли достигнуть цѣли — еще вопросъ! Но если Вы знаете, что тѣла этихъ пропорцій получаются при гидрогенизаціи антрацена и если (необходимое условіе) процессъ этой гидрогенизаціи на столько хорошо разработанъ, что привелъ уже къ точнымъ, реальнымъ строеніямъ, какъ антрацена, такъ и другихъ побочныхъ тѣлъ, при этомъ процессѣ получаемыхъ, то отыскать нужное узловое строеніе уже, сравнительно, не трудно. Отсюда можно вывести заключеніе чему слѣдуетъ приписать ту легкость, съ какою удалось получить узловыя строенія пропорцій $C_{14}H_{20}$ и C_7H_{10} , на самомъ дѣлѣ получаемыя*).

Это же замѣчаніе можетъ быть сдѣлано и относительно всѣхъ строеній, вошедшихъ въ эту статью. Если бы исходное строеніе, въ данномъ случаѣ строеніе антрацена, не олицетворяло дѣйствительность, то такое легкое получение строеній для его производныхъ оказалось бы невозможнымъ.

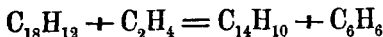
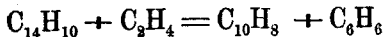
Попробуйте объяснить свойства антрацена и показать строеніе его производныхъ, исходя, напр., изъ строенія



и Вы убѣдитесь въ невозможности сдѣлать это.

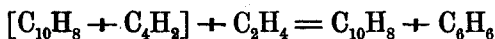
Заканчивая рѣчь объ антраценѣ, позволительно обратиться къ противникамъ узловой теоріи съ вопросомъ: могутъ ли они, оставаясь въ предѣлахъ здраваго ума и твердой памяти, объяснить, посредствомъ излюбленныхъ ими теорій и смѣхотворныхъ структуръ, хоть частичку того, что объяснено здѣсь узловой теоріей?

§ 20. Если бы нужно было подтвердить справедливость существующаго мнѣнія, что люди могутъ иногда смотрѣть и не видѣть, слушать и не слышать, то можно было бы указать на тѣхъ химиковъ, которые исповѣдуютъ, что



*) Особо важное значеніе имѣетъ здѣсь еще то обстоятельство, что найденныя строенія суть, такъ сказать, «обратимыя», т. е. если одно изъ нихъ обозначимъ схемой α^b , то другое будетъ α^a . Подобныхъ строеній уже розыскано довольно много и всѣ онѣ суть непрекаемыя, кричація доказательства реальности узловыхъ сочетаній.

и въ то же время препинаются о томъ, что такое бензинъ и въ чемъ его суть. Олицетворяется ли эта суть шестиугольникомъ, или призмой; октаэдромъ или звѣздой, увѣнчанной тетраэдрами, какъ это предложено въ послѣднее время. И какихъ только доказательствъ, какихъ только утонченныхъ соображеній не было подыскано и приведено, чтобы поддержать справедливость той или другой структуры, когда вышеприведенныя формулы, признаваемые всѣми за неоспоримыя, вопіють о безпощадности подобныхъ пререканій. Но этотъ вопль остается гласомъ вопіющаго въ пустынѣ и химики по днесъ, съ усердіемъ достойнымъ лучшей цѣли, унапщаютъ науку нескончаемой вереницей самыхъ чудовищныхъ гипотезъ, лишь бы, хоть на время, поддержать излюбленное ими ученіе о химическомъ строеніи тѣлъ вообще и ароматическихъ соединеній въ частности. Прислушаемся же къ этому воплю и постараемся понять его. Начнемъ съ первой формулы: $C_{14}H_{10} + C_2H_4 = C_{10}H_8 + C_6H_6$. Чтобы пропорція $C_{14}H_{10}$ превратилась въ пропорцію $C_{10}H_8$, нужно отъ первой отнять C_4H_2 , слѣдовательно эту формулу можно изобразить такъ:

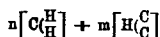


откуда слѣдуетъ, что C_6H_6 есть $C_4H_2 + C_2H_4$.

Возьмемъ въ разсмотрѣніе вторую, третью и т. д. формулу и всѣ онѣ единогласно вопіють, что C_6H_6 есть $C_4H_2 + C_2H_4$, а не шестиугольникъ, не призма, не звѣзда, увѣнчанная тетраэдрами, что всѣ эти: меты, пары, орты, цисы, трансы и пр. суть продукты фатальныхъ увлеченій и только балластируютъ науку, а не двигаютъ её впередъ.

И не чудно ли, что тѣ люди, которые умѣютъ распознавать какая кровь, — кровь меты, или орты, течетъ въ жилахъ самыхъ загадочныхъ тѣлъ, побывавшихъ при своемъ зарожденіи въ доброй сотнѣ ретортъ и другихъ химическихъ сосудовъ, не умѣютъ распознать, что въ жилахъ бензина течетъ кровь $C_4H_2 + C_2H_4$. Да и какъ, въ самомъ дѣлѣ, распознать, когда, распознавши, придется сойти съ почвы, на которой такъ долго и такъ привольно созидались всяческія измышленія!

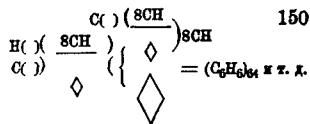
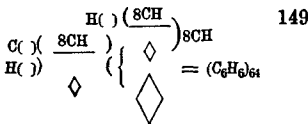
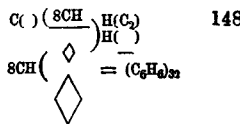
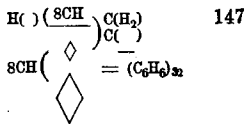
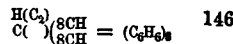
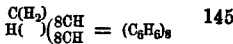
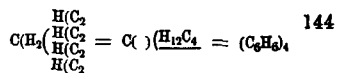
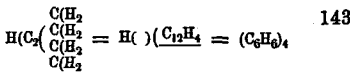
Сравнивая формулу бензина съ формулами другихъ ароматическихъ тѣлъ, усматриваемъ, что онѣ отличаются другъ отъ друга только ббльшимъ содержаніемъ одного изъ компонентов: C_4H_2 или C_2H_4 , а потому за ароматическія соединенія должны быть признаваемы тѣла, составленныя изъ этихъ компонентовъ. Переведемъ этотъ безспорный выводъ на почву узловой теоріи и увидимъ, что общая формула ароматическихъ соединеній должна быть:



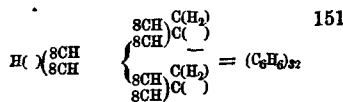
При $n = m$ она принимаетъ видъ $(C_6H_6)_n$. Выдѣляя нѣкоторое количество C , или нѣкоторое количество H , замѣняя ихъ другими элементами, или просто присоединяя эти элементы, получимъ пропорціи всѣхъ тѣлъ, сопричисляемыхъ нынѣ къ ароматическимъ соединеніямъ.

Такъ какъ $n[C_{\frac{H}{H}}^H]$ есть нѣкоторое число $c(\chi_{SCH} \text{ и } \frac{C(H_2)}{C})$ ($\frac{SCH}{SCH}$, а $m[H_{\frac{C}{C}}^C]$ есть нѣкоторое число $n(\chi_{SCH} \text{ и } \frac{H(C_2)}{H})$ ($\frac{SCH}{SCH}$, то общая формула $n[C_{\frac{H}{H}}^H] + m[H_{\frac{C}{C}}^C]$ представляетъ собою собраніе нѣкотораго числа: $C(\)$, $C(H_2, \frac{C(H_2)}{C})$, C_8H_8 , $H(\)$, $H(C_2, \frac{H(C_2)}{H})$ и H_8C_8 . Изъ этихъ членовъ только первые четыре, ведущіе свое начало отъ $c_{\frac{H}{H}}^H$, должны быть признаваемы за носители ароматизма, такъ какъ остальные четыре присущи всѣмъ углеводородамъ вообще.

§ 21. Узловыхъ строеній, составленныхъ изъ равнаго числа C_2H_2 и C_2H_4 , можетъ быть получено довольно много. Въ архивѣ узловыхъ строеній находимъ:

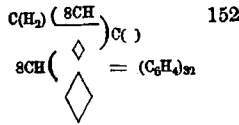


Изъ этихъ строеній только № 147 даетъ возможность объяснить свойства и реакціи бензина, а потому и было еще въ первомъ выпускѣ узловой теоріи признано за таковое. Осматривая это строеніе, открываемъ, что оно представляетъ собою гексу, получаемую изъ гексады.



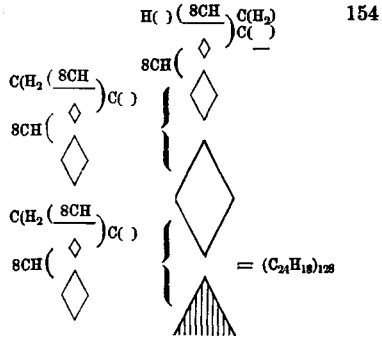
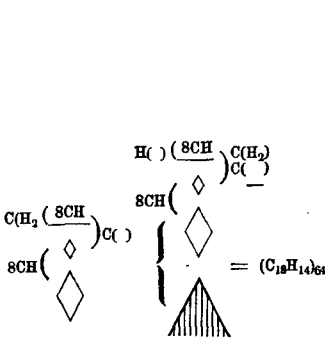
Изъ чего же видно, что строеніе бензина имѣетъ гексовое, а не гексадное расположеніе; вѣдь какъ то, такъ и другое есть $(C_6H_6)_{32}$? Вотъ вопросъ, который первѣе всего напрашивается на разрѣшеніе.

Что бензинъ есть гекса, а не гексада, явствуетъ какъ изъ летучихъ свойствъ бензина, такъ и изъ способности его, теряя верхнія граньки $H(\)$, переходить въ пропорцію



Гексада не может перейти в эту пропорцію.

Хотя эта пропорція на самомъ дѣлѣ, въ отдѣльности, и не получается, но о существованіи оной свидѣтельствуютъ другія тѣла, какъ, напр., дифенилбензинъ $C_{18}H_{14}$ и бензеритренъ $C_{24}H_{18}$, получаемые при пропускании паровъ бензина чрезъ раскаленную трубку. Просматривая въ архивѣ узловыя строенія этихъ пропорцій, находимъ:



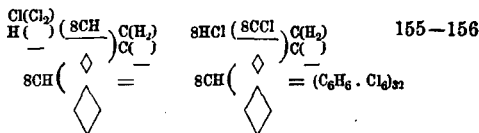
При одномъ взглядѣ на эти строенія, открываемъ, что они составлены изъ сочетанія бензина, преобразованнаго въ пропорцію C_6H_4 , съ бензиномъ, проскользнувшимъ чрезъ раскаленную трубку въ неповрежденномъ состояніи. Къ тому же заключенію приводитъ существованіе многихъ другихъ тѣлъ. То обстоятельство, что C_6H_4 не получается въ самостоятельномъ видѣ, объясняется такимъ образомъ. Было уже объяснено, что гексадація, умялая высоту, тѣмъ самымъ усиливаетъ значеніе вещества въ азимутномъ направленіи. Изъ этого слѣдуетъ, что всякая постройка А, въ которой высота преобладаетъ, имѣетъ предрасположеніе образовывать гексаду A_{Δ}^A . Наступившее образованіе такой гексады съ особенной ясностію обнаруживается тогда, когда нѣкоторое число А, претерпѣвъ какое либо измѣненіе, перейдетъ въ пропорцію A' . Тогда процентный составъ тѣлъ, на самомъ дѣлѣ получаемыхъ изъ А (въ разсматриваемомъ случаѣ $C_{18}H_{14}$ и $C_{24}H_{18}$), обнаружитъ: какъ сущность измѣненій, обозначенныхъ буквой A' (въ настоящемъ случаѣ переходъ въ пропорцію C_6H_4), такъ и фактъ образованія гексады A_{Δ}^A и $A_{\Delta}^{A'}$. Такимъ образомъ гексовое строеніе бензина подтверждается не только его летучестію, но и способностію переходить въ пропорціи $C_{18}H_{14}$ и $C_{24}H_{18}$. Къ тому же заключенію приводитъ и существованіе многихъ другихъ пропорцій: C_6H_8 , C_6H_{10} , $C_{12}H_{10}$, C_8H_8 , $C_6H_6 \cdot Cl_2$, $C_6H_6 \cdot Cl_4$ и пр.

Прійдя къ заключенію о гексовомъ строеніи бензина, дѣлаемъ ниже слѣдующій выводъ. Такъ какъ въ гексѣ преобладаетъ высота, то въ средѣ

возбужденной электроотрицательно, следовательно в средѣ стремящейся понизить градиентъ, строение бензина должно: или перевертываться преобразуясь въ висверсу, или другимъ какимъ либо способомъ перестраиваться. Въ подобномъ, неустойчивомъ состояніи будетъ находиться строение бензина, внесеннаго въ атмосферу, наполненную парами галоидовъ. Отсюда второй выводъ: чтобы посадить галоиды въ неповрежденное строение бензина, нужно это строение, на время процесса посадки галоида, чѣмъ либо поддержать въ его стоячемъ положеніи. Солнечные лучи, присутствіе которыхъ необходимо для полученія нѣкоторыхъ производныхъ бензина, не исполняютъ ли службу временныхъ подпорокъ? Вотъ вопросъ, рѣшеніе котораго въ утвердительномъ смыслѣ болѣе чѣмъ вѣроятно.

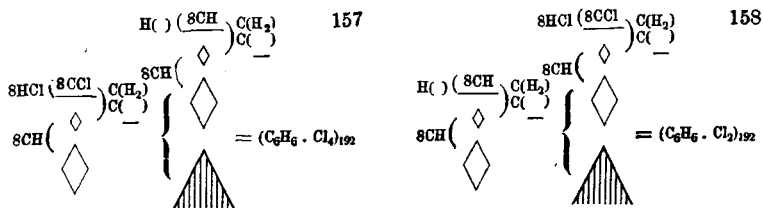
Обозначимъ гексовое строение бензина схемой $\nu \frac{W}{W}$, въ которой ν изображаетъ собою среднюю грань SCH, а W — все остальное.

§ 22. Въ строеніи бензина находится ровно столько полостей H(), сколько нужно для вмѣщенія шести галоидовъ.

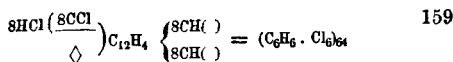


Второе строение получается изъ перваго въ слѣдствіе описанной уже способности компонентовъ $\text{H}(\text{Cl}_2) \left(\frac{\text{SCH}}{\text{SCH}} \right) \frac{\text{C}(\text{H}_2)}{\text{C}(\text{H}_2)}$ преобразовываться въ $\text{SCH} \left(\frac{\text{SCH}}{\text{SCH}} \right) \frac{\text{C}(\text{H}_2)}{\text{C}(\text{H}_2)}$.

Гексадное сочетаніе шестихлористаго бензина съ бензиномъ не охлажденнымъ образуетъ стадійныя пропорціи:

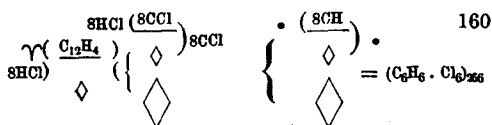


Нагрузка бензина галоидомъ должна ослаблять устойчивость его гексового строения, послѣдствіемъ чего можетъ явиться потребность перестроенія. Это перестроеніе можетъ осуществиться на разные манеры. Такъ, напр., бензинное строеніе можетъ повалиться и образовать висверсу



Въ этой группировкѣ стержень SCH(), какъ не имѣющій надлежащей узловой связи, долженъ быть для достиженія оной образовать ахтену

$C_{(H_2)} \left(\frac{8CH}{\diamond} \right)_{HCl}$, или зехценанду $8CH \left(\frac{8CH}{\diamond} \right)_{8CH}$. Остановиться на ахтенадѣ, слѣдовательно на удвоеніи, полимеризація не можетъ, такъ какъ въ случаѣ удвоенія стержня нужно удвоить и грани, а между тѣмъ нѣтъ подходящаго узлового строенія, соответствующаго по величинѣ двумъ W , т. е. $2 \left[\frac{8HCl \left(\frac{8CCl}{\diamond} \right)_{C_{12}H_4}}{\diamond} \right]$. Нужно не менѣ четырехъ такихъ зехценадъ, чтобы оказалась возможность образовать узловое строеніе $\frac{1}{2}W \left(\frac{W}{W} = 4W \right)$. Изъ этого слѣдуетъ, что достроеніе висверсы приведетъ къ образованію строенія учетверенной величины

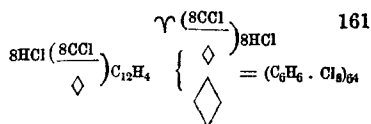


Что грани этого строенія изображаютъ собою $4W$, явствуетъ изъ того, что на образованіе оныхъ употреблено $8[HCl : 8CCl]$ и $16[C_{12}H_4]$, слѣдовательно ровно въ четыре раза больше, чѣмъ сколько находится ихъ въ W . Строеніе № 160 имѣетъ табличный видъ и можетъ терять HCl , но не въ такой пропорціи, какая нужна для образованія остатка $C_6H_3Cl_3$.

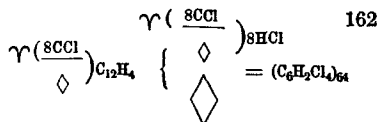
Если для достроенія висверсы



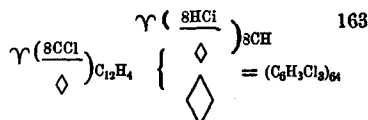
пойдетъ въ дѣло дополнительный матеріалъ, то полимеризація окажется не нужной. Если въ качествѣ этого дополнительнаго матеріала будетъ употребленъ хлоръ и въ такомъ именно количествѣ, какое нужно для образованія изъ каждой зехценанды $8CH$ двухъ зехценадъ $8CCl + 8HCl$, то достроенная висверса перейдетъ въ пропорцію



Если это строеніе потеряетъ граньки $8HCl$, что можетъ быть сдѣлано расширеніемъ вверхъ и внизъ стоящихъ подъ ними зехценадъ $C_{12}H_4$, то получается



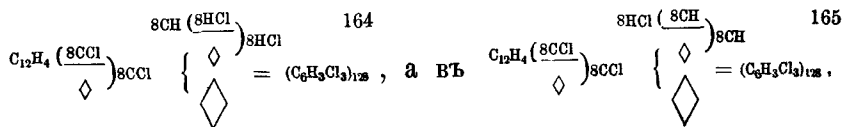
Если бы для достроения висверсы пошли въ дѣло граньки 8HCl , выброшенные изъ гексы въ моментъ ея паденія, то получилась бы пропорція



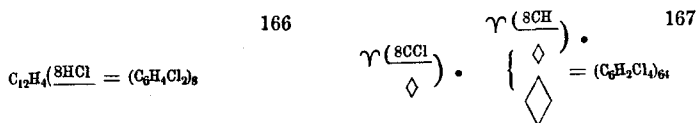
Оба строения, № 162 и № 163, представляютъ собою гексады изъ ахтенадъ, а потому могутъ полимеризоваться, перестраиваться и вообще измѣняться совершенно такъ, какъ это было описано въ параграфахъ объ антраценѣ, и потому, избѣгая повтореній, не станемъ здѣсь приводить тѣ строения, которыя могутъ быть изъ оныхъ получены. По этому поводу не лишне еще разъ поставить на видъ, что всякое узловое перестроение, однажды подмѣненное въ какой либо пропорціи и изученное, встрѣчается потомъ многократно въ другихъ пропорціяхъ, и потому время и трудъ, потраченные на усвоеніе особенностей какого либо перестроенія, всегда окупаются сторицей.

Такъ какъ строеніе № 163 не способно, при раздробленіи, давать пропорцію C_6Cl_6 , то изъ этого заключаемъ, что оно не соотвѣтствуетъ тому изомеру, который носитъ названіе симметричнаго.

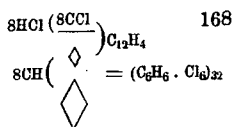
Если бы строеніе № 163, при переходѣ ахтенадъ въ зехценады, перестроилось не въ



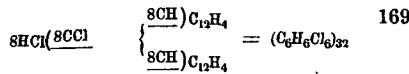
то выдѣленіе гранекъ C_{12}H_4 и 8HCl раздробило бы это строеніе на двѣ пропорціи



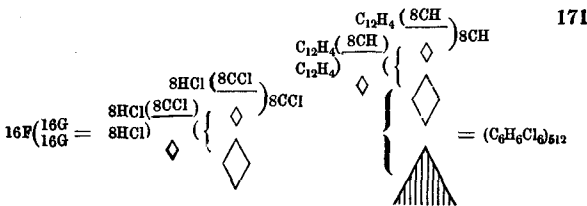
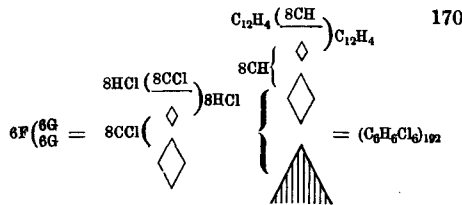
§ 23. Очень высоко поднятый графикъ въ строеніи шести хлористаго бензина



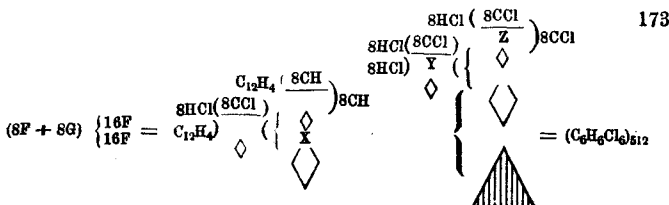
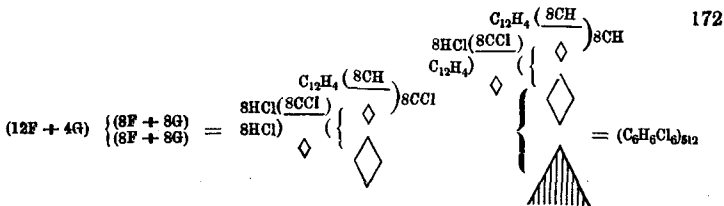
можетъ быть пониженъ не только перевертываніемъ гексы, но и дру-
гимъ болѣе радикальнымъ способомъ, состоящимъ въ раздробленіи гексы
на составляющіе её компоненты: $8\text{HCl}(:8\text{CCl})$ и $\text{C}_{12}\text{H}_4(:8\text{CH})$ и въ образо-
ваніи вслѣдъ за тѣмъ, изъ этихъ же компонентовъ, узловыхъ строеній
иначе построенныхъ. Проще всего образовать соответствующую гексаду

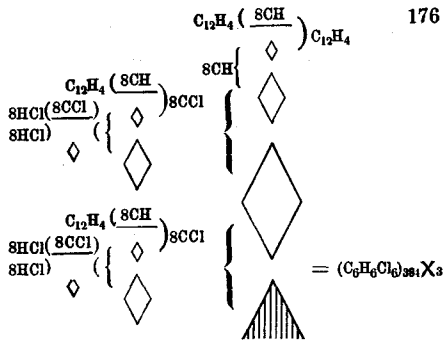


но здѣсь другая крайность: черезъ чуръ большое развитіе въ азимутномъ
направленіи. Чтобы корректировать несоответствіе въ размѣрахъ этой по-
стройки, которую обозначимъ схемой F_{6G}^G , можно образовать пополимеры

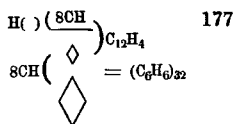


Въ этихъ строеніяхъ полимеризація обоихъ компонентовъ произошла
самостоятельно и независимо другъ отъ друга, но она могла бы сопро-
воджаться и смѣшеніемъ. Такъ, напр., вмѣсто шестнадцати сигмы 16F ,
могла бы образоваться шестнадцать сигма $12\text{F} + 4\text{G}$, или $8\text{F} + 8\text{G}$. Въ
такомъ случаѣ получились бы строенія

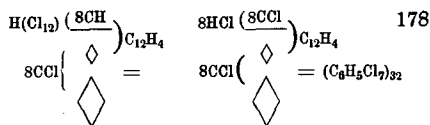




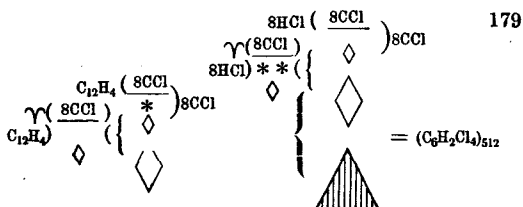
§ 24. Если хлоръ, наполняя полости Н(), въ бензиновомъ строеніи



начнетъ въ то же время замѣщать Н въ средней грани 8СН, то получимъ

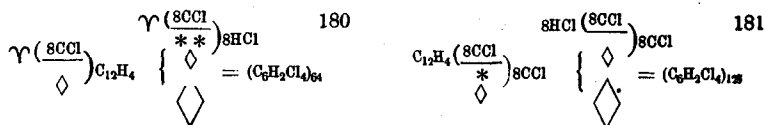


Это основное строеніе шестихлористаго хлоробензина, видоизмѣняясь и перестраиваясь совершенно такъ, какъ это дѣлало $C_6H_6Cl_6$, дастъ соотвѣтствующія изомерныя строенія пропорціи $C_6H_5Cl_7$. Эти изомеры, сохраняя способность выдѣлять $3HCl$, будутъ давать остатки $C_6H_2Cl_4$. Воспроизводить всѣ эти строенія излишне, такъ какъ читатель, усвоившій себѣ предъидущее, безъ затрудненія сдѣлаетъ это самъ. Обратимъ только вниманіе на изомеръ, построенный по схемѣ (8F + 8G) $\left\{ \begin{array}{l} 16F \\ 16G \end{array} \right.$. Потерявъ $3HCl$, онъ дастъ остатокъ

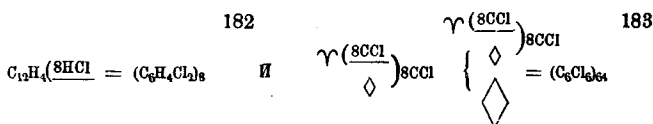


Тѣла этой пропорціи, полученныя разными лицами, оказались плавящимися при очень различныхъ температурахъ. Эта особенность легко объясняется тѣмъ обстоятельствомъ, что показанное строеніе, сдѣлавъ пере-

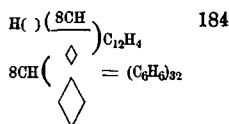
движение по уклону, между компонентами обозначенными звёздочками * и **, может дробиться на осколки разной величины, не изменяя своего процентного состава. Такого свойства строение, дающее пропорцию $C_6H_8Cl_8$, не имѣетъ. Вотъ эти осколки:



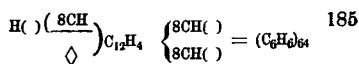
Различаясь такъ сильно по величинѣ, эти осколки должны и плавиться при разныхъ температурахъ. Если бы послѣднее изъ этихъ строеній потеряло граньки $C_{12}H_4$ и $8HCl$, то получились бы пропорціи



§ 25. Если воздѣйствіе галоида на бензинное строение



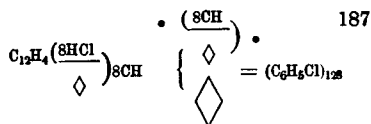
не будетъ сопровождаться тѣми исключительными обстоятельствами, которыя способны удерживать гексу въ ея стоячемъ положеніи, то она повалится прежде, чѣмъ полости $H(\)$ успѣютъ наполниться галоидомъ, что и дастъ висверсу



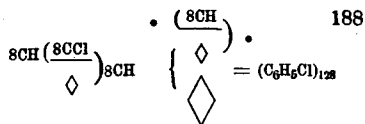
Если это паденіе будетъ сопровождаться выдѣленіемъ полостей $H(\)$ и слѣдовательно образованіемъ HCl , то достроеніе висверсы можетъ завершиться образованіемъ



Удваивая это строение и, въ то же время, переводя 8HCl изъ стержня въ грани, получаемъ

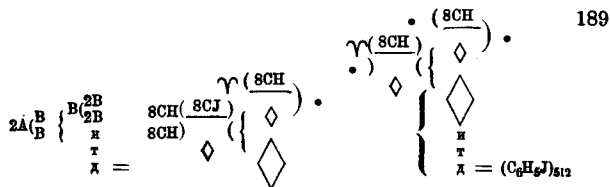


Такъ какъ $C_{12}H_4$: 8HCl заключаетъ въ себѣ ровно столько С, Н, Cl сколько ихъ находится въ 8CH (: 8CCl), то подставляя, получимъ разновидность

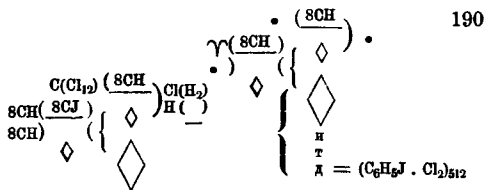


Такъ какъ трудно себѣ представить, какимъ образомъ гексада $C_{12}^{(H_2)} \left(\frac{8HCl}{8HCl} \right)$ могла бы перестроиться въ гексаду $C_{12}^{(H_2)} \left(\frac{8CCl}{8CCl} \right)$, то на строение № 188 нужно смотрѣть, какъ на самостоятельно образованное, а не перестроенное изъ № 187.

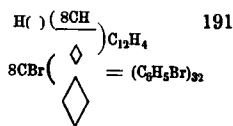
Обозначивъ строение № 188 схемой $2A_{\frac{2B}{2B}}$ и замѣнивъ хлоръ іодомъ, получимъ игольчатое строение



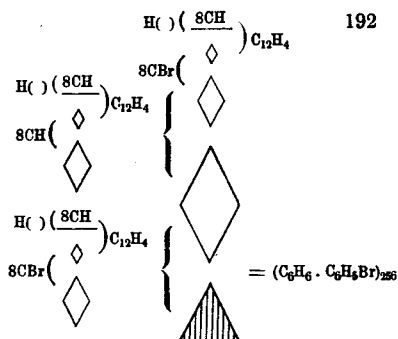
Реальность этого строения подтверждается его способностію, не измѣняя игольчатой наружности, присоединять къ себѣ два хлора, чѣмъ на самомъ дѣлѣ и отличается тѣло C_6H_5J .



§ 26. Если галоидъ, стремясь понизить строевой графикъ бензиновой гексы, успѣетъ, прежде чѣмъ она повалится, засѣсть въ средній узелъ и образовать

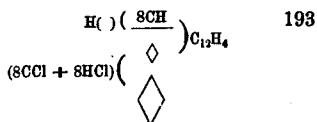


то устойчивость гексы возрастет, так как въсь средней грани значительно увеличился. Получить пропорцію $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ въ узловомъ строеніи еще меньшихъ размѣровъ нельзя, и потому это и есть вѣроятно тотъ изомеръ, который кипитъ при 62° . Соединяясь съ цѣльнымъ, нетронутымъ бензиномъ, онъ образуетъ пропорцію

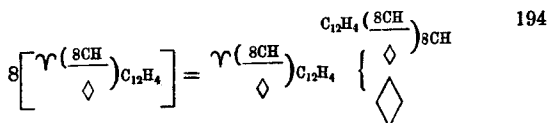


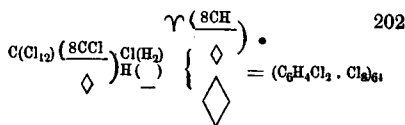
Эта пропорція на самомъ дѣлѣ получается и, при своемъ разрушеніи, даетъ тотъ изомеръ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, который кипитъ при 62° .

Если галогидъ, попавъ въ среднюю грань, успѣетъ задержать въ оной и то H, которое тамъ было, то образуется группировка

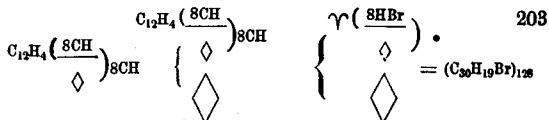


Чтобы эта группировка превратилась въ прочное узловое строеніе, нужно связать 8CCl съ 8HCl , образовавъ изъ оныхъ зехценду $8\text{CCl} \left(\frac{8\text{HCl}}{\diamond} \right)_{8\text{HCl}}$. Такое восьмикратное увеличеніе граней требуетъ такого же увеличенія и стержня. Если при этой полимеризаціи утратятся граньки H(), то восьмикратное увеличеніе стержня образуетъ



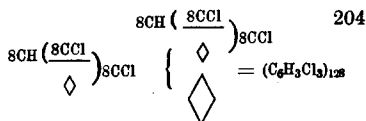


Достигнуть этой пропорции, наполняя хлором второе строение, не удастся. Из компонентов строения № 195 можно (замѣнив хлоръ бромомъ) получить пропорцію

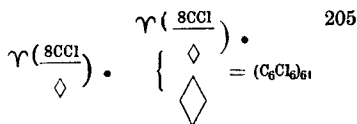


которая на самомъ дѣлѣ получается изъ того изомера, который носитъ название *paradibromobenzine*. Получить эту пропорцію изъ строений № 200 и № 201 не удастся. Изомеры, извѣстные подъ названіемъ *m-dibromobenzine* и *p-dibromobenzine*, имѣютъ способность, при извѣстныхъ обстоятельствахъ, переходить въ пропорціи $C_{48}H_{32}Br_2$ и $C_{75}H_{54}Br_2$. Опираясь на эту способность, можно прійти къ рѣшенію вопроса о строеніи этихъ изомеровъ, но до сихъ поръ еще не удалось получить такихъ узловыхъ строеній для пропорцій 2 : 32 : 48 и 2 : 54 : 75, образованіе которыхъ вытекало бы изъ пропорціи 2 : 4 : 6.

Изъ предъидущаго явствуетъ, что для пропорціи $C_6H_4Cl_2$ есть два существенно различныя строенія: одно изъ нихъ состоитъ изъ компонентовъ $C_{12}H_4$ и $8HCl$, другое изъ $8CH$ и $8CCl$. Возьмемъ въ разсмотрѣніе зехценату образованную изъ этихъ послѣднихъ компонентовъ, т. е. $\left(\frac{8SCH}{\diamond} \right)_{8CCl}$. Узловое сочетаніе шести такихъ зехценадъ образуетъ



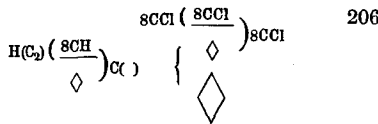
Это, должно быть, есть тотъ трихлоробензинъ, который носитъ названіе симметричнаго, такъ какъ, теряя грабки $8CH$, даетъ



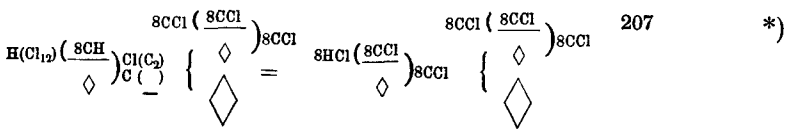
Это мнѣніе подтверждается также нѣкоторымъ сходствомъ, существующимъ между компонентами образующими № 204, и строеніемъ

$\text{Br}(\text{C}_2) \left(\frac{\text{SCH}}{\diamond} \right)_{\text{C}_1} = (\text{C}_2\text{HBr})_{22}$, изъ котораго, хотя и въ маломъ количествѣ, но можно получить симметричный трибромобензинъ. Сходство заключается въ томъ, что первые состоятъ изъ сочетанія SCH и SCCl , а второе изъ сочетанія SCH съ SCBr

§ 27. Если нѣсколько хлѣбныхъ шариковъ, расположенныхъ другъ надъ другомъ, сдвинуть между пальцами, то центральная часть полученной лепешки будетъ образована изъ центральныхъ частей шариковъ. Нѣчто подобное произойдетъ, если внести въ среду наполненную хлоромъ, слѣдовательно въ среду возбужденную электроотрицательно, нѣкоторое число компонентовъ, образующихъ трихлоробензинъ, т. е. $\frac{\text{SCH}(\text{SCCl})}{\diamond}_{\text{SCCl}}$. Четыре такія зехценады, сплющиваясь въ одно общее, сравнительно плоское строеніе, будутъ дробиться такъ, что крайнія граньки SCH станутъ отодвигаться на окраины, а въ центрѣ останется то, что можетъ образоваться изъ четырехъ поставленныхъ другъ надъ другомъ остатковъ $\frac{\text{SCCl}(\text{SCCl})}{\text{SCCl}}$, слѣдовательно двѣ зехценады $\frac{\text{SCCl}(\text{SCCl})}{\diamond}_{\text{SCCl}}$. Изъ этого слѣдуетъ, что изъ четырехъ поставленныхъ другъ надъ другомъ компонентовъ $\frac{\text{SCH}(\text{SCCl})}{\diamond}_{\text{SCCl}}$ образуется строеніе



Такъ какъ это перестроеніе, совершаемое въ хлорной атмосферѣ, будетъ сопровождаться охлореніемъ гранекъ SCH , то въ результатѣ получится

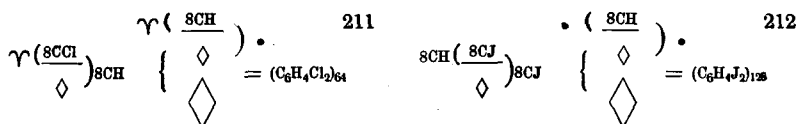


Если бы, вмѣсто отдѣльныхъ компонентовъ $\frac{\text{SCH}(\text{SCCl})}{\diamond}_{\text{SCCl}}$, были внесены въ разсматриваемую среду цѣльные строенія трихлоробензина, слѣдовательно гексады изъ этихъ компонентовъ, то, въ замѣнъ одиночныхъ строеній № 207, получились бы гексады или гексы изъ оныхъ съ пропорціей $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3 \cdot \text{Cl}_6$, какъ это видно изъ строенія

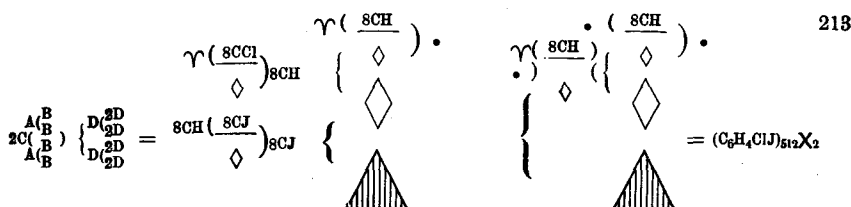
*) Если читатель затруднится въ пониманіи этихъ и послѣдующихъ перестроеній, то это будетъ значить, что онъ недостаточно хорошо усвоилъ себѣ предъидущее. (См. поясненіе къ строенію № 89).

Гдѣ въ этомъ строеніи могутъ размѣститься два дополнительные хлора, можно видѣть изъ строенія № 190.

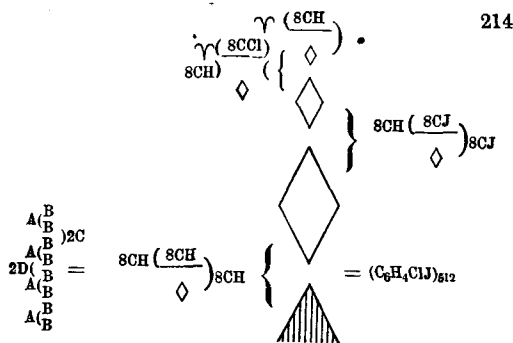
Разсуждая подобнымъ образомъ, приходимъ къ заключенію, что тѣло C_6H_4ClJ , которое получается иногда въ таблицахъ, въ высокой точкѣ кипѣнія, а иногда въ видѣ масла, съ приблизительно той же точкой кипѣнія, должно быть смѣсью $C_6H_4Cl_2$ и $C_6H_4J_2$. Избравъ для этихъ пропорцій строенія



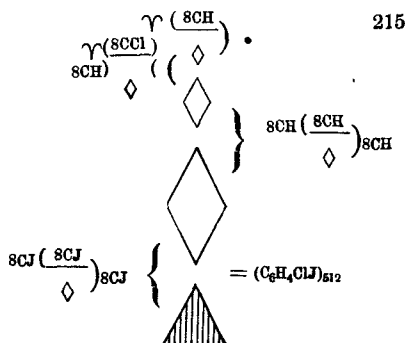
и обозначивъ ихъ схемами A_{B}^{B} и $2C_{\text{2D}}^{\text{2D}}$, получимъ табличное строеніе



На это табличное строеніе можно смотрѣть, какъ на висверсу большой гексы, построенной изъ тѣхъ же компонентовъ, т. е. A_{B}^{B} и $2C_{\text{2D}}^{\text{2D}}$. Вотъ строеніе этой гексы



Если въ этой гексѣ перенесемъ Іодъ изъ 2С въ 2D, то получимъ.

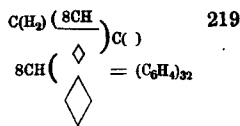


Можно ли было бы такъ легко и такъ просто получить такое большое число узловыхъ строеній для производныхъ бензина и такъ наглядно показать способность оныхъ переходить изъ одной пропорціи, на самомъ дѣлѣ существующей, въ другую пропорцію, на самомъ дѣлѣ получаемую, если бы узловое строеніе, приписанное бензину, не соответствовало дѣйствительности? Съ другой стороны, могло ли бы образоваться то Вавилонское столпотвореніе, которое извѣстно подъ названіемъ бензиновыхъ структуръ, если бы хотя одна изъ оныхъ соответствовала дѣйствительности?

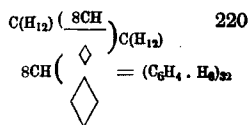
§ 29. Въ заключеніе скажемъ нѣсколько словъ о такъ называемой гидрогенизаціи бензина.

Въ бензинномъ строеніи имѣется ровно столько свободныхъ полостей, сколько нужно для вмѣщенія шести водородовъ, но такъ какъ эти полости образованы изъ Н(), то, на основаніи того, что было выяснено въ началѣ этой статьи, гидрогенизацію бензина слѣдуетъ считать невозможной. Между тѣмъ извѣстно, что многіе, и въ послѣднее время Н. М. Кижнеръ, насыщая бензинъ водородомъ, получали тѣла съ процентнымъ составомъ C_6H_{12} . Это противорѣчіе съ выводами узловой теоріи объясняется такимъ образомъ.

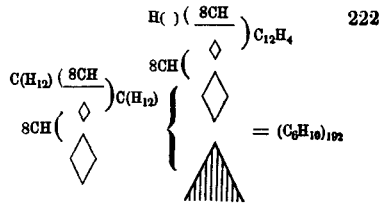
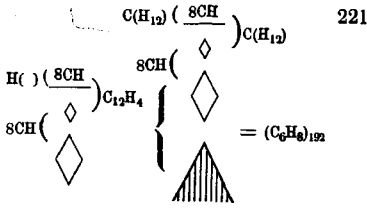
Какъ уже было доказано, бензинъ имѣетъ способность, теряя граньки Н(), переходить въ пропорцію фенилена



а это строеніе, насыщаясь водородомъ, образуетъ

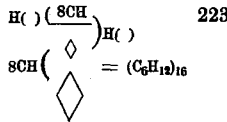


что и принимаютъ за $C_6H_6 \cdot H_6$. Такъ какъ гидрогенизованный фениленъ имѣетъ гексовое расположеніе, то, на основаніи того, что уже было выяснено, и обладаетъ наклономъ къ гексадной полимеризаціи. Справедливость этого вывода подтверждается тѣмъ, что узловое сочетаніе гидрогенизованнаго фенилена съ бензиномъ еще не поврежденнымъ образуетъ пропорціи C_6H_8 и C_6H_{10} , на самомъ дѣлѣ получаемыя.



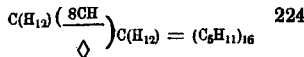
Такое строение тѣлъ C_6H_8 и C_6H_{10} указываетъ на то, что они могутъ получаться только при сравнительно слабыхъ воздѣйствіяхъ кислоты и нагрѣванія, какъ въ смыслѣ числа градусовъ, такъ и въ смыслѣ числа часовъ.

Продолжительное и сильное нагрѣваніе способно разрушить не только стадійныя постройки C_6H_8 и C_6H_{10} , но и гидрогенизованный фениленъ, такъ какъ его компоненты $\text{C}(\text{H}_{12}) \left(\frac{8\text{CH}}{8\text{CH}} \right)$, при обстоятельствахъ поднимающихъ графикъ, могутъ, теряя часть граней, переходить какъ въ $\text{C}(\text{H}_{12}) \left(\frac{8\text{CH}}{\text{C}(\text{H}_{12})} \right)$, такъ и въ $\text{H}(\) \left(\frac{8\text{CH}}{\text{C}_{12}\text{H}_4} \right)$. Переходъ въ $\text{C}(\text{H}_{12}) \left(\frac{8\text{CH}}{\text{C}(\text{H}_{12})} \right)$ можетъ быть обнаруженъ анализомъ, а переходъ въ $\text{H}(\) \left(\frac{8\text{CH}}{\text{C}_{12}\text{H}_4} \right)$ анализомъ не открываемъ, ибо



имѣть ту же пропорцію, что и гидрогенизованный фениленъ.

Что же касается до попытокъ дальнѣйшей гидрогенизаціи, при чемъ появляются тѣла съ большимъ содержаніемъ водорода, чѣмъ какое соотвѣтствуетъ пропорціи C_6H_{12} , то это объясняется раздробленіемъ гидрогенизованнаго фенилена на части, при чемъ получаются осколки



Все вышеизложенное приводитъ къ заключенію, что господствующее ученіе о химическомъ строеніи тѣлъ вообще и ароматическихъ соединений въ частности есть чистѣйшая фантазія, ничего общаго съ дѣйствительностію не имѣющая.

Успѣхи, сдѣланные наукой на почвѣ господствующихъ возрѣній, этого вывода не опровергаютъ, такъ какъ на другой, болѣе реальной почвѣ эти успѣхи могли бы быть еще больше.

М. Тепловъ.

ПЕРЕЧЕНЬ СОЧИНЕНІЙ ПО УЗЛОВОЙ ТЕОРИИ.

I. Три брошюры подъ названіемъ: Мысли о строеніи молекулъ и химическомъ сродствѣ. Были приложены къ журналу Физ.-Хим. Общ. въ 1877, 79 и 80 годахъ. Нынѣ эти брошюры утратили свое значеніе, такъ какъ содержаніе оныхъ, въ болѣе обработанномъ видѣ, вошло въ послѣдующія сочиненія. Тоже можно сказать и про изданную въ 1876 году Брошюру подъ названіемъ: Попытка объяснить, что такое теплота и электричество. Только для желающихъ прослѣдить, какимъ образомъ зарождалась идея объ узловомъ строеніи химическихъ соединеній, онѣ могутъ еще представить нѣкоторый интересъ.

II. Узловая теорія химическихъ соединеній.

Выпускъ I, 1885 года.

Выпускъ II, 1886 года.

Все изданіе обоихъ выпусковъ передано въ собственность Химическаго Общества при СПБ. университетѣ, гдѣ и можетъ быть приобрѣтаемо по 80 коп. за оба выпуска, безъ пересылки. Имѣются также въ продажѣ въ книжномъ магазинѣ Риккера (Невскій проспектъ, № 14).

III. Статьи приложенныя къ журналу Физико-Хим. Общества:

1) Къ вопросу о пространственномъ расположеніи элементовъ. 1888 г. Томъ XX, выпуски 4-й и 5-й.

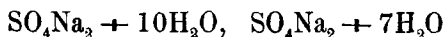
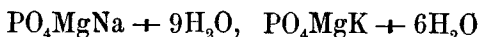
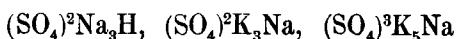
2) Къ вопросу о растворахъ сѣрной кислоты. Томъ XX, выпускъ 8.

3) Углеводороды C_nH_{2n+2} . Томъ XXI, вып. 2-й.

Кристаллическая форма тѣлъ: $S_2O_6Ag_2 + 2H_2O$ и $JO_3Na_3 + 5H_2O$. Тамъ же.

Упрощенное начертаніе узловыхъ строеній. Тамъ же.

4) Узловыя строенія тѣлъ:



Томъ XXI, вып. 3.

- 5) Замѣтки о сульфатахъ SO_4M . Томъ XXI, вып. 5.
- 6) Глюкозы съ точки зрѣнія узловой теоріи. Двѣ статьи. Томъ XXIII, вып. 6 и Томъ XXIV, вып. 1.
Въ первой, а отчасти и во второй статьѣ находится *краткое изложене сущи узловой теоріи*, могущее значительно облегчить пониманіе другихъ статей.
- 7) Сборникъ узловыхъ строеній. Томъ XXIII, вып. 7.
- 8) Объ удѣльныхъ вѣсахъ нѣкоторыхъ сульфатовъ и кое-что объ окислахъ кобальта. Томъ XXIV, вып. 6.

Отдѣльные оттиски вышеперечисленныхъ статей еще имѣются, но въ ограниченномъ числѣ экземпляровъ. Библиотеки, а затѣмъ и вообще химики (не подписчики на журналъ Физ.-Хим. Общ.), желающіе получить эти оттиски (безвозмездно), приглашаются прислать свой адресъ (химики съ обозначеніемъ своего званія) М. Н. Теплоу, Владимірская, № 15.



Изученіе Кристаллизаціи посредствомъ микроскопа дало возможность постигнуть механизмъ образованія микроскопическихъ Кристалловъ. Описаніе этого новаго, поразительно важнаго успѣха Узловой Теоріи имѣеть послѣдовать вслѣдъ за симъ.