

O ATOMOWOŚCI RODNIKÓW

POJEDYNCZYCH I ZŁOŻONYCH

Z KRÓTKIM POGLĄDEM NA TEORYJE CHEMICZNE OSTATNICH CZASÓW

PRZEZ

FERDYNANDA DOLIŃSKIEGO

(Przedstawione na posiedzeniu Towarzystwa dnia 15 Marca 1872 r.)

Teoryja typów objęła w swe prawa związki organiczne i mineralne, grupując i porównywując takowe między sobą bez względu na ich pierwiastkowe pochodzenie. Grupowanie związków chemicznych jest uzasadnione na ich przeobrażeniach czyli metamorfozach, odnosząc ciała do kilku związków typowych bardzo prostej budowy. Stworzyła ona wzory, przedstawiające z jasnością działania chemiczne między ciałami zachodzące, przez co przyczyniła się do wielu nowych odkryć, które najprzód drogą czystej teoryi były przewidziane a następnie drogą doświadczeń wykazane. Ta więc teoryja miała dużo danych dobrej teoryi, lecz porównywając wszystkie związki chemiczne do kilku wybitnych czyli typowych połączeń, popełniła pewnego rodzaju dowolność i wydawała się nieco sztuczną, gdyż nie objaśniała należycie koniecznych warunków istnienia typów.

Zapytywano się często w obozie jej przeciwników dla czego wybrano wodór, wodę i amoniak jako połączenia typowe, do których inne oduosić należy? Dlaczego nie wybrano innych ciał?

Przedmiot ten nie był początkowo przez teoryję typów objaśnionym, ponieważ ona tak jak i każda inna teoryja musi przechodzić i przechodzi przez kolejne udoskonalanie się; w początkach więc swych była niezupełną. Powstała ona z łona teoryi podstawień, łącząc jednocześnie w sobie zasady rodników. Pracę i nowe odkrycia Dumas'a Williamson'a, Gerhardt'a, Laurent'a, Liebig'a, Wöhlera, Hoffmann'a, Kekule'go, Wurtza, Koppa i innych wpłynęły na jej ukształtowanie drogą konieczności uderzających faktów i podobieństw w działaniach chemicznych. Coraz silniej się ustalała pomimo, że nie objaśniała dokładnie jednej z głównych swych zasad, warunków istnienia typów. Miała ona podstawę dość stałą pod innymi względami, utrzymała się, posiadając w sobie to, co w dobrej teoryi nie raz przewidzieć się daje.

Dla czego wybrano trzy typy niewykazuje ona początkowo, lecz dziś ten przedmiot jest objaśnionym. Te typy przedstawiają różne kształty połączenia, które to są w związku, jak zobaczymy, z zasadniczą własnością atomów to jest z atomowością. Zanim zbliżę się do jej określenia i wykazania jej ważności w teorii typów, uważam za konieczne przebieść tylko nowoczesne spostrzeżenia robione w chemii, tak co do budowy czyli układu cząsteczkowego (molekularnego) związków chemicznych, jako też co do ich klasyfikacji, wzajemnej zależności i podobieństwa.

Okres najobfitszy w nowe spostrzeżenia i teoryje chemiczne rozpoczyna się w roku 1834, od chwili kiedy Dumas oznajmia swe prace akademii nauk w Paryżu, które to dały początek teorii podstawień, wpłynęły na rozwinięcie zasad głównych poglądu unitarnego i teorii typów.

Od tej chwili zaczawszy mogę korzystniej skreślić przedmiot, który zamierzam, gdyż zestawiając najwybitniejsze zjawiska i ich objaśnienia, oraz porównując takowe z dawniejszemi, będę dochodził do pewnych teorii, do ich przeobrażeń i w końcu dojdę do celu, dając przez to niejako pewną całość.

Teoryja dualistyczna, której pierwsze pojęcia wydała twórczość Lavoisier'a była utrwaloną i rozwiniętą przez Berzelius'a. On nadał teorii atomicznej podstawę stałą przez oznaczenie ściśle ciężarów atomowych ciał prostych i cechę nową, wprowadzając wzory i równania chemiczne zastosowane do ówczesnego dualizmu. Teoryja elektro-chemiczna służyła mu do objaśnienia dualizmu. Sposób dualistycznego zapatrywania się na związki chemiczne długo panował w nauce, lecz w końcu okazał się niedostatecznym.

W akademii Paryżkiej nauk 13 stycznia 1834 roku Dumas przedstawia swój pamiętnik, w którym się wyraża, że chlor posiada szczególną własność łączenia się z wodorem pewnych ciał, zastępując go atom za atom. Streszczając jego spostrzeżenia dochodzimy do zestawienia następujących praw :

Jeżeli ciało zawierające wodór jest poddane działaniu chloru, bromu, jodu, tlenu i t. p. to za każdy atom straconego wodoru zyskuje ono atom jednego z ciał działających, jeżeli powyższe ciało posiada i tlen, fakt niniejszy ma również miejsce bez żadnej innej zmiany.

Jeżeli ciało zawierające wodór i poddane działaniu wyżej wymienionych posiada wodę, to takowa traci swój wodór bez zastąpienia, przy dalszej zaś stracie wodoru w ciele zastąpienie ma miejsce jak poprzednio.

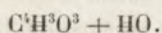
Te prawa są czysto empiryczne, wykazują zastąpienie wodoru chlorem, nie dając jednakże pojęcia jakie miejsce zajmuje nowo wprowadzony chlor w ciele i jaką rolę w nim odgrywa. Laurent pierwszy objawia zdanie, że nowo wprowadzony chlor przez zastąpienie zajmuje miejsce wodoru i odgrywa w nim tę samą rolę co wodór. Taki był początek teorii podstawień, która wywarła stanowczy wpływ na rozwinięcie się nowych zapatrywań w dziedzinie chemii. Uporczywie ją odrzucał Berzelius a z nim i drudzy idąc za jego zasłużoną w nauce powagą. W rzeczy samej, czyż mogli obrońcy teorii elektro-chemicznej przyjąć myśl Laurent'a, że chlor pierwiastek elektro-ujemny może w danych ciałach odgrywać tę samą rolę co wodór, który jest elektro-dodatnym ?

Wkrótce odkrycie związków pochodnych naphtaliny i kwasu trójchlorooctowego popierają mniemanie Laurent'a. Kwas trójchlorooctowy, powstający z kwasu octowego przez zastąpienie trzech atomów wodoru chlorem, nie zmienił swych własności chemicznych, charakter główny ciała został ten sam, jak poprzednio, z wyjątkiem lekkiej zmiany własności fizycznych. Niemniej pracę Regnault'a nad pochodnemi chlorowemi eteru chloro-wodorowego i cieczy holenderskiej stają na poparcie nowej teorii podstawień. Tego rodzaju prace i odkrycia pojawiają się śpiesznie jedne za drugimi. Zastąpienie wodoru, w wielkiej liczbie ciał organicznych, grupą złożoną mianowicie kwasem podazotowym, dało dużo do myślenia i wystąpiło później w teorii typów, dając możność zastą-

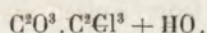
pienia ciał prostych przez rodniki złożone. Tego rodzaju odkrycia zwróciły uwagę uczonych i dały początek walce, która dość długo istniała między przedstawicielami dwóch różnych teorii: dualistycznej i podstawień.

Uczeni pociągnięci powagą Berzelius'a zdawali się uważać teorię podstawień jako zbytęcną, twierząc, że ona jest szczególnym wypadkiem teorii równoważników. Pomimo tego zyskiwała ona zwolenników, przeciwnicy powoli słabli wobec jasności i prawdziwości faktów a zdanie wydane w roku 1839 przez Liebig'a, jednego z najzasłużeńszych chemików ówczesnych i dzisiejszych, że objaśnienia wynikłe z odkrycia Dumas'a, co się tyczy zastąpień, są kluczem do dalszych i bardzo ważnych przekształceń w chemii organicznej, było rozstrzygającym na korzyść nowej teorii.

Berzelius idąc za teorią dualizmu przedstawił kwas octowy wzorem

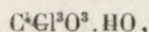
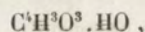


Był on więc wodanem trójtlenku acetylu; zaś kwas trójchlorooctowy miał wzór

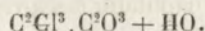
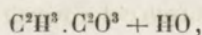


Przedstawiony więc był, jako związek sprzężony (combinaison conjuguee lub copulee) z kwasu szczawiowego i chlorniku węgla w połączeniu z wodą.

Teoryja podstawień dawała obu ciałom następnę wzory :



które wykazują ich zależność od siebie, czyli że kwas trójchlorooctowy jest kwasem octowym w którym 3^y atomy wodoru są zastąpione 3^a atomami chloru. Berzelius zmienia swoje zdanie i kwasowi octowemu nadaje również kształt sprzężony, tak jak go nadał poprzednio kwasowi trójchlorooctowemu. Będziemy więc mieli dla obydwóch kwasów wzory sprzężone :



Widziemy więc, że kwasy powyższe wyrażone wzorami zastąpień zgodnemi z doświadczeniem, przedstawiają [związek bardzo prosty między sobą, tymczasom Berzelius uważa takowe jako dwa związki zupełnie różne. Tak więc niemożliwym jest uważać powyższe kwasy jako dwa ciała różne.

Wzory dualistyczne w chemii organicznej były niesłychanie złożone i często na hypotetycznych danych oparte, o czem możemy mieć pojęcie, rozpatrując kilka związków następujących i porównując takowe z wzorami, jakie dostarczała naówczas teoryja podstawień.

Wzory teorii podstawień,		Wzory Berzelius'a :
Eter zwyczajny	C^4H^3O	C^4H^3O
Pochodny chlorowy eteru	C^4Cl^3O	$C^2O^3 + 5C^2Cl^3,$
Eter szczawiowy	$C^2O^3.C^4H^3O$	$C^2O^3 + C^4H^3O,$
Pochodny chlorowy	$C^2O^3C^4Cl^3O$	$4C^2O^3 + 5C^2Cl^3 = 3(C^2O^3 + C^2Cl^3) + C^2O^3 + 2C^2Cl^3.$

Wspomniałem o związkach sprzężonych, które były utworem Gerhardt'a i nie miały wpływu na teo-

ryje chemii, lecz udowodniały niedostateczność teorii dualistycznej. Często nazwa ta związków była powodem sporów, gdzie Berzelius nie przyjmował jej początkowo, w końcu zaś zgodził się na nią.

Zauważano, że kwas siarczany z pewnymi związkami organicznymi daje połączenia, w których ten kwas nie może być osadzony przez związki rozpuszczalne tlenu baru jak np. w kwasie etylo-siarczanym; ztąd wyprowadzono wniosek, że połączenia tego rodzaju są tak ściśle, że najważniejsza własność kwasu siarczanego znika zupełnie. Niniejsze zjawisko pokazuje, że znajdują się ciała, które są połączone z sobą daleko silniej jak zasada z kwasem w danej soli. Berzelius przedstawia tego rodzaju ciała wzorami złożonymi z dwóch części a raczej z dwóch par, które uważa jako bardzo ściśle z sobą spójone i właśnie ta silna spójność par sprzężonych miała tłumaczyć opór, jakie powyższe ciała przedstawiają podwójnemu rozkładowi. Tworzył on rozliczne związki sprzężone, lecz nie opierał ich istnienia na wypadkach z doświadczeń. Tak coraz dualizm słabiej i zupełnie upadnie w obec nowej teorii, która tworzy ważną epokę w chemii i należy się słuszenie Gerhardt'owi i Laurent'owi. Oni to pierwsi wystąpili przeciwko dawnemu pogładowi i stworzyli nowy nazwany unitarnym. Rzućmy okiem na pracę tych dwóch mężów. Laurent i Gerhardt byli to uczeni, którzy poruszali najtrudniejsze przedmioty w nauce, idąc chętniej w kierunku teorii a niżeli zastosowania. Obdarzeni różnemi zdolnościami podążali do jednego celu, popierając się wzajemnie w swych pomysłach. Pierwszy z nich był odznaczający się na polu doświadczeń i wydawania objaśnień szczegółowych zjawisk, drugi mniej skłonny do śledzenia szczegółów jaśniał zdolnością ogólnego obejmowania przedmiotów. Obaj są nierozdzielni w historii nauki, gdyż trzeba wyrzec, że były to dwa umysły dopełniające się.

Wynikiem ich prac było wykazanie, że każdy związek chemiczny nie jest utworzony z dwóch części zachowujących ten sam charakter budowy po połączeniu, ale że takowy tworzy całość pojedynczą, rodzaj zlepieńca, jeżeli tak rzec wolno, powstałego z ugrupowania ciał składowych utrzymywanych między sobą siłą powinowactwa chemicznego.

Związki naphtaliny naprowadziły Laurent'a na wniosek (*), że chlorek stały naphtaliny zawiera mniej wodoru jak sam naphtalin, gdyż chlor odjął mu część takowego, tworząc kwas solny. Przedstawia więc związek niniejszy jako chlorek nowego węgło-wodoru, zawierającego mniej wodoru jak sam węgło-wodór zwany naphtalinem. Spostrzegamy w tem objaśnienia, że on tu jeszcze nie daje prawdziwego pojęcia o stanowisku chloru w pochodnych chlorowych naphtaliny. Takie zapatrywanie się jego odpowiada zupełnie teorii rodników, gdyż naphtalin tracąc część wodoru pod wpływem chloru zamienił się na inny rodnik, który łącząc się z chlorem wydał chlorek, gdzie chlor odgrywa tę samą rolę jak w chlorkach metalicznych. Teoryja rodników Laurent'a (theorie des noyaux) drugorzędny tylko wpływ wywarła na rozwój nowych teorii. Podług niego cząsteczki związków organicznych są albo rodnikami albo też połączeniami rodników z innemi ciałami będącemi niejako zewnątrz rodnika. Rodniki jego są to grupy atomów węgla połączone z innymi pierwiastkami. Rodnik zawiera stałą oznaczoną liczbę atomów węgla, połączone ze stałą liczbą atomów innych ciał, ugrupowanych około niego w sposób niezmienny. Liczba atomów węgla w rodniku jest w stosunku liczb prostych do liczby atomów innych ciał składających rodniki. Rodniki główne zawierają tylko węgiel i wodór, jeżeli zaś ulegają zmianie przez podstawienie, to zamieniają się na rodniki pochodne.

Ciała zastępujące głównie wodór w rodnikach są: chlor, brom, jod, tlen, azot, również ciała złożone lecz noszące pewien charakter ciał prostych, mogą także w nich zastępować wodór jak np. kwas podazotany, cyjan i t. d... Podług tego każdemu rodnikowi głównemu będzie odpowiadać pewna liczba

(*) W pamiętniku swym o chlorkach naphtaliny (Annales de Chimie et de Physique, t. LII, r. 1883), powiada, co się tyczy chlorku stałego, gdyż ciekły podług niego ma budowę więcej złożoną, że takowy powstał od działania chloru na naphtalin $C^{10}H^4$ i posiada wzór $Ch^2 + C^{10}H^3$, dodając, że chlor zamienił węgło-wodór $C^{10}H^4$ na chlorek stały innego węgło-wodoru, mianowicie $C^{10}H^3$.

rodników pochodnych. W podobnych ciałach, przez zastąpienie wynikłych, liczba atomów i ich układ zostają też same jak w ciele pierwiastkowym, licząc rozumie się grupę złożoną, jeżeli ta wchodzi, za jeden atom.

Pierwiastki jak : wodór, chlor, brom, jod, tlen, siarka mogą się grupować około jednego i tego samego rodnika, tworząc ciała rozliczne należące do tej samej rodziny. Tak np. rodzina etylenu zawiera oprócz niego samego : chlorki i bromki etylenu utworzone przez dodanie dwóch równoważników chloru lub bromu, dalej tlenek etylenu, który jest aldehydem powstałym przez dodanie dwóch równoważników tlenu do rodnika głównego, kwas octowy który, powstał utrwalając cztery równoważniki tlenu przy rodniku. Ciała utworzone przez dodanie tlenu do rodnika Laurent'a posiadają różne własności i te są zależne od liczby równoważników tlenu, które są dodane np. aldehyd, który zawiera dwa tylko równoważniki tlenu jest ciałem obojętnym, kwas octowy, który zawiera ich cztery jest kwasem jednozasadowym, kwas zaś trójzasadowy musiałby powstać z rodnika przez dodanie sześciu równoważników tlenu. Te ostatnie spostrzeżenia wykazują jasno po raz pierwszy wpływ tlenu na zasadowość kwasów.

Laurent zauważył, że liczba równoważników chloru, bromu, tlenu utrwalanych przy rodnikach (noyaux) jest zawsze parzystą i że nigdy nie ma wypadku utrwalenia przy nich jednego równoważnika powyższych ciał. Podług niego ilość chloru lub tlenu utrwalona nie może przechodzić pewnej granicy, tak w rodniku jak i zewnątrz niego, bez naruszenia pewnego rodzaju równowagi, która wywołuje rozdzielenie cząsteczki na dwa lub więcej związków należących do innego szeregu np. chlorał rozpada się pod wpływem tlenku potassu na mrówczan i chloroform. Streszczając to wszystko widzimy, że Laurent zajmuje się nie tylko grupowaniem ciał w pewne rodziny podług natury i układu ich atomów ale stara się z budowy ciał objaśnić ich własności. Początkowo nie określa on stanowiska chloru w podstawieniach lecz dopiero w następstwie. Teoryja rodników a raczej rdzeni Laurent'a, jak widzimy jest obfita w szczegóły nową cechę noszące, zaś rozprawa, jaką przedstawił w Sorbonie 20 Grudnia 1837 r. wykazuje jego trafne porównanie związków złożonych, podług niego, z rodników i atomów dodatkowych przy nich utrwalanych, z ciałem skryształizowanym pojedynczą budowę przedstawiającym, a niecałkowicie podwójną jak ją dualizm przedstawiał. Nie przesądza więc Laurent, czy cząsteczki składające ciało złożone zachowują w związku ten sam charakter budowy co go posiadały przed połączeniem i czy rzeczywiście zasada i kwas gotowe niejako w danej soli są złączone.

Jego objaśnienia jak ku końcowi się okazują mają za zasadę teoryję podstawień.

Wyobraźmy sobie powiada on graniastosłup 16^ościenny, którego oczywiście każda podstawa będzie miała 16 krawędzi i 16 kątów bryłowych. Umieściwszy na każdym z tych kątów jedną cząsteczkę (atom) węgla i pośrodku każdej krawędzi podstaw cząsteczkę (atom) wodoru otrzymamy graniastosłup, który przedstawi nam rodnik główny $C^{32}H^{32}$; położmy pośrodku podstaw tego graniastosłupa po cząsteczce wody, otrzymamy graniastosłup, zakończony niejako piramidami, wzór więc nowego ciała będzie $C^{32}H^{32} + 2H^2O$. Przez pewnego rodzaju odczynniki chemiczne możemy oddzielić wodę od danego ciała; porównyując to odzielenie w tej chwili do łupliwości krystalograficznej, czyli odłamawszy piramidy wodę składające od danego graniastosłupa, pozostanie nam kształt początkowy główny.

Jeżeli wprowadzimy w zetknięcie rodnik główny z chlorem lub tlenem, to te ostatnie odciągną od niego cząsteczkę wodoru skutkiem siły swego powinowactwa, czyli graniastosłup powyższy traci jedną krawędź i musiałby się rozpaść, gdybyśmy na miejsce tej krawędzi (wodoru) nie wstawili innej jej równoważnej jak chloru lub tlenu. Będziemy więc mieli w taki sposób graniastosłup (związek chemiczny przedstawiający) 16^o ścienny, w którym liczba kątów bryłowych (atomów węgla) do liczby krawędzi (summy atomów chloru i wodoru) będzie w stosunku jak 32^a do 32^{obch}. Chlor lub tlen, które łączą się z wodorem w naszej figurze tworzą kwas solny lub

wodę, które to mogą się wydzielać na zewnątrz lub zostać w graniastosłupie, umieszczone będąc na jego podstawach i przedstawiając niejako piramidy. Łupliwość pozwala nam oddzielić piramidy, czyli inaczej działaniem wodoru tlenku potasu, możemy odjąć piramidę kwasu solnego. Lecz ów woda nie jest w stanie pochwylić chloru, który jest w samym graniastosłupie i jeżeli go odciągnie dla połączenia, to trzeba takowy natychmiast zastąpić przez inną krawędź (ciało) równoważną. Można sobie wyobrazić graniastosłup pochodny (rodnik a raczej rdzeń pochodny) w którym na 32 kąty bryłowe węgiel przedstawiające znajduje się 8 krawędzi wyobrażających wodór, 8 tlen, 4^y chlor, 4^y brom, 4^y jod i 4^y cyjan; jego kształt i wzór będą podobne zupełnie do kształtu i wzoru pierwotnego graniastosłupa (rodnika głównego). W tego rodzaju uobrazowaniu swej teorii, której zasadą, jak tu jasno widzimy, jest teoria podstawień, Laurent porównał połączenia ciał organicznych do budowy bryły czyli kryształu tworzącego całość pojedynczą; nie ma tu już więc nic z pojęć dualistycznych. Dumas przedstawia także związki chemiczne jako pojedyncze całości, porównując takowe do układu planetarnego; w tych to związkach atomy składowe są utrzymywane w spójni przez siłę powinowactwa chemicznego, która mając swoje siedlisko w łonie atomów, znajdujących się w odległościach nieskończenie małych od siebie, musi też działać w sposób bardzo złożony.

Teoria rdzeni Laurent'a daje łatwość klasyfikowania ciał w szeregi, których pojęcie ukazuje się tu po raz pierwszy. Obejmuje on w jeden szereg wszystkie te ciała, które mają rodnik główny lub jeden z jego pochodnych za wspólny. Ciała tak klasowane pomimo, że posiadają cechę główną wspólną różnią się jeszcze między sobą naturą rodnika, który może być główny lub pochodny jak również liczbą i naturą atomów, które są dołączone do rodnika, różnią się więc typem do jakiego należą; ztąd powstaje pewna liczba typów dla każdego szeregu. W tworzeniu typów Laurent posuwał się aż do przesady. Jedne z nich zostały do dnia dzisiejszego w nauce, mianowicie te, które sobie właściwe funkcje spełniają jak: anhydrydy, aldehydy, amidy, kwasy amidowe, drugie zaś jak protogenidy, camphidy i t. p. zupełnie znikły w nauce. Tak więc teoria rdzeni Laurent'a jest samodzielnym jego utworem, opiera się na teorii podstawień, tak samo jak później to czyni ogólna teoria typów, która ma trochę wspólnego z teorią Laurent'a.

Przejdźmy teraz do innych badań. W roku 1842 Gerhardt przedstawia swe prace akademii nauk w Paryżu pod tytułem: Poszukiwania nad klasyfikacją chemiczną związków organicznych (*Récherches sur la classification chimique des substances organiques*) i rozwijając takowe, w następstwie wygłasza jeden fakt pewnej doniosłości a mianowicie, że jeżeli z działania wzajemnego ciał organicznych na siebie powstaje woda lub kwas węglany, to ilości tych ciał utworzonych nie odpowiadają nigdy tym, które nazywano równoważnikami; ilość tych ciał odpowiadała dwóm równoważnikom lub wielokrotnej tych ostatnich. Gerhardt zwrócił uwagę na ten fakt, który zdawał się pokazywać błędy popełnione w oznaczaniu wielkości cząsteczkowych ciał organicznych lub w oznaczeniu równoważników węgla i tlenu. Trzeba się zgodzić podług Gerhardt'a na jedno z dwóch: albo wzory H^2O^2 i C^2O^2 przedstawiają jeden tylko równoważnik, lub wyrażają sobą takowych dwa. Pierwsze przypuszczenie zmusza nas do podwojenia wzorów związków mineralnych, ażeby takowe były zgodne ze wzorami związków organicznych. Podług zaś drugiego przypuszczenia należy podzielić przez dwa wzory związków organicznych i te ostatnie Gerhardt przyjął.

Otrzymuje on te same wagi atomowe co Berzelius dla tlenu, wodoru, węgla i azotu to jest dla ciał zwykle występujących w związkach organicznych i odnosi wagi atomowe powyższych ciał do wagi atomu wodoru przyjętego za jedność. Wykazuje on, że Berzelius doszedł do wzorów dla wielkiej liczby związków organicznych, dwa razy większych od tych, które należało im

przypisać. Berzelius oznaczył najprzód równoważniki kwasów, biorąc do analizy sole ołowiu lub srebra; uważał on za równoważnik kwasu pewną ilość takowego, która była połączona w soli srebra z pewną ilością tlenu srebra zawierającego jeden równoważnik srebra. Owoż tedy Berzelius przypisał równoważnikowi srebra wagę dwa razy większą od tej, która powinna mu być nadana, ztąd wypada, że i równoważnik kwasu jest dwa razy za wielki. To wszystko odnosi się także do kwasów organicznych jednozasadowych i związków mających z niemi pewne wspólne własności. Zobaczmy w jaki sposób Gerhardt dochodzi dla czego uczony szwedzki przyjął wagę atomu srebra dwa razy za dużą. Wychodzi on z tego, że jeżeli woda H^2O zawiera dwa atomy wodoru i jeden tlenu, tlenek srebra Ag^2O powinien mieć budowę do niej podobną. Tlenek ten winien zawierać na jeden atom tlenu dwa atomy srebra i waga jednego z nich powinna być połową tej wagi, którą Berzelius przypisał równoważnikowi srebra w tlenku srebra, składającego się podług niego z jednego równoważnika tlenu i jednego równoważnika srebra.

Wagi atomowe metali Berzelius'a są podzielone w układzie Gerhardt'a przez dwa. Wzory oparte na tym ostatnim układzie wag atomowych zdawały się być ściśle z sobą porównaniami i Gerhardt słusznie twierdził, że podwójne wzory związków organicznych Berzelius'a nieodpowiadają w zupełności wzorom połączeń mineralnych n. p. wzór alkoholu który odpowiada 4^m objętościom jego pary nie był zgodnym z wzorem wody, który odpowiada 2^{om} objętościom. Podzielmy przez dwa wzór alkoholu to on będzie odpowiadać dwom objętościom swej pary tak samo jak wzór wody.

Gerhardt określa cząsteczki związków chemicznych, tak jak i Laurent, mówiąc, że one są utworzone przez nagromadzenie atomów pojedynczych utrzymywanych siłą powinowactwa chemicznego. Wielkość i waga tych cząsteczek zależne są od liczby i natury atomów składowych. Nadto stawia jasno, że cząsteczka ciała złożonego jest to najmniejsza ilość takowego, mogąca istnieć w stanie wolnym, wchodzić w związki z drugimi cząsteczkami lub się wydzielać na zewnątrz, oraz że cząsteczki ciał różnorodnych różnią się między sobą naturą i liczbą atomów, możemy więc powiedzieć również, że one różnią się między sobą ich wielkością. W ten sposób dochodzimy do porównania ciał biorąc za punkt wyjścia ich cząsteczki powyżej określone, których wielkości względne oznaczyć możemy, odnosząc takowe do pewnej cząsteczki przyjętej za jednostkę. Wszystkie ciała i wszystkie działania chemiczne powinny mieć wspólną miarę i w takim tylko warunku wielkości względne cząsteczek związków mogą być oznaczone dokładnie. Gerhardt bierze za jednostkę wspólną dla cząsteczek, cząsteczkę wody do której należy odnosić ciała i które to powinny zajmować tak jak ona 2^{ie} objętości w stanie gazu lub pary.

Wzory więc cząsteczkowe wyrażają wielkości cząstkowe, które mając wspólną jednostkę miary są porównane między sobą i dają warunek niezbędny dla istnienia równań chemicznych.

Najważniejsza strona teorii Gerhardt'a pokazuje się tam, gdzie on daje pojęcie oznaczenia wielkości cząstkowych, oparte na zasadzie praw objętości, i wag cząsteczkowych oparte na podstawie wynikłej z porównania ciężarów gatunkowych ciał w stanie gazu lub pary. Ten pogląd zastosowywa jednocześnie do związków organicznych i mineralnych.

Jak wiadomo Berzelius oznacza amoniak wzorem Az^3H^6 , który zajmuje 4^y objętości i składa się z dwóch atomów azotu i sześciu wodoru. Podług Gerhardt'a wzór ten powinien być $AzH^3 = 2$ objętościom i składać się z jednego atomu azotu i z trzech wodoru.

Niektóre wzory Berzelius'a schodzą się z wzorami Gerhardt'a lecz inne znowu są zupełnie różne. Rzućmy okiem na dwa szeregi ciał niżej przedstawionych, w których związki wyrażone są wzorami opartymi na dwóch różnych układach wag atomowych.

	Wzory Berzelius'a :	Wzory Gerhardt'a :
Woda	$H^2O = 2$ obj.	$H^2O = 2$ obj.
Kwas solny	$H^2Cl^2 = 4$ obj.	$HCl = 2$ obj.
Amoniak	$Az^2H^6 = 4$ obj.	$AzH^3 = 2$ obj.
Kwas azotany	$Az^2O^5 \cdot H^2O = 4$ obj.	$AzHO^3 = 2$ obj.
Kwas siarczany	$SO^3H^2O = 4$ obj.	$SH^2O^3 = 2$ obj.
Kwas octowy	$C^4H^8O^4 = 4$ obj.	$C^2H^4O^2 = 2$ obj.
Eter zwyczajny	$C^4H^{10}O = 2$ obj.	$C^4H^{10}O = 2$ obj.

Korzystając z porównania wzorów połączeń opartych na dwóch różnych układach wag atomowych podaje w następnej tablicy wagi atomowe Gerhardt'a, Berzelius'a i nowe wagi ostatecznie przyjęte. Czynie to zaś dla tego, by ułatwić porównania i spostrzeżenia, które czytelnik znajdzie, lub sam na takowe naprowadzonym będzie. Wagi atomowe tych trzech systematów są odniesione do atomu wodoru przyjętego za jedność.

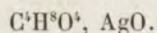
Symbole ciał, których wagi atomowe ostatecznie przyjęte, są dwa razy większe od równowników należy uważać podług nowego sposobu pisania wzorów jako przekryślane linijką np. Θ , S, ϵ , Ba, Ca, i t. p.

Wagi atomowe Gerhardt'a		Wagi atomowe Berzelius'a		Nowe wagi atomowe		
H	1	1		1		
O	16	16		16		
Az	14	14,02		14		
Cl	35,5	35,52		35,5		
Br	80	80,09		80		
J	127	127,08		127		
Fl	19	18,70		19		
S	32	32,19		32		
Se	79,5	79,37		79		
Te	129	128,40		129		
Ph	31	31,41		31		
As	75	75,22		75		
C	12	12,04		12		
Bo	41	21,28	} której $\frac{1}{2} = 10,91$	41		
Si	»	44,51		} » $\frac{2}{3} = 29,66$	28	
Zr	»	67,26			} » $\frac{4}{3} = 89,6$	89
K	39	78		39		
Na	23	46,43		23		

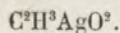
Wagi atomowe Gerhardt'a		Wagi atomowe Berzelius'a	Nowe wagi atomowe
Li	7	13	7
Ag	108	216	108
Ba	68,5	137,06	137
Sr	43,75	87,48	87,5
Ca	20	40,32	40
Mg	12	25,34	24
Al	13,75	27,39	27
Mn	27,5	55,23	55
Cr	26,25	52,70	53,5
Ur	60	118,88	120
Fe	28	56,17	56
Ni	29,5	56,19	59
Zn	32,6	65,66	65,2
Cd	56	111,66	112
Cu	31,75	63,39	63,5
Pb	103,5	207,47	207
Bi	210	213,20	210
Sn	59	117,83	118
Ti	25	48,3	50
Mo	48	95,53	96
Tu	92	190,44	184
V	»	137,22	68,6
Sb	122	129,24	122
Hg	100	200,52	200
Rh	»	104,48	104,4
Pd	»	106,64	106,6
Pt	98,5	197,44	197,5
Ir	98,5	197,44	198
Rh	»	»	104,4
Os	»	199,13	199,2
Or	»	196,98	197 i t. p.

Wracając do wzorów widzimy, że te tylko z pomiędzy nich są jednakowe, które odpowiadają 2^m objętościom i skład których wchodzi H, O, Az, Cl, C, nadto, że wzory Berzelius'a odpowiadające 4^{em} objętościom są podwójne względem wzorów Gerhardt'a. W siarczanie srebra SAg^2O^3 Gerhardt przyjmuje dwa atomy srebra, gdyż kwas siarczany SH^2O^4 jest dwuzasadowy posiada więc dwa atomy wodoru, mogące być zastąpione przez dwa atomy metalu. Dawna teoria powiada, że ten kwas składa

się z cząsteczki kwasu bezwodnego połączonego z cząsteczką wody SO^3 , H^2O ; w soli cząsteczka wody jest zastąpiona przez cząsteczkę zasady i daje SO^3 , AgO , w tym tu wypadku te dwa wzory siarczanu schodzą się ale tylko co do wielkości cząsteczkowej. Związek niniejszy zawiera przynależną ilość pierwiastków do utworzenia cząsteczki kwasu i cząsteczki zasady. Inaczej się dzieje w octanie srebra, któremu Berzelius przypisuje wzór zawierający jeden równoważnik kwasu i jeden równoważnik tlenu

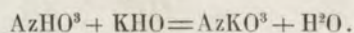


Wzór ten podzielony przez dwa, podług Gerhardt'a, więc zawierający jeden tylko atom metalu, nie może być uważany jako posiadający jeden równoważnik tlenu, lecz jako połowe równoważnika takowego, co jak wiadomo nie może być zgodnem z zasadami dawnej teorii. Gerhardt daje tej soli wzór

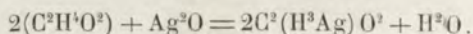


Toż samo da się zastosować i do innych kwasów jednozasadowych. Z powyższego wypada, że niemożliwem było przedstawiać sole jako złożone z dwóch osobnych cząsteczek.

Gerhardt, jak powiedziałem, miał dar uogólniania objaśnień zjawisk chemicznych i wyciągania z nich wniosków, zastanawiając się więc nad spostrzeżeniami i poglądami Laurent'a i Dumas'a, pod względem związków organicznych, przedstawia on sole, kwasy i zasady mineralne, jako istoty złożone z cząstek jednorodnych, których niektóre atomy składowe mogą być zastąpione innymi przez działanie podwójnego rozkładu. Takie przedstawienie związków w kształcie cząsteczek pojedynczej budowy a nie podwójnej dało początek teorii unitarnej. Kwas więc podług niej jest to ciało zawierające wodór, który to może być zastąpiony równoważną ilością metalu



W niniejszym równaniu wykazane jest działanie chemiczne dwóch cząsteczek i wypadkiem tego działania są dwie cząsteczki nowo utworzone przez podwójny rozkład, ilość zaś wodoru, która opuszcza kwas jest dostateczną do utworzenia wody z pierwiastkami tlenu potassu, z którego potass odchodzi. Nicco inaczej się dzieje w działaniu kwasu octowego na tlenek srebra



W tym wypadku gdzie tlenek srebra zawiera dwa atomy srebra, żeby działanie chemiczne nastąpiło koniecznym i dostatecznym jest, aby dwa atomy wodoru odeszły od kwasu i zajęły miejsce srebra dla utworzenia wody, a to wtedy tylko będzie miało miejsce, jeżeli dwie cząsteczki kwasu rozpoczną działanie na jedną tlenku, jak w rzeczy samej równanie wykazuje.

Teoryja unitarna przedstawia kwasy i sole jako posiadające też samą budowę; pierwsze są sole wodorne a drugie metaliczne. Gerhardt wszedł na myśl swej teorii korzystając z prac Davy'ego, Dulong'a i Liebig'a. Davy w roky 1815 ogłosił pamiętnik o kwasie jodanym gdzie mówi: «Wodór gra rolę zasadniczą w budowie i tworzeniu się kwasów, on to łączy się z jodem zamieniając go na kwas jodo-wodorny, również tenże wodór tworzy kwas złożony z jednego równoważnika jodu i sześciu równoważników tlenu, które są połączone z jego jednym równoważnikiem, ten kwas jest kwasem jodanym; w kwasie chloranym wodór zajmuje podobneż stanowisko». Mówiąc zaś o chloranach wyraża się, że chloran potażu tracąc przez ogrzanie swój tlen zamienia się na chlorek, sól również obojętną, jak poprzednia i że tlen w nim nie jest rozdzielony między chlor i potass ażeby z takowymi tworzyć kwas i zasadę; chloran potażu nie zawiera tych części skła-

dowych lecz posiada KClO^6 i te pierwiastki tak są w nim ułożone, że potass zajmują to miejsce, które wodór zajmował poprzednio w kwasie chloranym. Wkrótce potem Dulong porównał kwasy wodorne z tlenowymi, twierdząc, że te ostatnie zawierają także wodór, lecz on jest połączony nie z ciałem prostym ale z rodnikiem tlenowym odgrywającym rolę ciała prostego. On to biorąc pod uwagę znany rozkład szczawianu srebra pod wpływem temperatury, uważał go jako kwas węglany, do którego dodane jest srebro; przyjmował nadto, że kwas szczawiowy jest kwasem węglanym do którego dodany jest wodór i że ten wodór w czasie tworzenia się szczawianów, jest zastąpiony metalem z danego tlenku, tworząc sam z tlenem tego ostatniego wodę. Dulong nadmienia, że to zapatrywanie się daje się zastosować do wszystkich kwasów tlenowych i łączy takowe z wodornymi. Liebig również traktował ten przedmiot w swoim pamiętniku o kwasach wielozasadowych, gdzie wyraża się, że powinowactwo kwasów do tlenków znajduje główny warunek swego bytu w sile wielkiego powinowactwa wodoru kwasów do tlenku tlenków.

Gerhardt czerpał trochę dla swej teorii unitarnej w pracach Laurent'a i Dumas'a, a ostatnie przytoczone fakta przekonywają, że badania trzech poprzednio wspomnianych uczonych naprowadziły go na jej myśl. To wszystko nie odejmuje mu wcale zasługi w niniejszym przedmiocie, gdyż on wzięwszy myśl w zawiązku jeszcze będącą rozwinął ją i utworzył teorię podług swego sposobu widzenia.

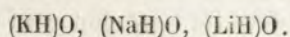
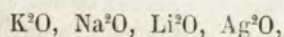
Na teorię więc unitarną składały się prace wielu ale te zostały umiejętnie streszczone i złane w jedno przez Gerhardt'a, dając całość wzbogaconą jego własnymi spostrzeżeniami.

Zwróćmy się do wag atomowych Gerhardt'a, które, trzeba wyznaczyć, nie miały ogólnego uznania chemików. Wiemy, że on porównał tlenki metali z wodą H^2O dając im wzór ogólny R^2O . Podzielił przez dwa równoważniki metali, dla otrzymania swych wag atomowych. Ciężar gatunkowy rtęci porównany z gęstością tlenu zdawał się popierać jego mniemanie, gdyż jak wiemy

$$\frac{2.6,9}{1,1056} = \frac{200}{16}$$

gdzie 6,9 jest ciężarem gatunkowym rtęci a 1,1056 ciężkość gatunkowa tlenu, jeżeli więc 16 jest wagą atomową tlenu to 100 będzie wagą atomową rtęci. Ten dowód był niedostateczny, jak zobaczymy później; nadto zmniejszenie wag atomowych większej liczby metali jest w sprzeczności z prawem Dulong'a i Petit'a. Regnault zauważył, że to ostatnie prawo stosuje się do wszystkich pierwiastków z małym wyjątkiem, lecz żeby i takowe podejść pod ogólne prawo dostatecznym jest rozdzielić równoważniki: wodoru, azotu, chloru, bromu, jodu, fosforu, arsenu, potassu, sodu i srebra i że równoważniki powyższych eiał otrzymane przez cieplik gatunkowy są o połowę mniejsze od tych, które dały spostrzeżenia chemiczne.

Dzieląc przez dwa równoważniki powyższych ciał powracamy do wag atomowych Berzelius'a. Gerhardt rozszerzył zasadę dzielenia równoważników przez dwa i do metali, Regnault zaś tworzy tę zmianę tylko w równoważnikach, potassu, sodu, litu i srebra. Pierwszy daje tlenkom metalicznym wzór ogólny R^2O , drugi ogranicza się tylko na tlenkach alkalicznych i tlenku srebra, których wzory są;



Tlenki innych metali, które posiadają na jeden atom tlenu jeden atom metalu przedstawia wzorem RO . Każdy więc atom tych ostatnich metali równoważny jest dwom atomom potassu lub

dwóm atomom wodoru; to właśnie co dziś nazywają, że one są dwuatomowe jak na przykład bar, który jest równoważny dwóm atomom wodoru.

Porównyując trzy rodzaje wag atomowych widzimy, że nowe wagi są takie same jak u Berzelius'a za wyjątkiem potassu, sodu, litu i srebra.

Nowy systemat wag atomowych obecnie przyjętych jest odpowiedni dzisiejszemu stanowi nauki, gdyż zgodnym jest ze spostrzeżeniami fizycznymi, które nam służą do sprawdzeń przy oznaczaniu wag atomowych, i co się rozumie ze spostrzeżeniami chemicznymi. Zwróćmy uwagę na dane fizyczne.

Wagi atomowe obecnie przyjęte są te same, które otrzymać można ze znanego prawa Dulong'a i Petit'a za wyjątkiem trzech ciał to jest: węgla, krzemu i boru. Lecz ten wyjątek tak samo jak nie obala prawa Dulong'a i Petit'a tak również nie stoi na przeszkodzie powyższego twierdzenia:

Wiemy, że węgiel, krzem i bor znajdują się w stanie wolnym pod kilkoma postaciami zależnymi zapewne od układu wewnętrznego ich cząsteczek. Różne odmiany węgla posiadają różny ciepłik gatunkowy a przez to samo muszą mieć różne równoważniki ciepła. Dla innych pierwiastków równoważniki ciepła zgodne są z wagami atomowymi wyprowadzonymi na zasadach chemicznych. Zauważano, że nie ma żadnego prostego stosunku między równoważnikiem ciepła węgla i wagą jego atomową co się okazuje porównyując niniejsze równoważniki ciepła z wagą atomową.

r. c.

Węgiel zwierzęcy	24,5	
Grafit	32,0	Waga atomowa węgla = 12.
Dyjament	43,5.	

Iloczyn stały oznaczony wzorem $AC=6,4$ jest znacznie różny dla węgla krzemu i boru od 6,4. Dla pierwszego ciała (grafitu) $AC=2,4$, dla dyjamentu zaś 4,76, dla krzemu jest równy 4,92 a dla boru 2,75. Jeżeli prawo Dulong'a wyrażone wzorem $AC=6,4$ jest ściśle w takim razie musimy przyjąć, że tak jak rozmaite odmiany węgla mają różny ciepłik gatunkowy, tak też one posiadać winny rozmaite wagi atomowe, które to powinny być takie same jak równoważniki ciepła wyżej wymienione. W rzeczy samej ten wniosek poparty jest związkiem $Gr^3H^3O^5$ odkrytym przez Brodie, w którym Gr oznacza grafit i posiada wagę atomową 33 mało różniącą się więc od równoważnika ciepła 32. To wszystko nas naprowadza na myśl, że trzy różne stany węgla powinny dawać różne związki, przynajmniej co się tyczy grafitu, jak wspomniałem, to mniemanie się sprawdza. Takie jest tłumaczenie wyjątku węgla w prawie Dulong'a, toż samo można by powiedzieć o krzemie i borze.

Prawo Dulong'a dla ciał stałych nie jest tak ściśle dla gazów jak mniemano, jednakowoż w wielu bardzo razach służyć może do pewnego rodzaju sprawdzeń w spostrzeżeniach chemicznych. Ciała złożone posiadające tę samą budowę atomową mają ten sam ciepłik atomowy i pomimo kilku wyjątków przez Koppa odkrytych prawo to dla ciał złożonych godne jest uwagi, gdyż sprawdza się w wielu bardzo grupach ciał złożonych i to wtedy tylko jak przyjmujemy nowe wagi atomowe; tak np. grupy ciał przedstawione ogólnymi wzorami RCO^3 i $RSiO^3$ mają ten sam ciepłik atomowy, jeżeli przyjmujemy dla węgla wagę atomową = 12, dla Si = 28. Chlorki cyny, tytanu i krzemu posiadają ten sam ciepłik atomowy z warunkiem, jeżeli chlorkowi krzemu nadamy wzór $SiCl^4$ a przez to wagę atomową krzemu = 28 i t. p. Tak więc widzimy, że spostrzeże-

nia fizyczne co się tyczy ciepłotności atomowych w związkach węgla i krzemu, służą do sprawdzenia nowych wag atomowych samego węgla i krzemu wyprowadzonych z danych chemicznych, pomimo, że te ciała w stanie wolnym tworzą wyjątek od prawa Dulong'a i Petit. Porównywając równoważniki ciepła wielu związków dochodzimy, że one są równe summie ciepłotności atomowych ciał składowych co wzór $CA = n \cdot 6,4$ pokazuje gdyż $n =$ liczbie atomów składających ciało. To prawo nie jest ogólnem dla wszystkich związków. Jest ono ścisłe dla chlorków, bromków i jodków. W jodku rtęci, jod i rtęć posiadają też same ciepłotność atomową jak w stanie wolnym. W niektórych więc razach możemy się posługiwać niniejszym prawem. Tak naprzykład opierając się na zasadzie wzoru $CA = n \cdot 6,4$ gdzie n oznacza liczbę atomów składowych ciała, którego ciepłik gatunkowy jest C a A wagą cząsteczkową, zaś $6,4$ średnia stała oznaczająca ciepłik atomowy ciał prostych, możemy oznaczyć wagę atomową rtęci, będąc w wątpliwości czy takowa winna być 100 lub 200. W pierwszym razie jeżeli oznaczemy 100 rtęci przez symbol Hg , wtedy chlorki, bromki i jodki rtęciawe (mercurousum) i rtęciowe (mercuricum) będą miały następnne wzory

Związki rtęciawe	Związki rtęciowe
Hg^2Cl	$HgCl$
Hg^2Br	$HgBr$
Hg^2J	HgJ

Jeżeli zaś oznaczemy 200 rtęci przez symbol przekryślony Hg to otrzymamy następnne wzory dla powyższych związków

$HgCl$	$HgCl^2$
$HgBr$	$HgBr^2$
HgJ	HgJ^2

Biorąc teraz pod uwagę ciepłik atomowy tych związków, musimy przyznać, że te drugie wzory wyrażają rzeczywiście ich skład atomowy i waga rtęci = 200. Dla tych związków we wzorze $CA = n \cdot 6,4$, $n = 3$ dla związków rtęciowych a $n = 2$ dla związków rtęciawych i ciepłiki atomowe obrachowane z powyższych wzorów są takie same jakie otrzymujemy za pośrednictwem ciepłika gatunkowego wprost z doświadczenia

Ciepłik atomowy z doświadczenia	Ciepłik atomowy ze wzoru
$HgCl^2 = 18,67$	19,2
$HgJ^2 = 19,06$	19,2
$HgCl = 24,51$	25,6
$HgJ = 25,85$	25,9

Niniejsze przykłady, na których się ograniczam, jak nie mniej i inne, stwierdzają prawdziwość nowych wag atomowych wyprowadzonych na zasadach chemicznych. Nowe wagi atomowe są zgodne nie tylko z prawem fizycznym Dulong'a, ale również z prawami opartymi na stosunku jaki zachodzi między gęstością ciał i ich wagami cząsteczkowymi, co zobaczymy wkrótce, lecz przedtem dla samego porządku rzeczy należy przebiec pewne względy przygotowawcze.

Wiadomo, że w roku 1805 nie był jeszcze oznaczony dokładnie stosunek objętości tlenu i wodoru

w wodzie. Przyjmowano, że woda składa się z 12^u objętości tlenu i 23^{ech} objętości wodoru, albo, że objętości tych gazów w wodzie są w stosunku 100 : 203, nareszcie byli i tacy, którzy przyjmowali, że stosunek objętości mniejszych ciał jest 72 : 143. Dopiero prace Gay-Lussac'a i Humboldt'a wykazały, że objętości powyższych gazów w skład wody wchodzących są w stosunku 1 : 2.

W kilka lat potem Gay-Lussac ogłosił swe prawa co się tyczy objętości ciał wchodzących w związki i objętości ciał utworzonych, a mianowicie ;

1) Dwie objętości jednego gazu łącząc się z jedną objętością drugiego, dają związek zajmujący dwie objętości ; nastąpiło więc zgęszczenie o 1/3 objętości.

2) Jedna objętość jednego gazu łącząc się z jedną objętością drugiego daje związek zajmujący 2^{ie} objętości ; tu więc odbywa się połączenia bez zgęszczenia.

3) Trzy objętości jednego gazu łącząc się z jedną objętością drugiego dają związek zajmujący tylko dwie objętości, nastąpiło więc zgęszczenie o 1/2 objętości.

Te prawa nam pokazują, że objętości gazów wchodzących w związki są w stosunku liczb prostych 1 : 2, 2 : 2, 3 : 1 i nadto, że stosunki objętości gazów złożonych utworzonych z połączenia i objętości gazów składowych są wyrażone również liczbami prostymi 3 : 2, 2 : 2, 4 : 2.

Porównajmy teraz prawa Daltona, które są najgłówniejszą podstawą teorii atomicznej, i na których to opierają się wszystkie znane dotąd teoryje, z powyższymi prawami Gay-Lussac'a. Według pierwszego, jeżeli ciała łączą się z sobą to ilości ciał wchodzących w związki są w stosunkach stałych co do wagi, i tworzą to co nazywamy wagami względniemi atomów. Według drugiego ciała w postaci gazów lub par łączą się z sobą w stosunkach objętościowych stałych, zład się okazuje, że wagi objętości gazów łączących się z sobą przedstawiają wagi ich atomów tak np. w wodzie dwie objętości wodoru są połączone z jedną objętością tlenu, więc waga dwóch objętości wodoru przedstawia wagę dwóch atomów wodoru, a waga jednej objętości tlenu daje wagę atomu tlenu. Wiemy również, że wagi gazów w równej objętości i w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury, będąc odniesione do jednego z nich przyjętego za jedność tworzą to co nazywamy ciężarami gatunkowymi gazów lub ich gęstościami; że zaś ciała w stanie gazów lub par łączą się według stałych powyżej wzmiankowanych praw objętości, więc istnieje pewna zależność między gęstościami gazów i ich wagami atomowymi. Wrzeczy samej gęstości gazów są proporcjonalne do ich wag atomowych, lub wielokrotnych tych wag. Tak więc prawa Gay-Lussac'a zgodne są z prawami Dalton'a wykazując możność oznaczenia wag atomowych ciał z ich gęstości.

Amedeo Avogadro uczony włoski w kilka lat po odkryciu praw Gay-Lussac'a przyjął hipotezę, że ciała w stanie gazu lub pary składają się z cząsteczek, znajdujących się na takich odległościach, iż siły chemiczne takowych to cząstek nie mają żadnego wplywu na siebie; cząsteczki te ulegają działaniu ciepła, które wywołuje ich wzajemne odpychanie się. Według niego materyja przybierając stan gazowy rospada się na cząsteczki (molecules integrantes) i liczba tych cząsteczek zawarta w równych objętościach jest ta sama.

Cząsteczki Avogadro nie były to atomy to jest najmniejsze ilości ciał niepodzielne przez siłę chemiczną, ale były to cząsteczki złożone z atomów utrzymywanych siłą chemiczną, i tworzyły to, co w dzisiejszem pojęciu nazywamy właściwie cząsteczką. Jeżeli więc, jak powiada Avogadro, liczba cząsteczek danych gazów w równych objętościach jest ta sama i bez wplywu sił chemicznych to ciepło oddała takowe cząsteczki w równych od siebie odległościach co jest zgodne z prawem rozszerzalności gazów w jednakowych warunkach ciśnienia i temperatury. Ta hipoteza była niepostrzeżoną przez uczonych i dopiero Amper w kilka lat potem odnowił ją powtarzając, że kiedy ciało przecho-

dzi do stanu gazowego to cząsteczki jego, będąc oddalone od siebie działaniem ciepła, znajdują się w takich odległościach, że siła chemiczna cząsteczek nie ma żadnego działania; odległości więc tych cząsteczek zależą tylko od temperatury i ciśnienia, w ogóle więc cząsteczki tak ciał prostych jako i złożonych w stanie gazu lub pary są w jednakowych od siebie odległościach, rozumie się, w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury. Przez długi czas prawdziwa myśl Avogadro była błędnie przekształcana; on w swojej hipotezie powiada o cząsteczkach a nie o atomach, gdy tymczasem przez pewien przeciąg czasu wyrażano się, że równe objętości gazów posiadają tę samą liczbę atomów w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury.

Podług dzisiejszego pojęcia o atomie tak wyrażone prawo zastosować się da dla niektórych tylko gazów pojedynczych, jak tlenu, wodoru, chloru, azotu t. p. i jest błędne, jeżeli chciano by go zastosować dla wszystkich ciał prostych i złożonych w stanie gazu lub pary. Arsen, fosfor, rtęć w równych objętościach nie zawierają takiej samej liczby atomów jak wodór tlen i t. p. To samo ma miejsce z gazami złożonymi tak np.: kwas solny posiada dwa atomy, a amoniak posiada takowych cztery, oba te ciała wzięte w tych samych objętościach; pomimo tej różnicy liczby atomów gazy złożone ulegają takiemu samemu prawu rozszerzalności jak gazy pojedyncze i w równych objętościach posiadają jednakową liczbę cząsteczek a nie atomów.

Wracając do hipotezy Avogadro, który miał na celu tak ciała proste jak i złożone powtarzam, że równe objętości ciał w stanie gazu lub pary, posiadają jednakową liczbę cząsteczek w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury. Ta hipoteza zgodna jest z własnościami fizycznymi gazów, oraz z zasadniczym prawem teorii atomicznej, to jest z prawem Dalton'a a przez to samo i z prawem Gay-Lussac'a, lecz pomimo tego wszystkiego przez długi czas zdawała się być niedostateczną z powodu błędnego brania atomu za cząsteczkę i dopiero w ostatnich czasach została należycie użyta.

Korzystając z tego, że poprzednio wspominałem o atomie i cząsteczce, dołączę jeszcze kilka słów dotyczących się równoważnika i następnie wrócę do dalszego ciągu nowych wag atomowych, na których zatrzymałem się umyślnie, by przedstawić niektóre prawa i pojęcia będące w związku z niektórymi względami co do wag atomowych obecnie przyjętych.

Berzelius przyjmował, że pewne ciała jak na przykład: wodór, azot, chlor, brom i jod składają się z atomów podwójnych, tworzących jakoby dwójcę nierozdzielną; tak określone atomy przedstawiały równoważniki powyższych ciał, to jest, najmniejsze ich ilości mogące wchodzić w związki.

W wodzie podług niego był jeden atom tlenu połączony z jednym atomem podwójnym wodoru, w amoniaku dwa atomy podwójne azotu są połączone z trzema atomami podwójnymi wodoru. Przyjęcie podwójnych atomów pozwalało objaśniać prawa Gay-Lussac'a; w rzeczy samej wagi atomowe pierwiastków gazowych przedstawiały względne wagi ich objętości i dla niektórych z tych ciał dwa atomy spojone tworzyły równoważniki, które to Dalton uważał za pojedyncze atomy. Tutaj więc wykazuje się różnica między pojęciem równoważnika i atomu.

Wollaston, idąc za przykładem Dalton'a, przyjmuje za wagę atomu wodoru tę ilość jego, która się łączy z dziesięcioma tlenem, to jest z jednym atomem tlenu; w takim określeniu rzeczy, wagi atomowe tlenu i wodoru wyobrażają wagi stosunkowe tych ciał, które one łączą się dla utworzenia wody, podług powyższego, z połączenia jednego atomu czyli równoważnika wodoru z jednym atomem czyli równoważnikiem tlenu. Okazuje się z tego, że pojęcie atomu i równoważnika, było wówczas równoznaczne.

Uczony szwedzki przyjmuje tak samo jak Gay-Lussac, że woda jest H^2O i składa się z dwóch objętości wodoru i z jednej objętości tlenu, czyli z jednego atomu tlenu i dwóch wodoru; wziął on za wagę atomową wodoru wagę jednej jego objętości, wtedy kiedy wagę jednej objętości tlenu uczynił

równą stu. Porównywając teraz zasady Wollaston'a i Berzelius'a, dojdziemy do wybitnej różnicy między atomami i równoważnikami. Dla Berzelius'a atomy przedstawiają objętości gazów a wagi atomowe są wagami względnymi gazów w równej objętości. Dla pewnych ciał równoważniki są złożone z dwóch atomów jak na przykład dla chloru, bromu jodu, i t. p. wagi zaś atomowe tych ciał są wyrażone przez wagi jednej ich objętości, a równoważniki przez wagi dwóch ich objętości.

Wiemy od Berzelius'a, że atomy pewnych ciał jak wodoru, chloru, bromu i t. p., są podwójne to jest złożone z dwóch atomów spojonych z sobą w całość, które to razem wzięte tworzą równoważniki, czyli ilości ciał wchodzących w związki. Jeżeli będziemy oznaczać ciała wzorami opartymi na równoważnikach, to te wzory przedstawiać będą tylko równoważność ciał względem siebie i w takim razie wagi oznaczające równoważniki będą miały swoją naturalną wartość. Lecz wzory chemiczne mają daleko wyższe zadanie; powinny one służyć do przedstawienia ruchu cząsteczkowego ciał łączących się i wydzielających się, czemu wzory równoważnikowe nie mogą zadość czynić, a często nawet zakrywają własności ciał. Tak na przykład, wzór równoważnikowy SO^3 , $\text{Al}^{\frac{3}{2}}\text{O}$ nie pokazują wcale własności wielokwasowej glinki, tak samo jak $\frac{1}{3}\text{PhO}^3\text{AgO}$, nie wskazują nam wielozasadowości kwasu fosforanego i te to powody zmusiły chemików do użycia wzorów cząsteczkowych dla powyższych soli i takowe są Al^3O^3 , 3SO^3 i PhO^33AgO . Toż samo można powiedzieć o mnóstwie innych ciał. Teoryja nowa wyróżnia pojęcie atomu, który jest najmniejszą ilością ciała niepodzielną przez siłę chemiczną, od równoważników to jest ilości któremi ciała łączą się z sobą; nadto wykazuje, że cząsteczki ciał złożonych nie zawsze są równoważne względem siebie, cząsteczka tlenku żelaza $\text{Fe}^2\Theta^3$ nie jest równoważna z cząsteczką tlenku srebra $\text{Ag}^2\Theta$, tak samo jak cząsteczka kwasu octowego nie jest równoważna z cząsteczką kwasu fosforanego i t. p.; wzory więc równoważnikowe są niedostateczne dla wykazania składu i działań chemicznych ciał.

Wróćmy teraz do wag atomowych. Powiedzieliśmy poprzednio, że nowe wagi atomowe są zgodne z prawami fizycznymi opartymi na stosunku, jaki zachodzi między gęstościami ciał w stanie gazu lub pary i ich wagami cząsteczkowymi.

Weźmy najprzód pod uwagę ciała proste. Ciężary gatunkowe tych ostatnich są proporcjonalne do ich wag atomowych, jeżeli za jednostkę porównawczą dla ciężarów gatunkowych przyjmiemy ciężar gatunkowy $\text{H} = 1$ czyli, że otrzymamy te same liczby dla ciężarów gatunkowych i dla wag atomowych:

$\text{H} = 1$		
Ciężar gatunkowy		Waga atomowa
H	1	1
O	15,9	16
Az	14	14
S(1000 ^o)	32	32
Cl	35,2	35,5
Br	77,8	80
J	125,8	127.

Ta właśnie tożsamość ciężarów gatunkowych i wag atomowych pokazuje nam prawdziwość teorii Avogadro, że równe objętości powyższych ciał w stanie gazu zawierają jednakową liczbę atomów.

Tak więc dochodzimy, że atom każdego z powyższych gazów zajmuje jedną objętość czyli że

$H = 1$ obj., $O = 1$ obj. i t. p. Muszę tu wspomnieć o kilku wyjątkach względem niniejszego prawa, co nam wprost niniejsza tablica wykaże :

$$H = 1$$

Ciężar gat. pary		Waga atomowa
Ph	63	31
As	153	75
Cd	56,9	112
Hg	100	200,

do których to ciał i cynk zaliczyć można. Tu widzimy, że gęstości pary fosforu i arsenu zmuszałyby nas do przyjęcia wag atomowych dwa razy większych od tych, które zostały przyjęte dla niniejszych ciał z danych chemicznych; gęstości zaś par rtęci i kadmu dawałyby wagi atomowe dwa razy mniejsze od przyjętych. Ciężary gatunkowe w stanie pary pierwszych dwóch ciał (Ph i As) są dwa razy za duże, a dwóch drugich (Cd i Hg) dwa razy za małe. Jeżeli więc wagi atomów poprzednich gazów zajmują jedną objętość, to wagi atomowe fosforu i arsenu będą zajmować $1/2$ objętości ($Ph = 1/2$ obj., $As = 1/2$ obj.) zaś wagi atomowe kadmu i rtęci zajmować będą dwie objętości ($Cd = 2$ obj., $Hg = 2$ obj.).

Wyjątki niniejsze nie obalają ogólnego prawa proporcjonalności ciężarów gatunkowych ciał w stanie gazu z wagami atomowymi. Ciała powyższe są wyjątkami w stanie wolnym lecz w związkach dają gęstości podległe ogólnemu prawu, nadto wytlómaczenie tego zjawiska będzie dokładniejsze przy porównaniu w następstwie dopiero rtęci i kadmu z rodnikami organicznymi.

Wyrażmy hipotezę Avogadro tak, jak ona od niego wprost wyszła, nie używając wyrazu *atom* jak to poprzednio uczyniłem, mówiąc o proporcjonalności ciężarów gatunkowych gazów z wagami atomowymi: że równe objętości ciał w stanie gazu lub pary zawierają jednakową liczbę *cząsteczek*, to jest, że wagi cząsteczkowe ciał złożonych są proporcjonalne do ich gęstości w stanie gazu lub pary. Tak wyrażone prawo daje się zastosować tak do ciał złożonych jak i prostych. W kwasie solnym $HCl = 2$ obj. znajdujemy jeden atom czyli jedną objętość wodoru i jeden atom, czyli jedną objętość chloru, to jest dwa atomy ciał prostych; w amoniaku zaś ($AzH^3 = 2$ obj.) w takiej samej objętości jak dla kwasu solnego znajdujemy cztery atomy ciał prostych, więc w równych objętościach powyższych gazów złożonych, mamy różną liczbę atomów. Inaczej rzecz się ma jeżeli przyjmiemy za cząsteczkę kwasu solnego pewną ilość takowego, zawierającą jeden atom wodoru i jeden atom chloru i która to odpowiada dwom objętościom kwasu solnego; w podobny sposób uważam za cząsteczkę amoniaku pewną ilość takowego zawierającą jeden atom azotu i trzy atomy wodoru i odpowiadającą dwom objętościom amoniaku. Przyjmując takowe cząsteczki można wyrzec, że amoniak i kwas solny w jednakowych objętościach zawierają jednakową liczbę cząsteczek a nie atomów. To da się zastosować, jak później zobaczymy i do ciał prostych. Dla kwasu solnego i amoniaku, wagi cząsteczkowe zajmują dwie objętości a więc odpowiadają podwójnym ich ciężarom gatunkowym w stanie pary; mając więc ciężary gatunkowe tych ciał z łatwością można obliczyć ich wagi cząsteczkowe, i wogólności, aby otrzymać wagi cząsteczkowe ciał, tak prostych jak i złożonych, odniesione do wagi cząsteczkowej wodoru, dostatecznym jest pomnożyć ich ciężary gatunkowe odniesione do powietrza przez stały czynnik $2 \cdot \frac{1}{0,0693} = 28,88$. Ten czynnik wyprowadzić można nie tylko ze zmiany jakąśmy uczynili przyjmując za jednostkę ciężarów gatunkowych wódór ale i z tego prawa, że gęstości ciał są propor-

eyjonalne do ich wag cząstkowych, czyli biorąc jakiegokolwiek ciało naprzykład kwas solny, będziemy mieli: $\frac{1,247}{0,693} = \frac{x}{2}$ z kąd $x = 1,247 \cdot \frac{2}{0,693}$; gdzie 1,247 i 0,693 są ciężary gatunkowe kwasu solnego i wodoru. Tu przyjmujemy, że waga cząsteczkowa wodoru = 2 do której odnosimy wagi cząsteczkowe wszystkich innych ciał.

Mnożąc więc gęstości danych ciał w stanie gazu lub pary przez powyższy czynnik, otrzymamy szeregi wag cząsteczkowych, a ztąd mamy dane do tworzenia wzorów, jak nie mniej możemy sprawdzać, czy wagi atomowe wyprowadzone z ciężarów gatunkowych ciał złożonych schodzą się z wagami atomowymi nowymi, któreśmy poprzednio przyjęli.

Jeżeli zaś mamy tworzyć wagi cząsteczkowe ciał z gęstości ich gazów lub par już odniesionych do gęstości wodoru przyjętego za jedność, co jest wogóle przyjęte, to dostatecznem jest pomnożyć te gęstości przez dwa.

Porównywając różne ciała, z których kilka tu wskaże, widzimy, że podwójne ciężary gatunkowe takowych są równe ich wagom cząsteczkowym:

	H = 1		
	Podwójny c. g.	Waga cząst.	Wzór cząst.
Wodór	2	2	H ²
Chlor	70,5	71	Cl ²
Brom	159	160	Br ²
Jod	251	254	I ² i t. p.

Nadto ciała następujące wykazują to samo prawo pomimo pewnej nieregularności, jak nam pokazuje wprost tablica niżej przytoczona.

Fosfor	127,6	62	Ph ⁴
Trój-chlorek fosforu	136,9	137,5	PhCl ³
Tleno-chlorek fosforu	153,1	153,5	PhOCl ³
Arsen	306	150	As ⁴
Amin trójetylu	162	162	AzEt ³
Kwas arseno-wodorny	77,8	78	AsH ³ .

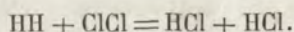
Z tych drugich przykładów widzimy, że wagi cząsteczkowe fosforu i arsenu wyprowadzone z ich par są dwa razy większe od wag cząsteczkowych nadanych im przez względy chemiczne; waga cząsteczkowa azotu jest Az = 2 obj. gdy tymczasem fosfor i arsen posiadają wagi cząsteczkowe dwa razy większe a mianowicie Ph⁴ = 2 obj. As⁴ = 2 obj., pomimo tego, że te trzy ciała tworzą jedną rodzinę pod względem własności chemicznych. Powyższe dwa ciała w tych samych objętościach zawierają 4^v atomy a nie dwa jak azot. Wyjątki te do których rtęć, kadm i cynk zaliczyć należy w związkach swych z wodorem, chlorem, bromem, jodem i rodnikami organicznymi dają ciężary gatunkowe, z których otrzymane wagi atomowe zupełnie schodzą się z wagami atomowymi otrzymanymi na drodze chemicznej. Nieregularność więc tych ciał co do ich wag cząsteczkowych występuje jak one są w stanie wolnym, w związkach zaś ulegają ogólnemu prawu. Dodać należy, że wagi cząsteczkowe, wielkiej liczby związków w stanie gazu lub pary, wyprowadzone na mocy praw ciężarów gatunkowych schodzą się z wagami cząsteczkowymi otrzymanymi z danych chemicznych wtedy tylko, jeżeli

przyjmiemy dla ciał prostych nowe wagi atomowe, które są zgodne z prawami Dulong'a i Petit'a.

Większość chemików przyjmuje dzisiaj, że cząsteczki ciał prostych i złożonych odpowiadają dwóm objętościom ich par i że ciała proste w stanie wolnym posiadają cząsteczki złożone z dwóch atomów; ten ostatni przedmiot jest bardzo ważny, należy więc go objaśnić.

Hypoteza Avogadro powiada nam, że cząsteczki ciał prostych i złożonych w stanie gazu lub pary zajmują dwie objętości; obecnie odnoszą wagi cząsteczkowe ciał do wagi cząsteczkowej wodoru = 2, cząsteczka więc wodoru składa się z dwóch atomów jednorodnych spojonych z sobą. Tak samo cząsteczki ciał prostych jak na przykład chloru, bromu, jodu, tlenu, azotu i t. p. składają się z dwóch atomów i w stanie wolnym będą miały wzory cząsteczkowe Cl_2 , Br_2 , J_2 , O_2 , Az_2 i t. p. Należy obecnie usprawiedliwić to przypuszczenie, które otwiera drogę dla nowego sposobu zapatrywania się na działania chemiczne ciał i na ich budowę.

Wiemy, że Gerhardt twierdził, jakoby związki chemiczne powstawały nie przez dodawanie się cząsteczek jednych do drugich lecz przez podstawienie; początek tej myśli znajdujemy w hipotezie Amper'a dotyczącej się kwasu solnego. On to przedstawia tworzenie się kwasu solnego jako działanie podwójnego rozkładu twierdząc, że jeżeli dwie objętości chloru, które wyobrażają dwa atomy chloru łączą się z dwoma objętościami wodoru, które wyobrażają dwa atomy wodoru, dla utworzenia czterech objętości kwasu solnego, to z tego wynika, że 2^{ie} objętości tego kwasu będą zawierać 1^ą objętość czyli 1 atom chloru, dwie drugie zaś objętości tegoż kwasu będą zawierać drugi atom chloru; to samo zupełnie stosuje się i do wodoru. Ztąd można wnosić, że przy działaniu powyższych ciał na siebie ma miejsce wymiana między ich atomami to jest rodzaj podwójnego rozkładu,

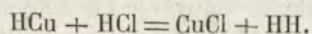


Podobna myśl była również wypowiedziana przez Dumas'a w jego dziele pod tytułem « Philosophie chimique » lecz nieco w inny sposób. Tam znajdujemy, że przy łączeniu się chloru z wodorem atomy fizyczne (obecne cząsteczki) tych ciał przecinają się na dwa atomy, więc ów atom fizyczny chloru czyli cząsteczka składa się z dwóch atomów i zajmuje dwie objętości czyli że chlor jest chlorkiem chloru, wodór tak samo jest wodorkiem wodoru.

Nietylko więc same cząsteczki ciał złożonych zajmują dwie objętości w stanie gazu lub pary, lecz to samo prawo ma miejsce i dla ciał prostych. Ciała proste mogą podlegać podwójnemu rozkładowi tak samo jak złożone. W każdym zjawisku chemicznym cząsteczki pierwsze występują do działania zamieniając swe atomy i dając początek nowym cząsteczkom.

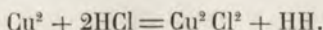
Poprzyjmy dowodami, że ciała proste w stanie wolnym składają się z cząsteczek złożonych z dwóch atomów.

Znany jest od niedawna związek (CuH) wodorek miedzi odkryty przez Wurtz'a, ten związek pod wpływem kwasu solnego daje działanie chemiczne, którego objaśnienie jest następujące :

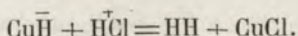


Tworzy się tutaj chlorek i wywięzuje wodór w wielkiej obfitości. Lecz wiadomo nam, że miedź nie rozkłada kwasu solnego, jakżeby więc mógł go rozłożyć wodorek miedzi, jeżeliby do siły powinowactwa między chlorem a miedzią nie dołączyło się jeszcze ze swym działaniem powinowactwo wodoru z wodorku miedzi do wodoru kwasu solnego powodując przez to oczywiście podwójny rozkład. Powyższe działanie chemiczne trudne by było do objaśnienia jeżelibyśmy przyjęli, że wodór w stanie wolnym (H) składa się z jednego atomu a nie z dwóch HH. Ażeby jaśniej wykazać poprze-

dnie przypuszczenie zauważmy, że jeżeli miedź sama nie rozkłada kwasu solnego to tem bardziej rozłożyć go nie może jej wodorek, gdyż żeby przypuszczalnie rozłożyć kwas solny miedzią trzeba by przewyciężyć jedną tylko siłę, siłę chemiczną chloru do wodoru; przy działaniu zaś wodorku miedzi oprócz wyżej wymienionej siły przychodzi nam pokonać drugą jeszcze siłę chemiczną wodoru do miedzi. Jeżeli więc w pierwszym razie rozkład kwasu solnego miedzią nie nastąpił, to tem bardziej takowy w drugim razie miejsca mieć nie może. Powyższy więc fakt rozkładu kwasu solnego wodorkiem miedzi da się objaśnić tylko powinowactwem wodoru do wodoru, przez co na miejsce tworzenie się cząsteczki wodoru złożonej z dwóch atomów. Tego rodzaju wywód ma ten zarzut, że jeżeli istnieje powinowactwo wodoru do wodoru to dla czegoż sama miedź nie rozkłada kwasu solnego, co zdawałoby się możebnem z przyjęciem zasady powinowactwa wodoru do wodoru, gdyż należałoby tylko działać dwoma cząsteczkami kwasu solnego na jedną miedzi,



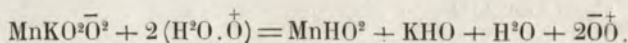
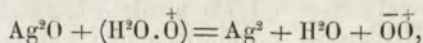
Na to można odpowiedzieć, że tylko wodór znajdujący się w dwóch różnych stanach elektrycznych ma własność łączenia się z sobą i takowy właśnie znajduje się w dwóch wyżej wymienionych ciałach.



Podobne twierdzenie można zastosować do tlenu w stanie wolnym i w rzeczy samej napotykamy działania chemiczne, które nie można objaśnić odrzucając dwoistość cząsteczek.

Wiemy, że tlen łączy się z azotem pod wpływem iskry elektrycznej z wielką bardzo trudnością lecz w obecności wodoru połączenie takowe następuje z łatwością. Wurtz objaśnia to zjawisko przypuszczając, że kiedy cząsteczka tlenu (OO) otrzymują działanie wodoru wtedy jeden atom z niej (O) łączy się z H², drugi zaś atom tlenu oddzielając się od pierwszego i będąc przezto w stanie wywiązywania się łączy się łatwo z azotem.

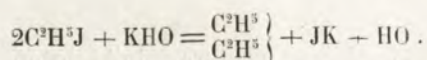
W tym tu przypadku mamy rozdzielenie się cząsteczki tlenu w stanie wolnym będącego. Możemy również objaśnić złożenie się dwóch atomów tlenu w jedną cząsteczkę, wychodząc ze znanej nam własności redukcyjnej wody utlenionej co okazują następujące równania



Równanie zaś $\text{H}^2\text{OO}^+ + \text{O}^2\overset{-}{\text{O}} = \overset{+}{\text{O}}\overset{-}{\text{O}} + \text{O}^2 + \text{H}^2\text{O}$ pokazuje nam, że trudno by było wyłómaczyć aby ciało ozon zupełnie nasycone tlenem mogło redukować drugie w takim samym stanie będące, jeżelibyśmy nie przypuścili, że tlen jednego ciała posiada pewne powinowactwo do tlenu ciała drugiego. Schönbein twierdzi także, że tlen w stanie wolnym jest złożony z dwóch tlenów dodatniego i ujemnego i przypuszcza, że tlen ujemny w stanie wolnym tworzy ozon a tlen dodatni nazywa antyozonem, lecz to przypuszczenie nie popiera żadnym doświadczeniem. Wiadomo z doświadczenia, że ozon jest zgęszczonym tlenem i wiele doświadczeń przemawia za tem, że go można uważać za wodę utlenioną H^2O^2 w której H² zastąpione zostało przez ilość równoważną tlenu dając OO² (ozon).

W rodnikach chemii organicznej, które odpowiadają pod pewnym względem metalom chemii mineralnej, mamy dużo przykładów dwoistości cząsteczki tak na przykład, oddzielając jod w jodku etylu od rodnika etylu, ten ostatni dwoi się spajając się niejako i tworzy etyl w stanie

wolnym



Objaśnienia faktów thermo-chemicznych przez Silbermann'a i Favre'a popierają przypiszenie dwoistości cząsteczek ciał. Wiemy bowiem, że paląc węgiel w tlenku azotu wywiązujemy większą ilość ciepła a niżeli paląc go w tlenie. W pierwszym razie ma miejsce zniszczenie związku chemicznego, w drugim zaś razie tworzenie się takowego; ostateczna ilość ciepła wywiązana tutaj z działań chemicznych jest różnicą między ciepłem wywiązanym przez związek węgla z tlenem a ciepłem pochłoniętym przez rozkład tlenku azotu w pierwszym razie i tlenku tlenu (OO) w drugim razie; jeżeli więc ilość ciepła wywiązana jest mniejsza dla tlenu jak dla tlenku azotu, to dowodzi, że tlenek tlenu (OO) pochłania więcej ciepła przy swem rozkładzie jak tlenek azotu.

Clausius opierając się na zasadach mechaniki, wyprowadza wniosek ze swych praw nad budową gazów, że siła która łączy atomy różnorodnego ciała dla utworzenia związku, istnieje również w atomach jednorodnych, łącząc dwa atomy jednorodnego w cząsteczkę. To wszystko co przytoczyłem utwierdza przypuszczenie, że ciała proste istnieją w stanie wolnym w postaci cząsteczek złożonych z dwóch atomów. To prawo nie jest zupełnie ścisłe, gdyż arsen, fosfor, rtęć, kadm i cynk są wyjątkami w powyższym względzie nie w zupełności, lecz w tem znaczeniu, że tworzą pewnego rodzaju nieforemność. Wyżej już wspomniałem, że wagi dwóch objętości pary arsenu i fosforu, zawierają nie dwa lecz cztery atomy, nadto, że waga dwóch objętości rtęci i kadmu zawiera jeden a nie dwa atomy powyższych ciał, czyli że fosfor i arsen przedstawiają nieforemność względem powyższego prawa wprost przeciwną, jaką znajdujemy w rtęci i kadmie. Wiemy, że dwie objętości amoniaku łączą się z dwoma kwasu jodo-wodornego tworząc jodo-wodoran amoniaku, w ten sam sposób dwie objętości wodoru arsenu łączą się z dwoma objętościami kwasu jodo-wodornego, tworząc jodo-wodoran wodoru arsenu; jeżeli więc amoniak jest AzH^3 , wodorek arsenu powinien być AsH^3 i wodorek fosforu PhH^3 a nie $As\frac{1}{2}H^3$ i $Ph\frac{1}{2}H^3$. Ostatnie wzory odpowiadają wprawdzie gęstościom pary arsenu i fosforu w stanie wolnym, to jest gęstościom tworzącym nieforemności w prawie Avogadro, lecz połączenia tych ciał z wodorem, chlorem, bromem, jodem i rodnikami złożonemi, posiadają gęstości zgodne z powyższym prawem, czyli że wagi cząsteczkowe tych związków wyprowadzone na zasadach nowych wag atomowych, są takie same jak podwójne ich gęstości odniesione do wodoru przyjętego za jedność.

Rtęć i kadm dają nieforemności przeciwnego rodzaju jak fosfor i arsen. Ich cząsteczki są zarazem atomami, gdyż waga dwóch objętości pary rtęci = 200, która powinna być wagą jej cząsteczkową a ona zarazem jest i jej wagą atomową, takąż samą jaką otrzymujemy z danych chemicznych. Rzućmy okiem na następujące tablice:

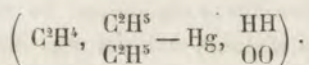
H = 1

	Podwójna gęstość	Waga cząst.	Wzory	Waga atomowa
Rtęć	201,4	200	Hg	200
Chlornik rtęci	283	271	HgCl ²	
Chlorek rtęci	237,1	235,5	HgCl	i t. p.

w której widzimy, że waga atomowa rtęci i waga jej cząsteczkowa schodzą się razem i są równe 200^{tn}. Ta waga atomowa jest prawdziwa gdyż, zgodna jest z wagami cząsteczkowemi, bardzo wielu związków

rtęci, wyprowadzonymi z gęstości ich par. Takie to jest tłumaczenie nieforemności powyższych ciał w prawie Avogadro.

Nie odrzeczy tutaj będzie wspomnieć, że niektóre rodniki złożone przedstawiają to samo zjawisko co rtęć. Wiadomo, że oddzielając jod od etylu w jodku etylu, rodnik etyl łączy się niejako z drugim rodnikiem etylu, tworząc tak zwany etyl w stanie wolnym $\left(\begin{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix} \right)$ i który to zajmuje tę samą objętość co jodek etylu w stanie pary; w bromku zaś etylenu ($\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$) oddzielony rodnik C^2H^4 od bromu zamiast łączyć się z drugim podobnym sobie, jak powyżej, rozszerza się niejako i sam pojedynczy (C^2H^4) zajmuje objętość, którą posiadał bromek etylenu. Podobny fakt ma miejsce z rtęcią, która po oddzieleniu bromu z bromku HgBr^2 , stanowi rtęć w stanie wolnym i zamiast łączyć się sama z sobą jak etyl, rozszerza się jak etylen i wypełnia przestrzeń zajmowaną poprzednio przez bromek. Ztąd wyprowadzamy wniosek, że etylen, propylen i t. d., są podobne pod względem wyżej wspomnianym do rtęci i kadmu, i że wzór cząsteczkowy etylenu tem się różni od wzoru etylu, czem się różni wzór cząsteczkowy rtęci od wzoru wodoru i tlenu



Najmniejsza więc ilość rodnika etylenu, jaka może istnieć w połączeniach i która odpowiada atomowi rtęci $\left(\begin{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2 \\ \text{HgBr}^2 \end{smallmatrix} \right)$ schodzi się zupełnie co do wielkości z najmniejszą tą jego ilością, która może istnieć w stanie wolnym to jest z cząsteczką, tak samo waga cząsteczkowa rtęci schodzi się co do wielkości z wagą jej atomową.

Oznaczając wagi cząsteczkowe ciał w stanie gazu lub pary, opieramy się na prawie Avogadro i przyjmujemy, że cząsteczki ciał prostych i złożonych, w stanie gazu lub pary zajmują dwie objętości. To ostatnie twierdzenie jakkolwiek przyjęte przez większą część chemików, napotyka pewne trudności w wyjątkach, które wprawdzie nie są liczne.

Cząsteczki pewnych ciał jak kwasu siarczanego, chlorku amonu, chlorku fosforu (PhCl^3) i niektórych innych, zajmują 4v objętości, a nie dwie.

Cannizzaro i H. Koop starali się wprowadzić te wyjątki do ogólnego prawa przypuszczając, że ciała powyższe zamiast tworzyć parę jednorodną w temperaturze w której oznacza się ich gęstość, rozkładają się, dając mieszaninę par tak np., chlorek amonu daje: $\text{AzH}^3 = 2$ obj. i $\text{Cl}^2 = 2$ obj. kwas siarczany SH^2O^4 , daje: $\text{SO}^3 = 2$ obj. i $\text{H}^2\text{O} = 2$ obj., PhCl^3 , daje: $\text{PhCl}^3 = 2$ obj. i $\text{Cl}^2 = 2$ obj. i t. p.

Po obniżeniu się temperatury związki rozłożone tworzą się na nowo, nie zostawiając nawet znaku swego rozkładu, w końcu trudno jest dowieść, że np. para PhCl^3 w temperaturze 300° jest mieszaniną PhCl^3 i Cl^2 , gdyż wprowadzając jakkolwiek odczynnik dla pochłonięcia chloru oddzielonego, wprowadzamy przeto przyczynę, która sama może wpływać na rozkład PhCl^3 ; zostaje nam inna droga do śledzenia tego względu to jest, możemy te rozłożone niejako pary ciał wprowadzić otworami bardzo małej średnicy w atmosferę wodoru i badać na drodze dyfuzji. W takim razie, jeżeli te ciała są połączone chemicznie, to one przejdą do atmosfery wodoru w takim samym stosunku w jakim się znajdują w połączeniach, jeżeli zaś tworzą mieszaninę, to ilości ich przybyłe do atmosfery wodoru będą w stosunku odwrotnym do pierwiastków kwadratowych z ich gęstości. Doświadczenia Wanklyna i Robinsona zdawały się potwierdzać przypuszczenie Cannizzaro i Kopp'a. Z drugiej zaś strony wiemy, że ciała mają skłonność do rozkładu częściowego jeszcze w temperaturze niższej od temperatury ich rzeczywistego rozkładu, z tąd mniemano, że jeżeli w doświadczeniach powyższych spostrzeżone były pewne ilości ciał składowych, to te są tylko zjawiskiem częściowego rozkładu.

Przedmiot niniejszy nie jest dotąd zupełnie wyczerpany, lecz przypuścimy, że powyższe przykłady są w sprzeczności z prawem Avogadro i że wzory cząsteczkowe niektórych ciał odpowiadają czterem objętościom, to nie mniej przyznać musimy, że nie istnieją takie cząsteczki ciał złożonych, któreby w stanie gazu lub pary, odpowiadały mniej jak dwóm objętościom (za wyjątkiem kwasu As^4O^6), i że dla bardzo znacznej większości związków, wagi cząsteczkowe wyrażone są przez ich podwójną gęstość odniesioną do gęstości wodoru = 1.

Dla uzasadnienia nowych wag atomowych wprowadzono, jak wiemy, dane fizyczne, to jest prawa cieplika gatunkowego, gęstości ciał w stanie gazu lub pary jak równie izomorfizmu. Te trzy względy zgadzają się w zupełności z danymi w pojęciu chemicznem. Nowe wagi atomowe dają dla bardzo wielu ciał te same wzory jakie służyły Berzelius'owi, jak to okazuje się porównywając związki w niniejszej tablicy :

Wzory Berzelius'a :	Wzory nowe :
SO^2	$\text{S}\Theta^2$
SO^3	$\text{S}\Theta^3$
$\text{SO}^3\text{H}^2\text{O}$	$\text{SH}^2\Theta^4$
Fe^2O^3	$\text{Fe}^2\Theta^3$, i t. p.

Niektóre symbole we wzorach nowych są przekreślone. Symbol przekreślony oznacza atom dwa razy większy od równoważnika, gdy tymczasem Berzelius używał niegdyś tych przekreśleń dla oznaczenia równoważnika utworzonego, podług niego, z atomu podwójnego; symbol więc przekreślony w nowych wzorach, różni się od takowego Berzelius'a w tym znaczeniu, że pierwszy oznacza wagę atomu dwa razy większą od równoważnika, drugi zaś wagę atomu podwójnego.

Powyżej wymienione prace skreślone w krótkich zarysach, dały nam nowy układ wag atomowych oparty na prawach objętości, doprowadziły do wzorów i działań chemicznych ściśle porównawczych między sobą z powodu dokładnego oznaczenia względnych wag cząsteczkowych i określiły związek chemiczny jako całość pojedynczą, mogącą się przekształcać przez zastąpienie jednego pierwiastku składowego innym. Pojęcia przytoczone dotąd i będące osnową dalszego rozwoju chemii, ulegną, jak zobaczymy, pewnemu ważnemu przeobrażeniu.

Zasady teorii dualistycznej z trudnością się naginały do objaśnienia związków organicznych ówczesnie znanych. Wiadomem było, że ciała organiczne otrzymane wprost z roślin lub z materii zwierzęcych zawierały węgiel, wodór, tlen i azot. Jedne z nich były kwasami, drugie ciałami obojętnymi a w końcu odkryto takie, które odgrywały rolę zasad względem kwasów organicznych. Mniemano, że kwasy roślinne są złożone z rodników węglo-wodornych połączonych z tlenem, że kwasy zwierzęcego pochodzenia są bardziej złożone, zawierając rodniki do których często dołączony jest azot i fosfor. Następnie rozbiory kwasów organicznych wykazały liczbę atomów składających kwas, układając więc atomy węgla i wodoru, lub węgla, wodoru i azotu, tworzą rodniki drugiego i trzeciego rzędu. Tak np. kwas mrówkowy zawierał rodnik zwany formylem, kwas octowy posiadał takowy i zwany acetylem; rodniki te mogły się łączyć z tlenem, pierwszy dawał kwas mrówkowy a drugi kwas octowy. To więc naprowadzało na myśl, że związki organiczne składają się z tlenków rodników złożonych. Z kolei rzeczy etery złożone porównane zostały do soli mineralnych, i w składzie tych eterów złożonych, przyjmowano istnienie tlenku organicznego jak np. eteru zwyczajnego który podług Berzelius'a zawierał rodnik etyl (C^2H^5), jak widzimy, węglo-wodorny, który w eterze połączony jest z jednym atomem tlenu i ma wzór $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}$. Tenże etyl mógł się łączyć z chlorem lub innymi ciałami,

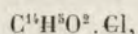
tworząc chlorki lub inne podobne związki drugiego rzędu. Eter zwykły, który był tlenkiem etylu mógł się łączyć z wodą, tak jak tlenki metaliczne, tworząc wodany jak na przykład: alkohol, który był $C^2H^5O + HO$, któryto łącząc się z kwasami, dawał sole zwane eterami złożonymi. Związki więc organiczne były przedstawiane zupełnie na wzór związków mineralnych, czyli że teoria rodników była piewszą, która łączyła z sobą dwa te rodzaje połączeń, które niesłusznie dzielone są na dwie odrębne zupełnie grupy. Rodniki organiczne były więc przyczyną złączenia z sobą dwóch chemii, mineralnej i organicznej, których rozdział był bezzasadny, jakoteż stały się one w wielu razach wskazówkami dla utrwalenia najnowszych spostrzeżeń i teorii w chemii mineralnej.

Teoryja rodników przez pewien przeciąg czasu spoczywała na zasadach nie bardzo stałych, przyjmowała ona wiele bardzo rodników hypotetycznych lecz zwolna nowe odkrycia dostarczyły jej coraz więcej danych. Zobaczmy później, że pojęcie rodników ulegnie nieco zmianie i ich teoryja łączy się z teoryją podstawień w ogólną teoryję typów.

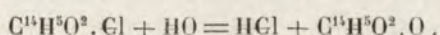
Porównyując etery do tlenków, alkohole do wodorów i etery złożone do soli mineralnych, można wyrażać tak związki mineralne jak i organiczne w tenże sam sposób, pomimo tego chemicy nie zgodzili się z sobą pod względem natury rodników. Jedni z Berzeliusem nie przyjmowali rodników tlenowych, drudzy zaś przeciwnie zdanie utrzymywali; to ostatnie poparte było znakomitemi odkryciami Wöhler'a i Liebig'a, które służyły i nie mniej obecnie służą za zasadę do rozwoju teorii chemii organicznej.

W roku 1828 dwaj wspomnieni uczeni niemieccy, pracując nad własnościami olejku gorzkich migdałów, odkryli pewną liczbę jego połączeń, które pokazywały pewien związek zachodzący raz, pomiędzy tym olejkim a jego połączeniami i powtórę między temi ostatnimi a kwasem benzoowym.

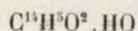
Związek ten wspólny powyższych połączeń był uzasadniony tem, że one posiadają jeden rodnik wspólny zwany benzoylem, mogący przechodzić z jednego związku do drugiego bez żadnej zmiany i składający się z węgla, wodoru i tlenu. Olej gorzkich migdałów był więc przedstawiony jako połączenie tego rodnika z wodorem $C^7H^5O^2.H$ i jest wodorkiem benzoylu, jak go przedstawiają wówczas uczeni, wzorem zaczerpniętym w części tylko z zasad Berzelius'a. Wodór powyższego związku może być zastąpiony chlorem, ztąd powstaje chlorek benzoylu,



rozkładający się w zetknięciu z wodą na kwas solny i tlenek benzoylu, który jest kwasem benzoowym bezwodnym



Ten ostatni łącząc się z pierwiastkami tworzącymi wodę daje wodan tlenku benzoylu,



który jest kwasem benzoowym wodnym, i ten to właśnie wodan jest kwasem benzoowym, który można otrzymać wprost z wodorku benzoylu czyli olejku gorzkich migdałów przez otlnienie.

Powyższe zjawiska chemiczne jak również i inne pokazują, że wodorek benzoylu i jego pochodne posiadają rodnik tlenowy wspólny połączony z wodorem, chlorem tlenem. i t.p. Teoryja benzoylu nie była przyjęta przez Berzelius'a, który utrzymywał swe rodniki beztlenowe, i dopiero w dwadzieścia lat potem zajęła ona właściwe sobie miejsce w ogólnej teorii chemii organicznej.

Wyrażanie związków organicznych w sposób dualistyczny wprowadzone było przez rodniki ale te

same rodniki, pojęcie których z czasem zmieniło się, posłużyły w części za broń przeciwko samej teorii dualistycznej.

Gerhardt twórca teorii unitarnej nie przyjmował początkowo ani rodników ani wzorów racjonalnych. Lecz pomimo tego nie mógł on zaprzeczyć, że w wielu bardzo działaniach chemicznych ciała złożone, tracąc jeden ze składowych pierwiastków pozostawiają pewną resztę, niejako szczątkę cząsteczki pierwiastkowej, mogącą znowu wchodzić w dalsze związki. Idąc za myślą Laurent'a zostawia on nazwę reszty i tworzy teorie podstawień przez reszty (substitution par residus). Reszty te są właśnie rodnikami w znaczeniu dzisiejszem, a jego podstawienia przez reszty będą służyć jako łącznik teorii podstawień z teorią rodników w ogólnej teorii typów.

Powiedziałem wyżej, że Gerhardt nie przyjmował wzorów racjonalnych. Podług niego tego rodzaju wzory przedstawiały poprostu tylko działania chemiczne a nie układ wewnętrzny atomów w ciele danym. Jedno i toż samo ciało poddane działaniu różnych odczynników chemicznych może ulegać bardzo różnym przeobrażeniom, stąd wypada, że ciału takiemu można nadawać różne wzory racjonalne. Gerhardt utrzymuje, że niepodobnem jest dociec w jaki sposób cząsteczki są ugrupowane w danem ciele, dodając, że nie mamy na to żadnych dowodów aby twierdzić, że układ atomów ciała przed połączeniem pozostaje ten sam jak po połączeniu. Układ atomów w ciele uważa jako fakt nieprzystępny dla doświadczeń, przez co widzi niemożebność określenia ciała na zasadzie ich budowy wewnętrznej, Gerhardt grupuje ciała podług ich funkcji i przeobrażeń; ażeby przedstawić dokładnie te ostatnie należy wyrażać skład ciał wzorami unitarnymi ściśle porównawczymi między sobą i dającymi dokładne pojęcie o wielkości cząsteczki. W przeobrażeniu więc danego ciała ruch atomów, który go wywołuje, może być wyobrażony równaniem w które wchodzi powyższe wzory.

Wracając jeszcze do wzorów racjonalnych, Gerhardt powiada, że dziwnem jest żądanie aby przedstawiać układ wewnętrzny cząsteczek pisząc na papierze trochę więcej na prawo lub na lewo takie lub owakie symbole oznaczające ciała składowe. Tak więc podług niego wzory racjonalne są utworem hypotetycznym; w tym razie był on za bezwzględny, gdyż wzory takowe nie mają wcale nacelu, oznaczenia miejsca w przestrzeni, jakie atomy ciała danego zajmują, a przez to przedstawienia ostateczne budowy wewnętrznej cząsteczek, lecz ich głównym zadaniem jest, wyrażenie sobą jak największej liczby działań chemicznych i uobrazowanie niejako względnego tylko mechanizmu atomów składających cząsteczki.

Idąc za popędem swych pojęć, bierze on wzory empiryczne za podstawę nowej klasyfikacji ciał, jak to widzieć się daje w jego dziele pod nazwą: «*Precis de chimie organique.*» Układa ciała w jeden olbrzymi szereg, w którym takowe są uszykowane podług liczby atomów węgla; związki najprostsze tworzą początek szeregu, a następnie idą coraz więcej złożone. Szereg ten nazywa szeregiem ciał palnych (echelle de combustion) z tego powodu, że otlenianie zabierając jeden lub kilka atomów węgla, sprowadza dane ciała do niższych sfer szeregu.

Tego rodzaju klasyfikacja ciał była za bezwzględną, gdyż Gerhardt opierając ją na wzorach empirycznych zmuszony był zbliżyć do siebie ciała bardzo różnej natury. Jego zapatrywanie się na wzory empiryczne nie było jednakowoż bez korzyści. Znane były już wtedy związki zachodzące między składem alkoholów jak również seryja kwasów tłustych; Gerhardt nazywa ją szeregiem jednorodnych (serie homologues) w którym ciała grupuje w ten sposób, że one tworzą postęp a wyrazy tego postępu czyli ciała różnią się od siebie stałą ilością atomów węgla i wodoru, inne zaś atomy powstają niezmiennie. Każdy więc wyraz tego postępu różni się od poprzedzającego lub następnego grupą CH^2 .

Przejdźmy teraz do wyników, opartych na rozwoju pojęć w całym ciągu skreślonych, które to otworzyły nam drogę dla ogólnej teorii typów.

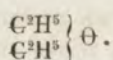
Teoryja typów głównie rozwijała się na zjawiskach chemii organicznej, obaliła ona dawne zasady

teorii elektro-chemicznej, lecz zostawiła w zapomnieniu przez długi czas chemiją mineralną. Obecnie więc skupione są usiłowania by, dwa te działy chemii jedność tworzące objąć jedną i tą samą teorią, mianowicie teorią typów, która niezaprzeczenie ma dzisiaj pierwszeństwo pomiędzy wszystkimi innymi.

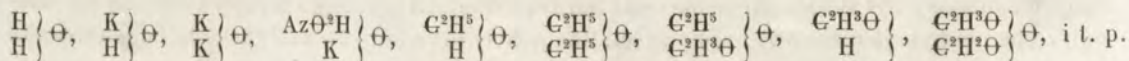
Ażby wyprowadzić jej początek zwróćmy się do prac Dumasa, Williamson'a Hoffman'a i Wurtz'a.

Dumas, jak wiemy, odkrył kwas chloro-octowy, który wyprowadza z kwasu octowego przez zastąpienie 3^{ch} atomów wodoru chlorem; wprowadzenie chloru do kawsu octowego nie wywarło wpływu na zmianę jego własności chemicznych, gdyż pochodny chlorowy jest tak samo kwasem jednozasadowym, jak kwas octowy i daje podobne działanie chemiczne pod wpływem pewnych odczynników. Te fakta tłumaczą się w ten sposób, że chlor zajmuje miejsce wodoru w nowo utworzonym związku i odgrywa tę samą rolę co wodór. Tak więc kwas octowy i chloro-octowy należy do jednego i tego samego typu chemicznego. Dumas tu przyjmował, że własności danego związku zależą więcej od układu atomów w cząsteczce jak od ich natury. W taki to sposób pojęcie typów po raz pierwszy wprowadzone było do nauki, która od tej chwili odnosiła do jednego i tego samego typu chemicznego wszystkie ciała, mające tę samą liczbę równoważników ugrupowanych w ten sam sposób i posiadające te same własności zasadnicze; ciała zaś zawierające tę samą liczbę równoważników lecz różniące się własnościami zasadniczymi odroszono do jednego i tego samego typu mechanicznego. Tak wyrażone typy przedstawiały stosunki jakie istnieją między związkiem pierwotnym i jego pochodnymi; należało więc przyjmować tyle typów ile jest związków, mogących ulegać podstawieniom, lecz związki z podstawień wynikały nie miały między sobą żadnej spójni, dla tego też tak określone pojęcie typów nie mogło się stać podstawą ogólnej teorii.

Williamson w roku 1831 ogłosił swe prace dotyczące się eterów mieszanych, i teorię powstawania eteru zwyczajnego; te to prace dały początek typowi wody. Laurent porównał już tlenek bezwodny i wodny potassu do wody. Williamson genialny w swych pomysłach odniósł do wody nie tylko eter, alkohol lecz także tlenki, kwasy i sole mineralne. Woda składająca się z dwóch atomów wodoru i jednego tlenu wyrażoną została wzorem $\left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \Theta$; podstawivszy w cząsteczce wody za jej wodór ciała proste lub złożone zwane rodnikami, otrzymamy różne związki należące do tego samego typu. Przez zastąpienie jednego atomu wodoru wody $\left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \Theta$ rodnikiem etylem, otrzymamy alkohol $\left. \begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \Theta$, przez zastąpienie zaś obydwóch atomów wodoru, tymże samym rodnikiem otrzymamy eter:

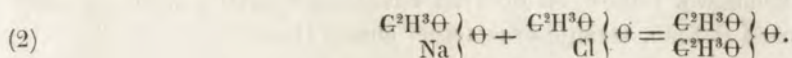
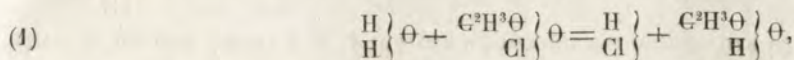


W podobny sposób zastępując atomy wodoru w cząsteczce wody otrzymamy różne ciała odnoszące się do typu wody:



Bezwodnik kwasu octowego, odkryty przez Gerhardt'a, był naprzód przewidziany przez Williamson'a, który go określił jako wodę, w której obydwie atomy wodoru powinny być zastąpione przez dwie grupy rodnika acetylu; ten bezwodnik jest tym samym względem kwasu octowego czym jest eter względem alkoholu. Powyższe ciała tak jak i mnóstwo innych należą do typu wody, której cząsteczka ulegając szeregom podstawień daje różne nowe ciała tę samą budowę cząsteczkową posiadające. Woda jest więc typem najróżnorodniejszych ciał pod względem ich natury, lecz podobnych pod wzglę-

dem ich budowy cząsteczkowej. Weźmy na uwagę następane działanie chemiczne przedstawione równaniami typowymi.



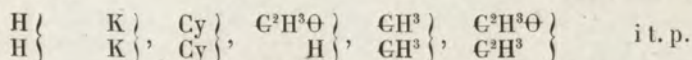
Pierwsze równanie przedstawia nam, że chlor chlorku acetylu odbiera jeden atom wodoru wody a miejsce jego zajął rodnik acetyl, w drugim równaniu sól, który przedstawia drugi atom wodoru jest zastąpiony przez ten sam rodnik acetyl; w pierwszym razie otrzymujemy kwas octowy, w drugim razie jego bezwodnik.

Doświadczenia robione z powyższymi ciałami dają wypadek zupełnie taki sam jak okazują równania i dowodzą słuszności odniesienia powyższych kwasów do typu wody. To samo w zupełności można wyrzec i o bardzo wielu innych związkach.

Typ więc wody jest zgodnym ze zjawiskami chemicznymi i nie jest wybrany dowolnie. W powyższych dwóch równaniach mamy przykład podwójnego rozkładu, tak samo jak i w bardzo wielu innych razach, lecz takowy przy działaniu ciał na siebie, jak zobaczymy później, nie zawsze ma miejsce. Trzeba przyznać, że Gerhardt przesadzał twierdząc, jakoby każde działanie chemiczne było podwójnym rozkładem, tak samo jak Berzelius, który znowu za daleko się posuwał myśląc, że wszystkie działania chemiczne są wynikiem dodawania się atomów lub cząsteczek ciała składających. Nie wszystkie działania chemiczne są podwójnym rozkładem, gdyż mają miejsce również i dodawania się atomów do siebie, jak również strata niektórych z danego związku, czyli inaczej, że istnieją i takie działania chemiczne w których cząsteczki z większą się wprost przez dodawanie atomów, lub zmniejszają się przez rozpadanie się cząsteczki na części niezależne. Tego ostatniego rodzaju działania chemiczne objaśnionemi być mogą tylko przez atomowość, jak zobaczymy później, a ponieważ atomowość znajduje swój początek w teorii typów, więc można wyrzec, że ta ostatnia objaśnia wszystkie rodzaje działań chemicznych.

Wiemy już, że wodór w stanie wolnym tworzy wodorek wodoru, (HH) chlor chloru (ClCl) i t. p. a ponieważ tlenki metaliczne posiadają podobną budowę cząsteczkową jak woda, cząsteczki więc metali mogą być porównane do wodoru, którego cząsteczkę przedstawimy wzorem $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left\{ \right.$, jak również wielką liczbą związków organicznych. Tak powstał typ wodoru $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left\{ \right.$ ustalony przez Gerhardta który zalicza do niego metale, aldehydy, ketony, i niektóre węglo-wodory

typ wodoru

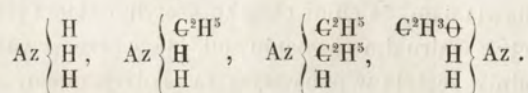


Wodór więc jest typem ciał najróżnorodniejszych co do własności chemicznych i fizycznych, lecz podobnych pod względem ich budowy cząsteczkowej.

Oddawna chemicy wiedzieli, że alkaloidy roślinne poddane suchej dystalacji dawały amoniak, ztąd mniemano, że musi istnieć jakaś zależność między tym ostatnim a pierwszemi. Berzelius przyjmował, że w alkaloidach roślinnych znajduje się amoniak już gotowy sprzężony z resztą ich atomów składowych. Wurtz odkrył amoniaki złożone i przyjmuje, że one mogą być uważane jako amoniak w któ-

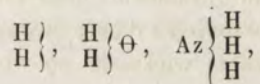
rym jeden atom wodoru zastąpiony został rodnikiem alkoholowym. Lecz Hoffmann, kierowany swem odkryciem dwuetylaminy i trujetylaminy, pierwszy streścił należycie typ amoniaku $\text{Az} \begin{Bmatrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{Bmatrix}$ przedstawiając, że powyższe ciała mogą być uważane za amoniak w którym 1, 2, 3 atomy wodoru są zastąpione przez 1, 2, 3 rodniki alkoholowe. Odnosi on do typu amoniaku wszystkie ciała, tej samej budowy cząsteczkowej, jak amoniaki złożone, alkalijskie organiczne, amidy i t. p.

typ amoniaku :



Uogólniając spostrzegamy, że odnoszone ciała do typu wody posiadają zupełnie różne własności chemiczne i fizyczne, to samo da się powiedzieć o ciałach odniesionych do typu wodoru i amoniaku; zdawałoby się więc dowolnem i sztucznem odnoszenie do jednego i tegoż samego typu ciał tak różnej natury, lecz takowe to pomimo wspomnianej i zasadniczej różnicy mogą posiadać jednakową budowę cząsteczkową. Własności ciała złożonego są funkcjami natury atomów i ich układu wewnętrznego w cząsteczce. Ciała posiadające te same pierwiastki mogą się różnić budową cząsteczkową, jak również posiadając jednakową budowę cząsteczkową mogą się różnić naturą atomów; nie należy więc się dziwić, że ciała różnej natury zaliczają się do jednego i tego samego typu chemicznego :

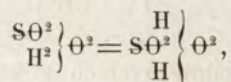
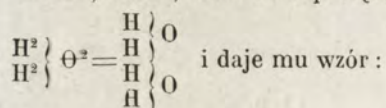
Mamy więc trzy typy : wodoru, wody i amoniaku i odpowiednie wzory typowe,



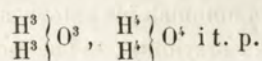
które wykazują podobieństwo ciał między sobą oparte na jednakowej budowie cząsteczkowej, czyli że cząsteczki ciał, wyrażone jednym z powyższych wzorów przeobrażonych już przez zastąpienie wodoru, zachowują jeden i ten sam kształt budowy.

Do tych trzech typów czyli raczej trzech różnych kształtów związków należy jeszcze dodać typ kwasu solnego $\begin{Bmatrix} \text{H} \\ \text{Cl} \end{Bmatrix}$, do którego zaliczają chlorki, bromki i t. p. lecz trzeba przyznać, że ten typ zlewa się zupełnie z typem wodoru.

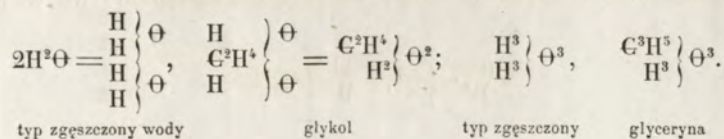
Kwasy wielozasadowe naprowadziły na myśl typów zgęszczonych to jest wyprowadzających się od dwóch, trzech, czterech i t. p. cząsteczek. Wiliamsen odniósł kwas siarczany do typu zgęszczonego wody



który pokazuje, że obie cząsteczki wody są spojone w całość za pośrednictwem rodnika siarczynu $\text{S}\Theta^2$, który zastąpił dwa atomy wodoru. W podobny sposób można odnosić ciała do typów zgęszczonych

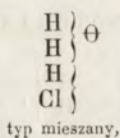


Tak jak rodnik siarczany spaja dwie pozostałości z dwóch cząsteczek wody, tak samo w glikolu i glicerynie odpowiednie rodniki spajają pozostałe reszty dwóch lub trzech cząsteczek wody:

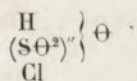


W pierwszym rodnik etylen w drugiej zaś gliceryl wyżej wzmiankowane funkcje wypełniają. Rodnik etylen w glikolu równoważny dwóm atomom wodoru jest dwuatomowy, w glicerynie zaś gliceryl jako zastępujący 3^y atomy wodoru jest trójatomowy. W taki to sposób przy typach zgęszczonych wykazuje się nam po raz pierwszy wieloatomowość rodników złożonych. Kwas siarczany, będąc dwuzasadowym, odnosi się do dwóch cząsteczek wody, w których dwa atomy wodoru są zastąpione rodnikiem dwuzasadowym siarczylem; ten rodnik jako równoważny dwóm atomom wodoru jest więc dwuatomowy i oznacza się wzorem $(\text{S}\Theta^2)^r$ ztąd kwas siarczany będzie $\begin{matrix} (\text{S}\Theta^2)^r \\ \text{H}^2 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} (\text{S}\Theta^2)^r \\ \text{H}^2 \end{matrix}} \right\} \Theta^2$; dwie kreski nad symbolem oznaczają ilość atomów wodoru zastąpionego rodnikiem czyli stopień atomowości; tak samo (') , (''') , (IV) ... oznaczają dalsze stopnie atomowości.

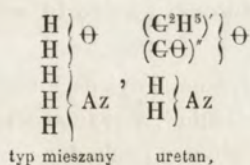
Oprócz powyższych typów mamy także i typy mieszane, gdyż możemy sobie wyobrazić dwie cząsteczki np. wody i kwasu solnego złączone z sobą



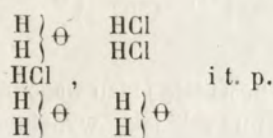
zastępując w tym typie atom wodoru wody i atom wodoru kwasu solnego rodnikiem dwuzasadowym siarczylem, spajamy przez to dwie cząsteczki powyższych ciał po stracie ich wodoru i otrzymamy kwas chloro-siarczany,



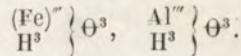
Rodnik więc dwuatomowy w typie mieszanym zajmuje to samo stanowisko co w typach zgęszczonych wody. Niniejsze przykłady będą wystarczającymi do pokazania w jaki to sposób można tworzyć typy mieszane



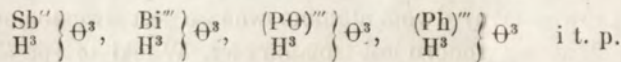
w ten sam sposób można tworzyć typy mieszane



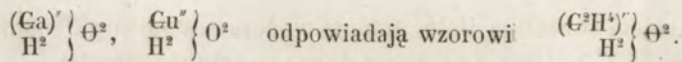
Porównyując do gliceryny woda tlenu żelaza i glinki otrzymamy wzory typowe, podług Odling'a, wyprowadzone z typu zgęszczonego wody; trzy kreski położone powyżej symbolu oznaczają ilości wodoru zastąpionego, gdyż trzy atomy takowego są zastąpione we wzorach przez odpowiednie ciała:



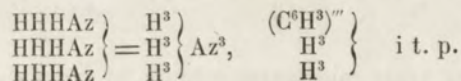
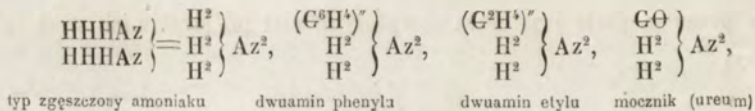
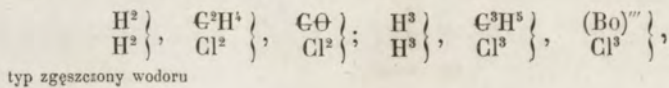
W podobny sposób odnosić można do typu zgęszczonego wody następujące związki:



Cannizzaro zwrócił uwagę na niektóre metale, mogące zastępować dwa atomy wodoru i w rzeczy samej w wodanach odniesionych do typu zgęszczonego wody, te metale porównane są z rodnikami dwuatomowymi jak np.

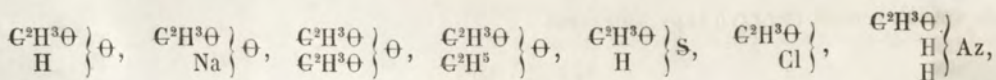


Zupełnie tak samo jak rodniki dwuatomowe i w ogóle wieloatomowe spajają kilka cząsteczek wody, tak samo one utrzymują całość cząsteczkową w kilku cząsteczkach wodoru lub w kilku cząsteczkach amoniaku dając typy zgęszczone wodoru i amoniaku.



W każdym z powyższych połączeń kilka cząsteczek wodoru lub amoniaku są spojone w całość za pomocą ciała prostego lub grupy złożonej, które to wypełniają próżnię pozostałą po stracie wodoru.

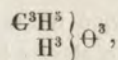
Wzory typowe nie są to wzory empiryczne, gdyż dają naraz spostrzegaczowi wiele danych do sążdenia o własnościach ciał, ich pochodzeniu i powinowactwie względem drugich ciał. W rzeczy samej wzięwszy np. kwas octowy i jego główne pochodne:



widziemy, że wszystkie te związki posiadają jeden wspólny rodnik $\text{C}^2\text{H}^3\Theta$, który jest ich łącznikiem naturalnym i wypełnia w nich tę samą rolę jaką wypełnia np. miedź (rodnik pojedynczy) we wszy-

stkich swych związkach; nadto wzór $\left. \begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^3\Theta \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$ pokazuje, że trzy atomy wodoru, które są w acetylu nie są złączone razem wprost z wodorem typowym, który ma sobie właściwy przymiot odznaczający się przez możność zastąpienia się metalem lub rodnikiem złożonym. Tenże wzór wykazuje, że kwas octowy jest jednozasadowym, że tworzy jeden chlorek jeden eter i t. p.

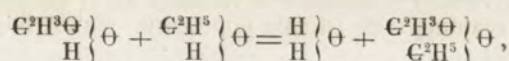
Wzór zaś kwasu bursztynowego $\left. \begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^4\Theta^2 \\ \text{H}^2 \end{array} \right\} \Theta^2$, pokazuje inne zupełnie własności jego, to jest: że dany kwas jest dwuzasadowy, że tworzy dwa etery, dwa chlorki i t. p. Przeszedłszy zaś do gliceryny



gdzie mamy trzy atomy wodoru mogącego być zastąpionym, odkrywamy charakter jej trzyatomowy.

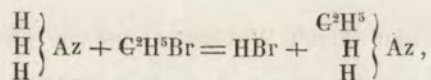
Wszystkie wzory tej teorii są nadzwyczaj proste i wyświetlające naraz dużo ważnych prawd, co inaczej być nie może, gdyż one są wynikiem z wielu bardzo działań chemicznych.

Rozpatrując jedno z równań typowych np.



widziemy dokładnie wymianę ciał i że tworzeniu się eteru złożonego towarzyszy powstawanie cząsteczki wody, czyli że równanie typowe wyraża sobą najgłówniejsze warunki działania chemicznego ciał a raczej mechanizm tego działania.

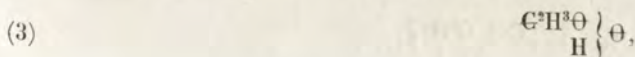
Wzory typowe nie mogą w żaden sposób przedstawiać rzeczywistego położenia atomów w cząsteczce, gdyż niepodobna jest wyrażać ciała, jako zawierające trzy wymiary, figurą płaską złożoną z symbolów, lecz można ostatniemi wyrażać ważne czynniki czyli grupy ciał, których atomy posiadają większe między sobą przyciąganie od atomów sąsiednich lecz także do całości związku należących. Te to grupy czyli rodniki złożone, w chwili rozpadania się cząsteczki, jako posiadające największą spójnię między swymi atomami składowymi, wydzielają się nienaruszone przechodząc do innych związków, w ten sposób, że dana cząsteczka pod wpływem chemicznych odczynników może się rozpaść w danym tylko kierunku. Kierunek więc rozpadania się cząsteczki czyli ruch składowych jej części może być dokładnie wyrażony niniejszemi wzorami. Porównywając skład amiu etylowego ze składem amoniaku powiadamy, że pierwszy zawiera C^2H^5 więcej od drugiego, w rzeczy samej wynika to wprost z doświadczenia przedstawionego równaniem typowym



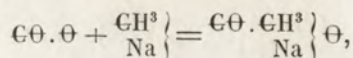
które jednocześnie pokazuje nam że 3 atomów wodoru w grupie C^2H^5 są silniej złączone z węglem aniżeli dwa atomy pozostałe tegoż ciała, które mogą być zastąpione innemi.

Wzory więc typowe oprócz przedstawienia jasnego faktów wynikłych wprost z doświadczenia wykazują zarazem funkcje jakie pewne ciała wypełniają w cząsteczce danej.

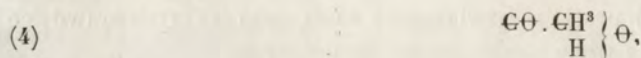
Oznaczając kwas octowy wzorem



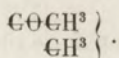
nie czynimy jednakowoż zadosyć wszystkim warunkom powstawania jego. Taki wzór pokazuje tworzenie się jego w sposób najprostsz y z chlorku acetylu pod wpływem wody lub z aldehydu pod wpływem tlenu, lecz jest on niedostateczny, jeżeli przypomniemy sobie, że octan sody tworzy się przy działaniu kwasu węglanego na metylek sodu



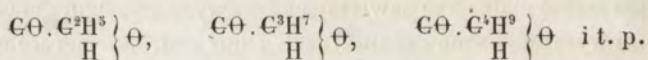
również nie przypomina nam wcale, że tenże kwas tworzyć się może z cyjanku metylu. Wzór (3), jak i inne jemu podobne, nie może przedstawiać naraz wszystkich możebnych sposobów tworzenia się kwasu octowego. Można go zrobić dokładniejszym idąc za wypadkiem z doświadczenia jak wykazuje powyższe równanie, rozkładając rodnik $\text{C}^2\text{H}^3\Theta$ na dwa czynniki $\text{C}\Theta$ i CH^3 . Wzór więc (3) zamieni się na



i jest dokładniejszy, gdyż wyraża sobą więcej faktów. Jest on nieco więcej złożony ale pokazuje, że grupa metylu CH^3 w niej znajdująca się istniała poprzednio w metylku sodu i w cyjanku metylu, i że taż grupa przechodzi do ketonu

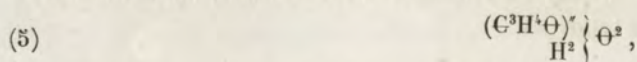


W podobny sposób można ulepszać wzory typowe rozkładając rodnik na pewną liczbę czynników. Tak np. dla jednorodnych (homologues) kwasu octowego otrzymamy wzory ulepszone

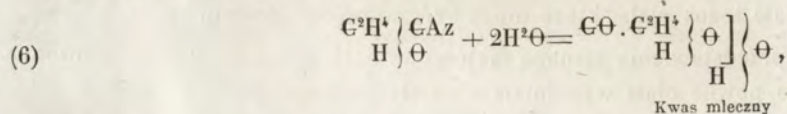


Tego rodzaju ulepszenia są przyjęte, lecz trzeba się wystrzegać pewnego rodzaju dowolności w tworzeniu wzorów, jak nie mniej unikać bardzo złożonych; ostatni wzgląd bowiem odejmuje pierwiastkowym wzorom typowym ich wybitne piętno to jest, ich prostotę wyrażenia co w rzeczy samej spostrzeżemy w niniejszym przykładzie.

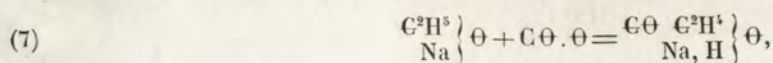
Wzór typowy kwasu mlecznego



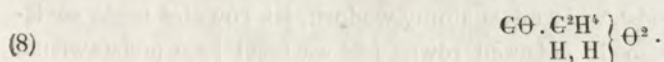
nie wykazuje wszystkich działań chemicznych. Widocznem jest z niego, że kwas mleczny powstaje z glikolu propylowego $\left. \begin{array}{c} \text{C}^3\text{H}^6 \\ \text{H}^2 \end{array} \right\} \Theta^2$, że jest dwuatomowy, że daje dwuchlorek i t. p. ale nie wskazuje on nam tworzenia się kwasu mlecznego z glikolu jedno-cyjjanowego



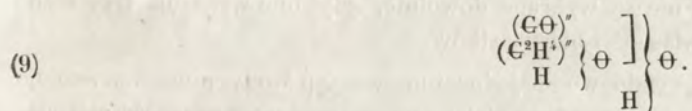
lub z alkoholu w którym rozpuszczono sól i jednocześnie przeprowadzono strumień $\text{C}\Theta.\Theta$



Te dwa wzory (6) i (7) kwasu mlecznego wskazują, że rodnik C^3H^4O , wchodzący we wzór (5), składa się z dwóch czynników. Możemy więc na wzór przekształcenia kwasu octowego rozłożyć rodnik C^3H^4O na dwa czynniki $C\Theta$ i C^2H^4 zład wzór ulepszony kwasu mlecznego będzie



Zobaczmy teraz, jaka jest funkcja dwóch atomów wodoru obok siebie we wzorze (8) położonych. Perkin przyjął, że kwas mleczny jest naraz alkoholem i kwasem; Wislicenus wyraził to wzorem :



Dwa atomy wodoru wyrażone we wzorze (8) obok siebie, zajmują różne miejsca we wzorze (9); jeden atom wodoru należy do grupy czyli reszty typowej $\left. \begin{array}{l} C^2H^4 \\ H \end{array} \right\} \Theta$ i nie może być zastąpiony metalem, drugi zaś jest na zewnątrz tej grupy i tworzy wodór typowy. Wislicenus, wprowadzając do wzoru (9) resztę typową $\left. \begin{array}{l} C^2H^4 \\ H \end{array} \right\} \Theta$, tłumaczy wprawdzie przez to powstawanie kwasu mlecznego z glikolu jednocyjanowego, lecz jego wzór nie wyraża jasno pokrewieństwa kwasu mlecznego z glikolem propylowym i nie wskazuje tworzenia się chlorku laktylu, nadto jest nadzwyczaj złożony, lepiej więc jest użyć wzorów prostszych to jest (5) i (7).

Nie trzeba zapominać, że teoria typów daje nadzwyczajną łatwość klasyfikowania ciał, bez czego nauka chemii byłaby utrudniona. Łatwość ta wynika z prostoty wzorów typowych, nie trzeba im więc odejmować tego ważnego przymiotu, zastępując takowe to wzorami bardzo złożonymi.

Typy wodoru, wody i amoniaku nie są wybrane dowolnie, gdyż one przedstawiają trzy różne formy związkowe, pomiędzy którymi, jak zobaczymy, teoria wykazuje pewnego rodzaju zależność. Te trzy typy mogą być zebrane w jeden tylko typ wodoru mniej lub więcej zgęszczony, jak okazuje niniejsza tablica, gdzie są dołączone i dalsze typy, mogące być przyjęte :

typ	
HH	HCl'
H ² H ²	H ² Θ'
H ³ H ³	H ³ Az'''
H ⁴ H ⁴	H ⁴ C ^{IV}
H ⁵ H ⁵	H ⁵ Ph ^V
H ⁶ H ⁶	Cl ⁶ (Al ³) ^{VI} .

Tak więc woda tutaj przedstawia się jako typ wodoru dwa razy zgęszczony, w którym jeden atom tlenu zajął miejsce dwóch atomów wodoru; (') oznacza wartość zastąpienia dwóch atomów wodoru, czyli dwuatomowość tlenu.

Amoniak przedstawia się jako wodór trzy razy zgęszczony, w którym atom azotu zajął miejsce trzech atomów wodoru; wartość podstawienia azotu równa się trzem atomom wodoru, azot jest więc trójatomowy i oznacza się to trzema kreskami nad symbolem i t. p.

Chlor posiada moc zastąpienia jednego atomu wodoru, tlen dwóch atomów wodoru, azot trzech atomów i t. p. Różnice tę co do wartości podstawienia ciał danych za wodór oznaczają wogólności kreskami nad symbolem położonemi.

Dodam tu w krótkości, że tlen może się podstawić za dwa atomy wodoru, jak również może się łączyć z dwoma atomami wodoru czyli moc jego do połączeń równa jest wartości jego podstawienia i jest dwa razy większa od mocy chloru; tlen więc jest dwuatomowy. Azot, który zastępuje trzy atomy wodoru może również łączyć się z trzema atomami wodoru, jego więc moc do połączeń jest trzy razy większa od tejże chloru, azot więc jest trójatomowym i t. p.

Typy, jakieśmy poprzednio powiedzieli nie są wybrane dowolnie, gdyż one wykazują trzy różne formy związkowe, wypadłe z zasadniczej własności pierwiastków.

Typ wodoru istnieje dla tego, że istnieje ciało wodór jednoatomowe, typ wody, ponieważ istnieje ciało tlen dwuatomowe i t. p. czyli, że typy są wywołane niejako przez zasadniczą własność pierwiastków to jest ich zdolność do połączeń i podstawień, inaczej przez ich atomowość.

Można zwiększyć liczbę typów odpowiednio do atomowości ciał i przyjąć takowych sześć jak okazuje tablica, nieopuszczając również i typów zgęszczonych, o których poprzednio wspominałem.

HH'	H ² Θ''	H ³ Az'''	H ⁴ C ^{iv}	Cl ⁵ Ph ^v	Cl ⁶ (Al ²) ^{vi}
HCl'	H ² S''	H ³ Ph'''	Cl ⁴ C ^{iv}	JH ⁴ Ph ^v	Cl ⁶ Fe ^{2vi}
Ag ² Cl	HKΘ''	Cl ³ Sb'''	S ² C ^{iv}	Cl ⁵ Sb ^v	Θ ³ Al ^{2vi}
HEl'	Ag ² Θ''	Et ³ Ph'''	Θ ² Si ^{iv}	Cl ⁵ EtAs ^v	Θ ³ Fe ^{2vi}
Et ³ Cl	Et ² Θ''	.	Et ⁴ Sn ^{iv}	.	.
.
.
.

Teoryja każda wtedy jest dobrą, jeżeli objaśnia wszystkie fakta swego zakresu, grupując takowe podług pewnego wyrozumowanego porządku i będzie ona zarazem płodną, jeżeli na swych danych doprowadza do nowych odkryć. Można powiedzieć, że teoryja typów posiada powyższe przymioty. Nadto trzeba dodać, że z samego jej łona, jak to widzieliśmy przy typach zgęszczonych, powstało pojęcie atomowości ciał, które to dopełnia, jak zobaczymy, w teorii typów objaśnienia tyżące się rodniaków a mianowicie tłumaczy działania chemiczne ciał, w których i rodniaki same ulegają przeobrażeniom, czemu teoryja typów w początkach swych zadość nie uczyniła.

Teoryja typów znalazła przeciwników, którzy zarzucali jej już to niedokładność w tłumaczeniu niektórych działań chemicznych nie będących podwójnym rozkładem, już to pewnego rodzaju dowolność w wyborze ciał typowych, służących za wzór dla innych, lecz rozpatrując zasady jej poprzednio skreślone jak również w dalszym ciągu będące spostrzeżemy dostateczną liczbę danych znoszących niniejsze zarzuty.

Zarzuty czynione tej teorii przez uczonego niemieckiego Kolbe'go profesora chemii przy uniwersytecie w Lipsku mają pewną doniosłość, dla tego też należy takowe tu przytoczyć.

Podług niego nie naturalną jest rzeczą aby przyroda ukształtowała wszystkie związki mineralne i organiczne podług trzech lub czterech wzorów, które uważa za dowolne. Nadto twierdzi, że nie widzi żadnego związku między większą częścią związków organicznych a wodorem, wodą i kwasem solnym, dla tego też uważa typy jako utwór sztuczny i wyprowadza związki węgla czyli organiczne z kwasu węglanego, jako pierwiastkowego ich źródła w królestwie roślin. Ażeby odpowiedzieć na po-

dobne zarzuty, trzeba przyznać, że amoniak i woda są niemniej ważne w życiu roślin od kwasu węglanego.

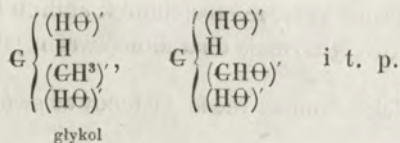
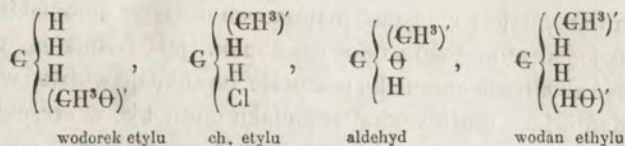
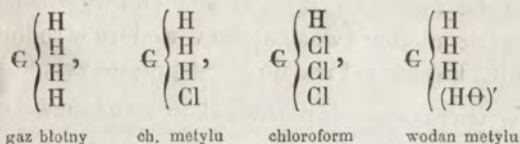
Rośliny muszą tak samo rozkładać wodę i amoniak w celu zatrzymania w sobie wodoru i azotu, jak kwas węglany w celu pochłonięcia węgla.

Jeżeli więc weźmiemy za punkt wyjścia typów zasadę początku, to niewiadomo dla czego należało by odrzucić wodę i amoniak na korzyść kwasu węglanego.

Przyjmuje Kolbe typ kwasu węglanego $(C^2O^2)O^2$ czyli $C\Theta^2\Theta$, który rzeczywiście zlewa się z typem wody, gdyż $C\left\{\begin{smallmatrix} \Theta \\ \Theta \end{smallmatrix}\right\}$ odpowiada $\frac{H^2}{H^2}\left\{\begin{smallmatrix} H^2 \\ H^2 \end{smallmatrix}\right\}\Theta^2$ ponieważ C^{IV} jest równoważne z Θ^2 i $\left\{\begin{smallmatrix} \Theta \\ \Theta \end{smallmatrix}\right\}$ jest równoważne z H^2 .

Typ wody ma te wyższość nad typem kwasu węglanego, że pozwala wprowadzać grupy jednoatomowe zamiast jednego atomu wodoru, gdyż H^2 jest podzielne a $(C\Theta)^2$ jest niepodzielne,

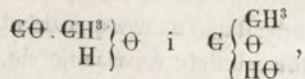
Związki organiczne mogą być wyprowadzone również z typu CH^3 z kąd otrzymamy wzory :



Dla ciał należących do wyższych seryi należy nam tylko zastąpić grupę CH^3 grupami więcej złożonemi.

Wyżej wymienione związki są ciałami nasyconemi, wyprowadzają się więc z typu nasyconego CH^3 . Inne zaś, które nie są nasycone można je odnosić do typu tlenku węgla $C\Theta$, który jest równoważny z CH^3 .

Tego rodzaju wzory nie przedstawiają wielkich korzyści nad ogólnemi wzorami typów, gdyż są bardzo złożone, lecz należy przyznać, że różnice tych dwóch układów wzorów są małoznaczne. Typ bowiem CH^3 to jest $C\left\{\begin{smallmatrix} H^2 \\ H^2 \end{smallmatrix}\right\}$ odpowiada zupełnie typowi wody $\Theta^2\left\{\begin{smallmatrix} H^2 \\ H^2 \end{smallmatrix}\right\}$ gdyż C^{IV} jest równoważne z Θ^2 , tak, że porównywując naprzykład wzór kwasu octowego odniesiony do typu wody i CH^3 to jest :



to spostrzeżemy w obu tych wzorach grupę CH^3 , nadto widziemy, że drugi atom węgla jest w obu

wprost w związku z tlenem i że grupa $H\Theta$, będąca w drugim wzorze, przedstawia zupełnie tę samą resztę typową $H^2\Theta - H = H\Theta$, która jest w pierwszym wzorze. Odnosząc więc kwas octowy do typu $\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} \Theta$ lub C^H przyjmujemy te same czynniki czyli grupy ciał.

Wiemy, że do jednego i tego samego typu należą ciała, posiadające jednakową budowę cząsteczkową lecz mogące się różnić swymi własnościami według natury atomów składowych. To naprowadza nas na wniosek, że główny wpływ na własności ciała wywiera nie ich budowa lecz natura atomów. Dumas początkowo wprost przeciwnie sądził.

Aminy i amidy liczą się do jednego i tego samego typu amoniaku, różnią się one tylko naturą rodników; w pierwszych są rodniki wodorne w drugich tlenowe. Oba te rodzaje rodników mogą zastępować wodór w amoniaku, lecz ciało wynikłe z zastąpienia wodoru acetylem jest obojętne z tego powodu, że własność alkaliczna amoniaku została zubożniona wprowadzeniem doń rodnika kwaśnego. Teoryja typów wskazuje, że alkohol jest to woda, w której jeden atom wodoru został zastąpiony rodnikiem etylem, który jest zasadowy, lecz jego zasadowość nieprzewyższa tejże wodoru więc alkohol jest ciałem obojętnym jak woda. Lecz jeżeli do cząsteczek alkoholu wprowadzimy jeden atom tlenu, w ten sposób, że on zajmować będzie miejsce dwóch atomów wodoru w rodniku etylu, to zmieniony tak alkohol bierze własność rodnika kwaśnego i nadaje ją całej cząsteczce, która jest kwasem octowym.

Taki to jest wpływ, jaki wywiera przyroda pierwiastków na własności ciał, posiadających jednakową budowę cząsteczkową.

Ten wpływ widoczniejszym jest w ciałach należących do typu amoniaku i w rzeczy samej, jeżeli w cząsteczce amoniaku jeden atom jego wodoru zastąpiony jest rodnikiem węglo-wodornym etylem lub metylem to własność alkaliczna amoniaku pozostaje, co się daje widzieć w amoniakach złożonych, które są silnymi zasadami, lecz tenże wodór amoniaku może być w części lub w całości zastąpiony chlorem, bromem, lub rodnikami kwaśnymi; w taki sposób powstałe ciała pochodne będą obojętne lub nawet kwaśne tak np. anilin jest zasadą silną, zaś trojchlorek anilinu jest ciałem obojętnym. Większa liczba amidów jest obojętna i niektóre tylko mają charakter kwaśny jak np. amid benzoilo-salicylowy

$\left. \begin{matrix} C^7H^5\Theta \\ C^7H^3\Theta^2 \\ H \end{matrix} \right\}$ Az, który czerwieni rościek lakmusu, może zastępować swój wodór metalem i tworzy sole

z zasadami. W taki to sposób charakter amoniaku został zupełnie zmieniony pod przeważnym wpływem rodników tlenowych.

Dawna teoryja opierając się na zasadach Lavoisier'a dawała wielki nacisk na różnicę między zasadami, kwasami i solami. Lavoisier odróżniając wybitnie powyższe ciała co do ich własności, nie mógł je zbliżyć do siebie pod względem układu cząsteczkowego, gdyż wtedy teoryja atomiczna nie istniała w nauce, nie można więc było zajmować się układem atomów. Dziś każdy przyzna, że ciała złożone, zawierające atomy w ten sam sposób ugrupowane, mogą się różnić własnościami, jeżeli te atomy są różnej natury. Nic nie jest więc dziwnego jeżeli teoryja typów zasady kwasy a nawet sole złączyła razem i odniosła do jednego i tego samego typu czyli wzoru zasadniczego co do budowy cząsteczkowej, gdyż odnosząc powyższe ciała do tego samego typu niebierze ona jedne za drugie ale rozróżnia takowe pod względem ich własności a porównywa pod względem ich budowy cząsteczkowej.

Teoryja typów, biorąc za zasadę podstawienia wodoru przez inne ciała, opiera się wprost na faktach z doświadczeń i w rzeczy samej potassa działając na wodę rozkładają i zajmują w niej miejsce wodoru, tworząc tlenek, gdy tymczasem wodór usunięty wywiązuje się. Ona określa niniejsze działanie, mówiąc, że woda tlenku potassu jest wodą w której jeden atom wodoru jest zastąpiony potassem. Tak samo chlorek acetylu w zetknięciu z wodą rozkłada się, chlor jego łączy się z wodorem wody two-

rząc kwas solny, a acetyl pozbywszy się chloru zajmuje miejsce wodoru wody i tworzy kwas octowy, powstający właśnie przez wymianę pierwiastków w dwóch powyższych ciałach. Wzory typowe przedstawiają sobą jak najdokładniej powyższe działanie ciał na siebie, dając właśnie kwasowi octowemu wzór prosty podobny do wzoru wody. Z tego wszystkiego cośmy dotąd skreślili o wzorach typowych, możemy powiedzieć ostatecznie: że one wyrażają pewne działania chemiczne ciał, dając pojęcie tworzenia się takowych, że przyjmą w nich istnienie rodników mogących przechodzić z jednego związku do drugiego, drogą podwójnego rozkładu, naprowadzając nas na podobieństwa jakie zachodzą pomiędzy ciałami posiadającymi ten sam rodnik, jak np: kwas octowy, chlorek acetylu, aldehyd, keton i t. p. posiadając ten sam rodnik należący do jednej wielkiej rodziny mającej wspólną ośnowę. To samo zupełnie da się powiedzieć i o wszystkich innych wzorach typowych, które również wyrażają przeobrażenia najprostsze ciał lecz bez naruszenia całości rodnika.

Znane są działania chemiczne, w których rodniki same, zamiast przechodzić całkowicie z jednego związku do drugiego, rozdwarzają się lub ulegają innemu przekształceniu, tego rodzaju działanie chemiczne nie są podwójnym rozkładem a przez to nie mogą być wyrażone wzorami typowymi podwójnego rozkładu.

W pobieżnym tem skreśleniu teorii typów widzimy, że ona wzięła z teorii rodników owe grupy ciał złożonych, zastępujące ciała proste, lecz zamiast uważać owe grupy za istniejące w rzeczywistości, określa je tylko jako reszty lub pozostałości, mogące zastępować ciała proste, tworząc przeto mnóstwo związków, należących do bardzo małej liczby typów, czyli inaczej mówiąc złączyła ona w sobie teoryje rodników i podstawień za pośrednictwem teorii podstawień przez reszty

Taki to jest w krótkich słowach rozwój teorii typów, który wskazuje nam początek nowej fazy dla chemii, z prowadzeniem do niej pojęcia atomowości jako widzieliśmy po raz pierwszy mówiąc o typach zgęszczanych i rodnikach wieloatomowych.

Przejdźmy więc teraz do własności atomów, która została odkryta w samym łonie teorii typów. Ta własność jest atomowością tworzącą jeden z objawów powinowactwa chemicznego, gdyż drugim objawem tegoż jest siła chemiczna czyli moc działania powinowactwa chemicznego.

Atomy ciał różnią się między sobą nie tylko siłą chemiczną swego powinowactwa lecz także zdolnością do połączeń, mocą której posiadają one większą lub mniejszą możność łączenia się z drugimi danymi atomami i w danej oznaczonej liczbie; każdy atom, wchodząc w skład jakiegoś związku, przynosi mu z sobą raz siłę chemiczną sobie właściwą i powtórę pewną zdolność spotrzebowania jej utrwalając drugie atomy lecz nie wszystkie jednakowo ale pewne tylko i w pewnej liczbie.

Ażeby skreślić pojęcie atomowości tak, jak ono się rozwijało, należy zwrócić się do nasycalności kwasów, zasad ich równoważności, rozpocząć od atomowości rodników złożonych i następnie przejść do rodników pojedynczych czyli pierwiastków.

Wiemy, że Richter pierwszy zwrócił uwagę na to, że nasycalność tlenków zależy od ilości tlenu w nich zawartego, później Berzelius określił to z dokładnością wyrażając się, że w każdej soli obojętnej stosunek tlenu zasady do tlenu kwasu jest stałym i niezmiennym, w rzeczy samej, kwasy i zasady łączą się z sobą zawsze w tym samym stosunku ilościowym, a zatem najmniejsza ilość tego kwasu i zasady które zdolne są łączyć się, zawierają oznaczoną ilość atomów tlenu, stąd wypada, że stosunek tlenu tlenku do tlenu kwasu powinien być stałym. Najmniejsza ilość tlenku baru, która może istnieć w stanie wolnym zawiera jeden atom tlenu, najmniejsza zaś ilość kwasu siarczanego bezwodnego posiada w swym składzie trzy atomy tlenu. Takie określenie rzeczy dawało to co nazywano równoważnikiem zasady i kwasu. Te dwa ciała łącząc się z sobą dają siarczan baryty, który to zawiera w sobie jeden równoważnik kwasu siarczanego i jeden równoważnik baryty. Wszystkie inne siarczany, których tlenki mają tak jak tlenek baru jeden tylko atom tlenu posiadają skład zupełnie ten sam. Ber-

zelius pierwszy spostrzegł, że pewne tlenki jak np. glinika zawierają trzy atomy tlenu na dwa atomy metalu, stosując prawo składu siarczanów powyżej wymienione do siarczanu gliniki czyli zachowując ten sam stosunek tlenu tlenku do tlenu kwasu t. j. 4 : 3 należy przyjąć, że siarczan gliniki na jeden równoważnik gliniki zawiera trzy równoważniki kwasu i sól wtedy wyrażona będzie $Al^2.O^3.3SO^3$, gdzie stosunek tlenu zasady i kwasu jest 3 : 9 czyli 4 : 3 a nie wzorem $Al^2.O^3.SO^3$, gdzie powyższy stosunek nie istnieje. Siarczany innych tlenków jak tlenku żelaza, chromu i t.p. posiadają skład zupełnie taki sam jak siarczany powyższy. Same więc siarczany wykazują nam wybitną różnicę własności dwóch rodzaj tlenków, których przedstawicielami są glinika i baryta. Pomimo tego długi czas uważano cząsteczkę baryty jako równoważną z cząsteczką gliniki, chociaż ta ostatnia łączyła się z ilością trzy razy większą kwasu siarczanego jak cząsteczka baryty. Wzory powyższe Berzelius'a wyrażone ogólnie $R^2O^3SO^3$ jako też i $ROSO^3$ wyrażają rzeczywiste wielkości cząsteczkowe, okazując jasno różnicę nasycalności dwóch rodzaj tlenków, jedno są *jednokwasowe*, a drugie *trójkwasowe*.

Zwróciwszy się teraz do kwasów to z łatwością możemy znaleźć między nimi podobną różnicę, jak między tlenkami, to jest nierównoważność pewnych kwasów względem siebie. Graham pierwszy wprowadził w naukę nazwę kwasów wielozasadowych, które odpowiadają tlenkom wielokwasowym. On to wykazał, że kwas fosforany bezwodny łączy się z 3^a, 2^a i 4^{ym} równoważnikiem wody, tworząc trzy różne kwasy.

Te trzy kwasy dają trzy różnego rodzaju sole odmiennych własności i powiadamy, że kwas fosforany jest trójzasadowy, pyrofosforany dwuzasadowy i metafosforany jednozasadowy, czyli że cząsteczki tych kwasów nie są równoważne między sobą ponieważ ich zdolność do połączeń z zasadami nie jest jednakowa lecz różna, mianowicie wyrażona stosunkiem 3 : 2 : 1.

Jeżeli porównamy kwas azotany siarczany i fosforany pod względem tworzenia soli obojętnych to łatwo spostrzemy, że pierwszy łączy się z jedną cząsteczką tlenku sodu, drugi z dwoma cząsteczkami a trzeci z trzema tegoż tlenku. Jeżeli więc za równoważniki tych kwasów przyjmniemy cząsteczki nasycające tę samą ilość zasady to musimy przyjąć, że cząsteczka kwasu siarczanego równoważna jest dwom cząsteczkom kwasu azotanego i że cząsteczka kwasu fosforanego równoważna jest trzem cząsteczkom kwasu azotanego. Dwa te pojęcia kwasów wielozasadowych i zasad wielokwasowych były długi czas odosobnione w nauce i nie myślano o zbliżeniu ich pod pewnym względem; dopiero później nowe odkrycia wyjaśniły wzajemne ich podobieństwo. Wiemy, że tłuszcze naturalne rozdzielają się pod wpływem alkali na glicerynę i sól alkaliczną zupełnie tak samo jak etery złożone, które dają odpowiedni alkohol i sól alkaliczną; gliceryna więc zajmuje to samo stanowisko w tłuszczach jak alkohol w eterach złożonych czyli jest ona alkoholem. Berthelot wykazał, że takowa potrzebuje dla zupełnego nasycenia trzy cząsteczki kwasu, zupełnie tak samo jak glinika, tlenku żelaza i t. p. Alkohol zwykły potrzebuje dla utworzenia eteru złożonego jedną cząsteczkę kwasu jednozasadowego, gliceryna zaś łączy się z trzema cząsteczkami tegoż kwasu jak np. z 3^a cząsteczkami kwasu stearynowego i połączenie to odbywa się z wydzieleniem 3^{ch} cząsteczek wody; taż gliceryna oprócz powyższego związku łączy się jeszcze z dwoma cząsteczkami lub z jedną cząsteczką kwasu stearynowego i z tych trzech związków jeden jest tylko zupełnie nasycony to jest ten, który zawiera trzy cząsteczki kwasu. To zjawisko odkryte było przez Berthelot'a, który wyprowadził z niego wniosek, że gliceryna przedstawia te same własności względem alkoholu, jak kwas fosforany względem azotanego. Kwas azotany tworzy jeden tylko gatunek soli obojętnych, gdy tymczasem kwas fosforany tworzy takowych trzy, i te ostatnie pod wpływem mocnych kwasów i wody dają jeden tylko kwas, to jest kwas fosforany zwykły. W podobny sposób alkohol daje jedną tylko seryję eterów złożonych, gdy tymczasem gliceryna daje takowych trzy, które po zupełnym rozkładziewytwarzają napowrót glicerynę. Porównanie to kwasu azotanego do alkoholu i fosforanego do gliceryny może mieć wtedy tylko miejsce, jeżeli bierzemy kwas fosforany trójzasadowy.

Trzy gatunki fosforanów zamieniając się pozostawiają jeden tylko kwas fosforany zwykły, tak samo trzy seryje związków gliceryny zawierają jedną tylko zasadę to jest glicerynę. Jeżeli gliceryna, jak się dziś wyrażają trójatomowa, ma pewne podobieństwa zachowania się z kwasem fosforanym trójzasadowym, to w żaden sposób ona nie może być porównywana jednocześnie z kwasem pyrofosforanym lub metafosforanym, gdyż takowe porównanie zmusiłoby nas do przypisania glicerynie naraz zupełnie różnych własności.

Z tego co dotąd powiedziano, okazuje się widocznie, że nie wszystkie kwasy posiadają jednakową nasycalność to samo stosuje się do zasad i innych ciał jak np. alkoholu, których różna nasycalność wywołana jest przez same ich rodniki; ta to różnica nasycalności ciał wyraża właśnie ich nierównoważność względem siebie.

Wiemy już, że Williamson pierwszy przedstawił kwas siarczany jako pochodny z dwóch cząsteczek wody $\left. \begin{matrix} \text{H}^2 \\ \text{H}^2 \end{matrix} \right\} \Theta^2$, w których dwa atomy wodoru są zastąpione przez rodnik dwuzasadowy siarczyl. Stosując podobnie tłumaczenie do gliceryny $\left. \begin{matrix} \text{C}^3\text{H}^5 \\ \text{H}^3 \end{matrix} \right\} \Theta^3$, której wzór rzucił światło na teorię rodników, możemy ją wyprowadzić z trzech cząsteczek wody $\left. \begin{matrix} \text{H}^3 \\ \text{H}^3 \end{matrix} \right\} \Theta^3$, w których H^3 jest zastąpione rodnikiem trójzasadowym zwanym glicerylem C^3H^5 .

Wiemy, że propyl C^3H^7 może zastępować jeden tylko atom wodoru w związkach jak np. w alkoholu propylowym $\left. \begin{matrix} \text{C}^3\text{H}^9 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \Theta$. Propyl C^3H^7 zamieni się na gliceryl C^3H^5 przez stratę dwóch atomów wodoru, która to wywołała zwiększenie jego zdolności do podstawienia o dwie jedności, czyli inaczej, rodnik jednozasadowy propyl zamienia się na trójzasadowy gliceryl. Tego rodzaju badania nowej zupełnie natury doprowadzają nas do ważnych wyników, dotyczących się nasycalności rodników, to jest zdolności do nasycań jaką takowe posiadają. Ta to zdolność do nasycań zowie się atomowością, i jest zależną od samego składu chemicznego rodników, jej zasady rozwijają się coraz bardziej w nauce, będąc zgodne z prawami łączenia się ciał, mianowicie z prawami co do objętości.

Atomowość, czyli inaczej równoważność atomów lub cząsteczek, zaczęła się rozwijać od chwili kiedy pojęcia atomu i równoważnika zostały stale określone; wtedy to dopiero przekonano się, że rodniki tak pojedyncze jak i złożone nie są między sobą równoważne to jest nie posiadają tej samej zdolności do podstawień lub połączeń.

W ciałach prostych spotykamy bardzo uderzające fakta, które mają miejsce przy łączeniu się ciał np. dla czego chlor, który posiada tak wielkie powinowactwo do wodoru, łączy się tylko z jednym jego atomem, gdy tymczasem azot, posiadający mniejsze powinowactwo do wodoru łączy się z trzema atomami tego ostatniego. Dla czego fosfor dochodzi do utrwalenia przy sobie aż 5^u atomów chloru, gdy tymczasem arsen, należący do tej samej grupy chemicznej, nie łączy się tylko z trzema atomami chloru. Podobnie fakta napotykamy, biorąc łączenie się ciał objętościami: jedna objętość azotu łączy się z trzema objętościami wodoru, jedna objętość chloru łączy się z jedną objętością wodoru, jedna objętość tlenu łączy się z dwoma wodoru i t. p.

Okazuje się więc z powyższego że chlor, azot i tlen posiadają zupełnie różne zdolności do połączenia. Długi czas nie zwrócono na to uwagi, gdyż prawo wielokrotnego łączenia się ciał ogłaszało, że łączenie pierwiastków jednych z drugimi odbywa się w pewnym oznaczonym porządku.

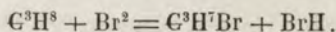
Odling, idąc za przykładem Williamsona, który wykazał, że grupa SO^2 posiada wartość dwóch atomów wodoru, zastosował tę myśl nie tylko do innych rodników ale nawet i do ciał pojedynczych. W rzeczy samej metal sód zastępuje jeden tylko atom wodoru w wodzie, wartość więc jego podstawienia równa się wartości jednego atomu wodoru; bizmut zaś zastępuje trzy atomy wodoru w wodzie

posiada więc wartość podstawienia równą wartości trzech atomów wodoru i t. p. Taki to był początek teorii atomowości ciał prostych (rodników pojedynczych), lecz ona nabyła prawdziwej wartości wtedy dopiero, kiedy zasady rodników wieloatomowych wprowadzone zostały do chemii organicznej. Pracę Wurtz'a o glikolach i Berthelot'a o glicerynie są niezaprzeczone bardzo ważnymi czynnikami pod względem wieloatomowości rodników w szczególności a ztąd atomowości w ogóle. Wyraz «wieloatomowy» nie był jeszcze w ogólnym użyciu wtedy kiedy Wurtz ogłaszał po raz pierwszy prace swoje o alkoholach dwuatomowych, ale również nie był on zupełnie nowym gdyż Millon w 1845 (Annales de chimie et physique t. XIII) rozróżniał już zasady jednoatomowe i wieloatomowe, te ostatnie przedstawiał jako złożone z kilku cząsteczek zasady jednoatomowej; w podobny sposób przedstawiał różnicę między kwasami jednoatomowymi i wieloatomowymi. Malaguti zaś roku 1833 w dziele swem «Leçons élémentaires de chimie» zastąpił wyrazy: jednozasadowy, dwuzasadowy i trzyzasadowy na jednoatomowy, dwuatomowy i trójatomowy. Przystąpmy więc do określenia tego co obecnie nazywamy rodnikami wieloatomowymi, przedstawiając jednocześnie w jaki to sposób wyprowadza się pojęcie rodników wieloatomowych złożonych z pojęcia nasycalności.

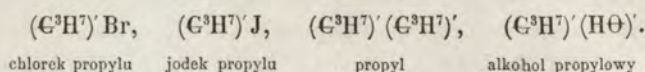
Znana jest pewna liczba węglowodorów, których ogólny wzór jest



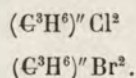
jak np. CH^4 , C^2H^6 , C^3H^8 , C^4H^{10} i t. p. Te węglowodory nazywają nasyceniami, gdyż one nie są w stanie łączyć się z żadnymi innymi ciałami, i jeżeli ulegają jakiej zmianie to tylko przez podstawienie. Tak np. C^3H^8 poddany działaniu bromu może dawać związek, ale przez podstawienie wodoru jak okazuje niniejsze równanie



W tem działaniu chemicznem rodnik C^3H^8 zachowuje się zupełnie jak wodorek C^3H^7H , grupa więc C^3H^7 , przeszła z węgło-wodoru pierwiastkowego do pochodnego bromowego, który jest takim samym związkiem nasyconym jak poprzedni C^3H^8 . Związek C^3H^7Br może być uważany jako bromek rodnika zupełnie nowego C^3H^7 , który powstał ze związku C^3H^8 przez odjęcie od niego jednego atomu wodoru. Rodnik więc C^3H^7 nie jest nasycony i przejawia się w postaci rodnika jednoatomowego to jest mogącego zająć miejsce jednego atomu wodoru, lub mogącego łączyć się z jednym z jego atomów jak również z atomami równoważnymi tegoż jak chlorem, bromem i t. p., tworząc przez to związki zupełnie nasycone

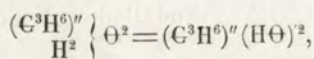


Weźmy obecnie po uwagę rodnik C^3H^6 , który różni się od węglowodoru nasyconego poprzedniego C^3H^8 tem, że ma dwa atomy wodoru mniej; jest on związkiem nienasyconym i żeby się stać nasyconym musi się połączyć z równoważnikiem dwóch atomów wodoru i w rzeczy samej wiemy z doświadczenia, że powyższy rodnik może łączyć się wprost z dwoma atomami np. chloru lub bromu dając związki:

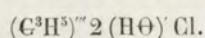
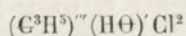
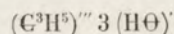


Propylen C^3H^6 posiada więc zdolność do połączeń równą zdolności do połączeń dwóch atomów wodoru, która jest także równa zdolności jego do podstawienia, czyli rodnik propylen jest dwuato-

mowy, jak to widzimy np. w glikolu propylowym

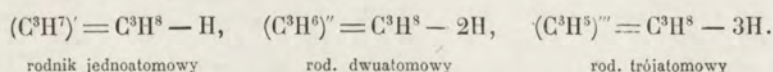


gdzie pierwszy wzór, wyraża iż propylen dwuatomowy zastąpił dwa atomy wodoru, a drugi, że on posiada zdolność do połączeń = 2 gdyż (HΘ) jest jednoatomowe, z powodu braku jednego atomu wodoru do utworzenia wody. Jeżeli następnie nasz pierwiastkowo wzięty rodnik nasycony C³H⁸ straci trzy atomy wodoru dając C³H⁵, to ten ostatni dla dopełnienia swej nasycalności musi się łączyć z równoważnikiem trzech atomów wodoru, lub zastąpić trzy atomy wodoru, czyli będzie trójatomowy jak np. w glicerynie i jej pochodnych chlorowych,

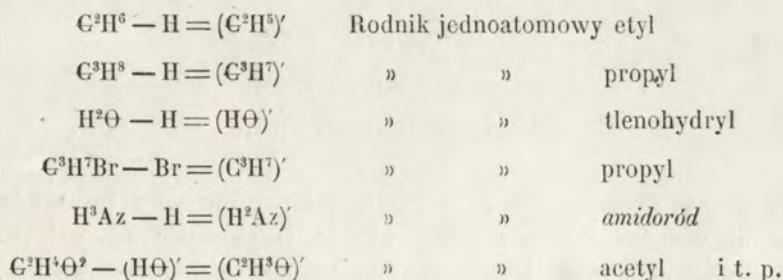


Z tego wszystkiego cośmy dotąd powiedzieli, wnioskować możemy, że pojęcie nasycalności dało zasadniczą podstawę teorii atomowości rodników i że atomowość rodników węglowodornych zależy od stopnia ich nasycenia.

Odjawszy od rodnika węglowodornego jeden, dwa i t. p. atomy wodoru zamieniamy go przez to na reszty zachowujące się również jak rodnik i stopień atomowości tych reszt zwiększa się o jeden, dwa i t. p. odpowiednio do straty wodoru w rodniku pierwiastkowym nasyconym np.

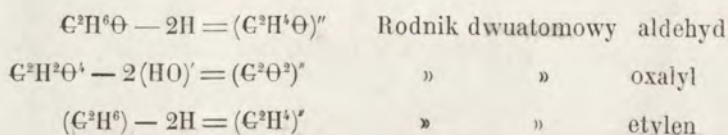


Wodór, jak wiemy, łączy się z jednym atomem chloru, bromu, jodu i t. p. i posiada zdolność do połączenia wyrażoną przez jedność, jest pierwiastkiem jednoatomowym, i zarazem miarą czyli jednostką połączenia lub powinowactwa. I w ogólności, jeżeli odejmiemy z jakiegokolwiek związku nasyconego jeden atom wodoru, albo atom ciała jemu równoważny, lub też grupę jednoatomową to jest równoważną atomowi wodoru, zmniejszamy przeto o jedność sumę powinowactw zawartych w pierwiastkach danego połączenia, gdzie one były w równowadze; pozostała zaś reszta staje się rodnikiem jednoatomowym tak np.

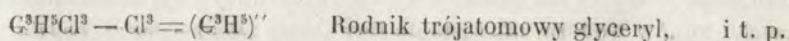


Odejmując zaś w danym związku nasyconym dwa atomy wodoru lub ich równoważniki, reszta po-

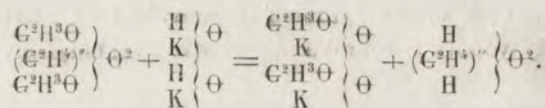
została będzie rodnikiem dwuatomowym jak to okazują następujące przykłady.



Tak samo zupełnie odejmując trzy atomy wodoru lub ich równoważniki otrzymamy rodniki trójatomowe jak np.



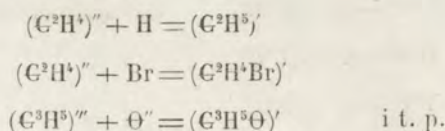
Wiadomo, że alkohol łączy się z jedną tylko cząsteczką kwasu jednozasadowego dla utworzenia eteru złożonego, gliceryna zaś łączy się w tym celu aż nawet z trzema cząsteczkami powyższego kwasu, możnaby więc wnosić, że powinnyby istnieć pewne ciała trzymające środkowe miejsce między alkoholem i gliceryną to jest takie, które dla tworzenia eterów mogłyby się łączyć z dwoma cząsteczkami kwasu. W rzeczy samej ciała takowe odkryte były przez Würtz'a, który opierał się na poprzednim przypuszczeniu i otrzymał nowe zupełnie ciała zwane alkoholami dwuatomowymi czyli glykolami, w skład których wchodzi rodniki dwuatomowe jak np. etylen. Tak więc jak chlorkowi etylu odpowiada jeden wodan etylu czyli alkohol zwykły, tak samo też dwuchlorkowi etylenu odpowiadać będzie dwuwodan etylenu czyli glykol, który był otrzymany na wzór gliceryny działaniem wodanu tlenu potaszu na dwuoctan etylenu czyli eteru złożonego.



Widzieliśmy poprzednio, że odkrycie kwasów wielozasadowych wykazało nam różnicę nasycalności kwasów w ogóle to jest różną zdolność do nasycania jaką takowe posiadają, odkrycie zaś alkoholi wieloatomowych doprowadziło znowu do tego samego rodzaju różnej nasycalności alkoholi w ogóle.

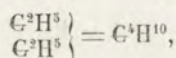
Teoryja obecna przypisuje te różne zdolności do połączeń kwasów i alkoholi różnej nasycalności rodników w ich składzie będących; gliceryna jest trójatomowa, bo zawiera rodnik gliceryl trójatomowy to jest taki, któremu brakuje trzy atomy wodoru do zupełnego nasycenia, to samo zupełnie stosuje się i do alkoholi innych atomowości.

Dodając teraz do reszt czyli pozostałości jeden dwa i t. p. atomów wodoru lub w ogóle ciał jemu równoważnych zmniejszymy o jeden dwa i t. p. stopień atomowości owych reszt,

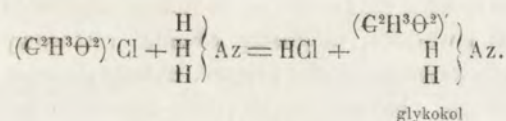


Żadna z pomienionych reszt jednoatomowych, któreśmy tu otrzymali przez odejmowanie wodoru nie istnieje w stanie wolnym, to samo można powiedzieć i o wszystkich resztach organicznych (węgiel zawierających) których atomowość jest nieparzysta. Rodniki zaś atomowości parzystych jak etylen, propylen i t. p. mogą istnieć w stanie wolnym i wchodzić wprost w związki z pierwiastkami, co wynika jak zobaczymy później z atomowości pierwiastków. Rodniki jednoatomowe, jakieśmy powiedzieli

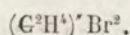
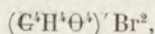
już, nie istnieją w stanie wolnym, i ażeby być w takowym muszą się łączyć same z sobą i ich cząsteczki są podwójne tak samo jak cząsteczki pierwiastków jednoatomowych. Rodnik jednoatomowy (C^2H^5), którego wartość podstawienia równa jest jedności, może zajmować miejsce wodoru w wodzie, lecz jeżeli on ma przechodzić do stanu wolnego, wtedy łączy się sam z sobą i tworzy



który jest związkiem nasyconym. Inny zaś rodnik jak np. ($C^2H^3O^2$) (oxacetyl) zastępuje jeden atom wodoru, posiada wartość równą jednostce powinowactwa i odgrywa rolę rodnika jednoatomowego; takowy przenosi się z jednego związku do drugiego, jak to można widzieć w działaniu chemicznym odkrytem przez Cahours'a i wyrażonem równaniem

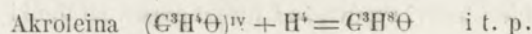
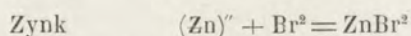
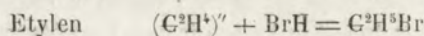
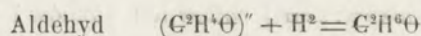


Kwas ($C^4H^4O^4$) łączy się wprost z bromem również jak etylen (C^2H^4); oba te ciała dają związki nasycone i odgrywają rolę rodników dwuatomowych:



To samo można powiedzieć i o wielu innych związkach nienasyconych, które dowodzą właśnie istnienia zależności między atomowością rodników i ich nasycalnością.

Ciała poniżej przytoczone potwierdzają więcej jeszcze prawdziwość powyższego twierdzenia:



W ogólności więc ciała łączące się wprost z jedną cząsteczką wodoru, chloru, bromu, kwasu jodowodorowego odgrywają rolę rodników dwuatomowych podobnie jak zynk i etylen (Zn i (C^2H^4)) i posiadają parzysty stopień atomowości; tego rodzaju rodniki mogą być w stanie wolnym. Rodniki zaś których stopień atomowości jest nieparzysty nie mogą być w stanie wolnym i posiadają wartość podstawienia zależną od stanu ich nasycalności jak etyl, allyl i ich jednorodne (homologues) również gliceryl. Niektóre z tych ostatnich mogą być raz jednoatomowe drugi raz trójatomowe, gdyż jeżeli weźmiemy za punkt wyjścia dla C^3H^5 propylen C^3H^6 , który nie jest nasyconym i może istnieć w stanie wolnym i jeżeli odejmiemy od niego 1 atom wodoru to otrzymamy właśnie C^3H^5 , któremu brakuje jednej jednostki powinowactwa aby powrócić do stanu propylenu; reszta więc C^3H^5 jest rodnikiem jednoatomowym (C^3H^5). Jeżeli zaś odniesiemy związek C^3H^5 do wodorku propylu C^3H^8 , który jest zupełnie nasyconym, to spostrzeżemy, że pierwszemu brakuje 3 atomy wodoru do zupełnego nasycenia czyli do dójścia do stanu ciała C^3H^8 ; związek więc C^3H^5 w tym razie jest rodnikiem trójato-

mowym $(C^3H^5)''$

Bromek allylu $(C^3H^5)Br$, $(C^3H^5)''Br^3$ Trójbro. allylu

Alkohol allylu $(C^3H^5) \left. \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \right\} \Theta$, $(C^3H^5)'' \left. \begin{matrix} \\ H^3 \end{matrix} \right\} \Theta$ Gliceryna,

i t. p.

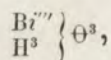
W powyższych połączeniach C^3H^5 występuje jako rodnik jednoatomowy w bromku allylu i alkoholu allylowym, zaś jako trójatomowy w trójbromku i glicerynie. Mamy i takie rodniki które mogą być raz dwuatomowe a drugi raz czteroatomowe, jak np. acetylen C^2H^2 i jego jednorodne (homologues), które zdają się łączyć z dwoma albo czterema atomami bromu. Acetylen $(C^2H^2)''$ jest dwuatomowy względnie etylenu C^2H^4 , a czteroatomowy $(C^2H^2)''''$ względnie wodoru etylu C^2H^6 .

Ustalając powyżej zasady dotyczące się tworzenia rodników węglowodornych wyprowadzonych ze związków nasyconych węgla i wodoru, mogliśmy również zastosowywać owe zasady i do innych związków. Uogólniając zaś to wszystko można przyjąć, że każdy rodnik może być zawsze odniesiony do pewnego związku nasyconego, z którego niejako pochodzi przez stratę jednego lub kilku pierwiastków, i że stopień jego atomowości będzie właśnie wyrażony wielkością straty pomienionej, która to może być zawsze wyrażona przez mniejszą lub większą liczbę atomów wodoru.

W taki to sposób pojęcie atomowości weszło do nauki z odkryciem najprzód związków wieloatomowych, następnie przypisano wieloatomowość takowych stopniowi nasycenia ich rodników.

Z postępem czasu zastosowano pojęcie nasycalności do samych pierwiastków, zupełnie tak samo jak to uczyniono w rodnikach złożonych, to się znaczy przyjęto, że tak jak rodniki złożone posiadają różną zdolność do nasycania, tak samo więc i atomy ciał prostych nie są sobie równoważne pod względem ich zdolności do połączenia. Ta to zdolność do połączenia w atomach jest ich własnością zasadniczą i wyraża ich atomowość; tak np. chlor łączyć się może z jednym atomem pewnego metalu, lub z dwoma atomami drugiego, albo w końcu z trzema lub czterema atomami innych znowu metali, dając połączenia nasycone, ztąd trzeba przyjąć, że różna nasycalność tych metali, dla jednego i tego samego chloru, jest wynikiem samej natury ich atomów i dla tego nazwano ją atomowością. Ta to zasadnicza własność atomów stała się bardzo ważną w obecnym rozwoju teorii chemicznych i łączy z sobą wszystkie związki (mineralne i organiczne) bez różnicy ich pochodzenia, w jeden dział ogólnej chemii.

Przypominamy sobie z teorii typów, że Laurent porównał tlenki metaliczne i ich wodany do wody, nadto, że Odling porównał wyższe stopnie otlwienia metali do kilku cząsteczek wody tak jak np.



gdzie bizmut zajmuje miejsce trzech atomów wodoru, więc wartość podstawienia lub połączenia tego ciała jest oznaczona trzema kreskami nad symbolem; takie oznaczenie stopnia atomowości czyli wartości podstawienia kreskami wprowadzone przez Odlinga pozostało do dnia dzisiejszego. Zasady nierównoważności atomów ciał prostych w połączeniach coraz szybciej rozwijają się w chemii, gdyż przekonano się, że te atomy posiadają podobne różnice jak kwasy jednozasadowe, dwuzasadowe i trzyczasadowe. Doświadczenia wprost dowiodły, że cząsteczki kwasów nie są równoważne względem siebie co do zdolności połączeń, to samo ma miejsce z zasadami i alkoholami; teoria objaśniając te fakty przez różną nasycalność ich rodników, zastosowała pojęcie nasycalności również i do ciał prostych.

Doświadczenia nas uczą, że atomy różnej natury łączyć się mogą z sobą czyli że powinowactwo naj-

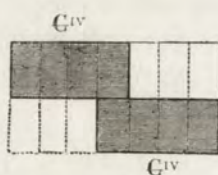
częściej działa w takim razie, lecz działanie to powinowactwa może mieć miejsce także i między atomami jednorodnymi; widzieliśmy poprzednio, że wodór jest wodorkiem wodoru (HH) i że tlen jest tlenkiem tlenu (OO), to samo da się powiedzieć o chlorze, bromie, jodzie i t. p.; atomy węgla mogą także łączyć się z sobą tworząc cząsteczki coraz więcej złożone w miarę coraz większego nagromadzenia się jego atomów.

Teoryja atomowości ciał prostych (rodników pojedynczych) rozwinęła się głównie od roku 1858, co zawdzięczamy pracom (*) Kekulé'go jednego z najznakomitszych dzisiejszych chemików. Kekulé przedstawił węgiel jako pierwiastek czteroatomowy, to jest posiadający zdolność połączenia równą czterem jednostkom powinowactwa (H^4). On zauważył, że w najprostszycn nasyconych związkach węgla, to jest zawierających jeden tylko atom węgla, mogą być połączone z tym ostatnim tylko cztery atomy wodoru, lub ciał im równoważnych, jak np. :

C^IVH^4	Gaz błotny
C^IVCl^4	Nadchlorek węgla
CH^3Cl	Chlorek metylu
CH^2Cl^2	Chlorek chlorku metylu,
	i t. p.

Jeżeli teraz weźmiemy pod uwagę związki, w które wchodzi kilka atomów węgla, to musimy przyjąć z Kekulém, że te atomy węgla są z sobą spojone kosztem części powinowactwa istniejącego w tych atomach, to jest powinowactwa działającego między atomami jednorodnymi. Tak np. w związkach nasyconych zawierających dwa atomy węgla, jeden atom tegoż jest spojony wprost z drugim atomem tegoż węgla, w ten sposób, że te dwa atomy węgla same między sobą zużytkowują już dwie jednostki siły chemicznej; w obydwóch atomach węgla, jako ciała czteroatomowego, było ośm jednostek powinowactwa, a ponieważ dwie już zużytkowane były do spojenia dwóch atomów węgla (czyli związku węgla z węglem), pozostaje więc jeszcze 6 jednostek powinowactwa (H^6) czyli siły chemicznej zupełnie wolnych. Takto można tłumaczyć dla czego związki zawierające C^2 nie mogą łączyć się więcej jak z sześcioma atomami ciała jednoatomowego.

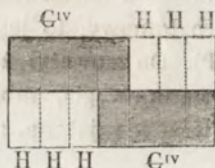
Nasycalność częściową węgla z węglem Kekulé przedstawia graficznie w następujący sposób :



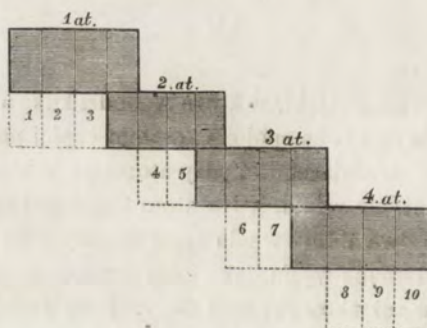
gdzie widzimy dwa atomy węgla zetknięte są w ten sposób, że jeden zachodzi na drugi w $1/4$ swej długości, co wyobraża, że przy połączeniu się każdy z tych dwóch atomów zubożnia czyli traci $1/4$ swego powinowactwa. Trzeba zwrócić tutaj na to uwagę, że powyższa figura, jako też i inne tego rodzaju, wcale nie przedstawia rzeczywistego kształtu lub położenia atomów, lecz jest po prostu

(*) Annalen der Chemie und Pharmacie 1858. t. CVI. Über die Constitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoff's.

uzmysłowieniem zetknięcia się powinowactw, każdy zaś prostokąt całkowitemi linijami oznaczony wyobraża jedność siły chemicznej; dwie jednostki z tych są zobojętnione, pozostaje więc jeszcze jednostek 6 zupełnie wolnych, które są wyobrażone prostokątami kropkowanymi. Na około więc tej figury, dwa atomy węgla spojone z sobą przedstawiającą, grupować się może tylko 6 atomów ciała jednoatomowego, odpowiednio 6^a jednostkom powinowactwa oczekującego nasycenia; otrzymamy więc ciało C²H⁶ wyobrażone następną figurą.

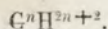


W związkach węgla należących do wyższych seryi każdy atom spaja się z następnym sąsiednim, tak, że liczba prostokątów kreskowanych zwiększa się czyli że zwiększa się liczba wolnych jednostek powinowactwa, które utrwalają niejako odpowiednią liczbę atomów wodoru lub ciał im równoważnych.

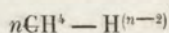


$$10 = 2 \cdot 4 + 2$$

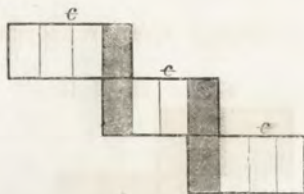
Każdy atom węgla stykając się z drugim sąsiednim traci dwie jednostki powinowactwa (czyli dwie jednostki siły chemicznej) jak to okazują prostokąty stykające się, za wyjątkiem pierwszego i ostatniego atomu, które to tracą tylko po jednej jednostce tegoż powinowactwa. Największa liczba atomów wodoru, jaka może być utrwaloną przez pozostałe wolne zupełnie jednostki powinowactwa, jest równa podwójnej liczbie atomów węgla +2. W taki to sposób tłumaczą tworzenie się węglowodorów nasyconych wyrażonych ogólnym wzorem :



Fakta chemiczne stwierdzają powyższe przypuszczenia, gdyż wiemy, że gaz błotny CH⁴ nie ma ani jednego związku polimernego i mieć go nie może, ponieważ wszystkie cztery jednostki połączenia czyli powinowactwa węgla są w zupełności nasycone przez wodór; tak więc seryja węglowodorów, gdzie węgiel czteroatomowy jest zupełnie nasycony, przedstawiona jest przez gaz błotny. W węglowodorach zaś, w których jest kilka atomów węgla, stosunek wodoru do węgla nie może być nigdy 1 : 4 i w rzeczy samej wiemy z doświadczenia, że węglowodory najbogatsze w wodór mają ogólny wzór :

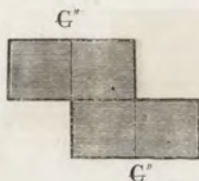


gdzie n oznacza liczbę atomów węgla a $(2n - 2)$ oznacza liczbę jednostek połączenia służącą do spojenia samych atomów węgla między sobą.

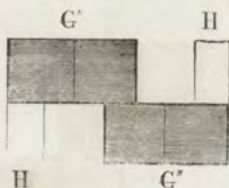


Podług przykładu wziętego na figurze $n = 3$ at. węgla, więc $(2n - 2) = 2 \cdot 3 - 2 = 4$ i w rzeczy samej taż figura wskazuje nam cztery jednostki powinowactwa (prostokąty) służące do spojenia trzech atomów węgla.

Nie wszystkie węglowodory są zawsze nasycone, można więc przypuszczać, że jeden lub kilka atomów węgla w nich będące mogą się zachowywać tak jak w tlenku węgla; ten ostatni bowiem zawiera jeden atom węgla i jeden atom tlenu, węgiel więc tego tlenku, jako połączony z jednym atomem ciała dwuatomowego, zachowuje się jako pierwiastek dwuatomowy. Figura niżej wskazana wyobraża dwa atomy węgla dwuatomowego, które tracą przez połączenie się sobą dwie jednostki powinowactwa,



i posiadają tylko drugie dwie jednostki zupełnie wolne, które utrwalić mogą dwa atomy ciała jednoatomowego jak np. wodoru; w taki to sposób

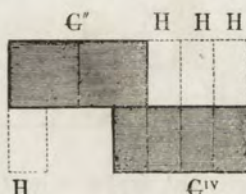


można wyobrazić budowę acetyleny C^2H^2 , gdzie węgiel odgrywa rolę ciała dwuatomowego. Lecz wiemy, że tlenek węgla może się łączyć wprost z tlenem albo chlorem, tak więc węgiel dwuatomowy tlenku węgla przechodzi w węgiel czteroatomowy i jest zupełnie nasycony w kwasie węglanym i chłorotlenowęglanym; powinowactwo więc węgla w tlenku węgla było w części nieczynne i dopiero zostało pobudzone do zupełnego działania przy tworzeniu się kwasu węglanego. Z powyższego można wnosić, że tak jak w tlenku węgla i kwasie węglanym, w których węgiel zachowuje się jako pierwiastek dwuatomowy i czteroatomowy tak samo i w związkach węglowodornych tenże węgiel może posiadać własność dwuatomową i czteroatomową; ostatni przypadek ma miejsce w węglowodorach wzoru C^nH^{2n+2} .

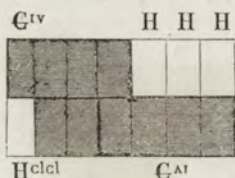
W węglowodorach uboższych w wodór jeden lub kilka atomów węgla mogą istnieć jako dwuatomowe inne zaś zachowują charakter czteroatomowy i to jest właśnie przyczyna dla czego węglowodory

nienasycone mogą łączyć się wprost z chlorem, bromem a nawet wodorem; węgiel, jaki takowe węglowodory posiadają, przechodzi z dwuatomowego na czteroatomowy tak samo jak przy przejściu tlenku węgla w kwas węglany.

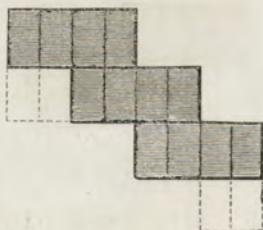
Objasnimy to na przykładzie figurą wyrażającą *etylen*, w którym znajduje



się jeden atom węgla dwuatomowy a drugi czteroatomowy; te dwa atomy, będąc spojone z sobą, łączą się pierwszy z jednym atomem wodoru a drugi z trzema atomami tegoż ciała, lecz jeżeli wprowadzimy do działania chlor, wtedy działanie całkowite powinowactwa węgla dwuatomowego zostaje pobudzone i dwa atomy chloru utrwalają się jeszcze przez działanie dwóch jednostek powinowactwa nienasyconych i węgiel dwuatomowy zamienia się na czteroatomowy



Znajdują się i takie węglowodory, które są bardzo oddalone od zupełnego nasycenia i zarazem nieokazujące wielkiej dążności do stania się nasyconymi; to wynika zapewne z tego powodu, że atomy węgla czteroatomowego są spojone z sobą wymieniając każdy dwie jednostki powinowactwa z drugim następującym. Figura niniejsza przedstawia



nam więc, że atom węgla będący w środku jest zupełnie nasycony przez dwa krańcowe, które to posiadają na swych końcach dwie jednostki powinowactwa zupełnie wolne, ciało więc w ten sposób przedstawione, jako będące dosyć znacznie nasycone przez sam węgiel, nie okazuje bardzo wielkiej dążności do zupełnego nasycenia.

W taki to sposób przedstawia się ważność atomowości, która sama tylko daje rozwiązanie w jaki to sposób cząsteczki utrzymują się między sobą, dla czego to powinowactwo wyboru, które działa w atomach węgla tlenu i wodoru nie zadawalnia się w zupełności w połączeniach najmniej złożonych i dla czego to często wielka liczba atomów zbiera się w cząsteczki bardzo złożonej natury.

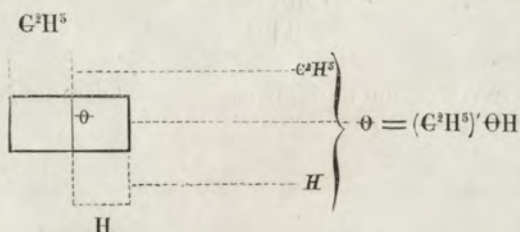
Cząsteczki te są zawsze łączone za pośrednictwem pierwiastków wieloatomowych, które mając

własność spajania się z sobą, nasycają częściowo tylko swą zdolność do połączeń, zostawiając resztę takiejowej dla dalszego utrwalenia innych pierwiastków.

Takie to stanowisko zajmuje węgiel w związkach organicznych, lecz nie tylko to on sam wyłącznie posiada powyższą własność, to jest częściową nasycałość między swoimi atomami, gdyż tlen i azot posiadają ją także w pewnym stopniu. Te ostatnie ciała mogą także służyć za łączniki różnych części danej cząsteczki, lecz nie trzeba sądzić, żeby w połączeniach organicznych różne inne ciała były połączone wprost z węglem jak to widzieliśmy w węglowodorach; tak np. wzięwszy alkohol

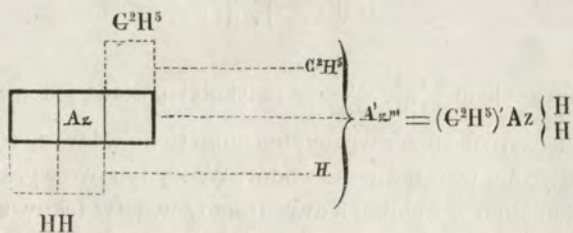


w którym jeden atom wodoru może być z łatwością zastąpiony innem ciałem, gdy tymczasem pozostałe 5 atomów tegoż wodoru nie posiadają tej własności, zład wnosimy, że 5 atomów wodoru są złączone wprost z C^2 , szósta zaś jednostka połączenia konieczna do nasycenia C^2 jest dostarczona przez tlen, który jako dwuatomowy służy nie tylko do dopełnienia nasycenia C^2 ale również utrwała przy sobie szósty atom wodoru. Atom więc tlenu służy jako łącznik między grupą nienasyconą C^2H^5 i szóstym atomem wodoru.



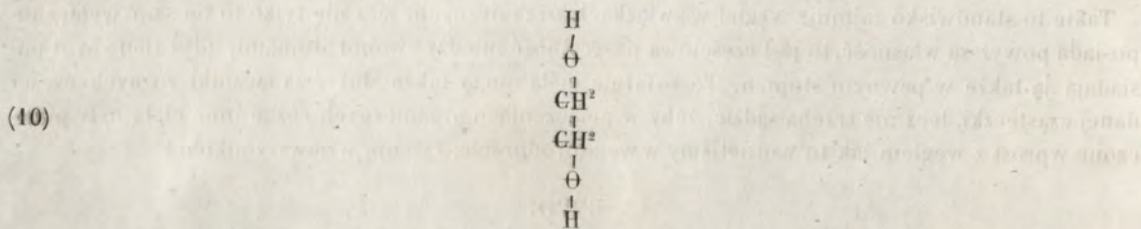
W taki to sposób objaśniać można znaczenie wzorów typowych, utworzonych, jak wiemy, na zasadach działań chemicznych, i które to wykazują dokładniej aniżeli każde inne zależność pierwiastków względem siebie.

W podobnyż sposób w aminie etylowej grupa nienasycona C^2H^5 zobojętnia jedną tylko jednostkę powinowactwa azotu trójatomowego, dwie zaś pozostałe tego ostatniego są nasycone przez dwa atomy wodoru:



W samym zaś etylu, związku nienasyconym, atomy składowe jego są spojone razem za pośrednictwem dwóch atomów węgla czteroatomowego. W glikolu, jak wiemy, są dwie reszty cząsteczek wody spojone za pośrednictwem rodnika etylenu i ta własność spajająca rodnika zależy od węgla czteroatomowego w nim zawartego. Ow rodnik ma wzór C^2H^4 , brakuje mu więc dwie jednostki do nasycenia zupełnego. W glikolu jedna jednostka dostarczona jest przez jeden atom tlenu, drugą przez drugi atom tlenu, zbywa więc jeszcze dwie jednostki od dwóch atomów tlenu, które utrwalają dwa atomy

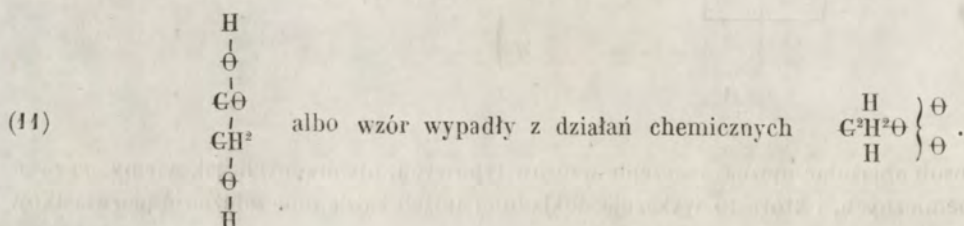
wodoru czyli że dwa atomy tlenu, utrzymywane będąc z jednej strony przez rodniki jednoatomowe, utrwalają znowu same dwa atomy wodoru :



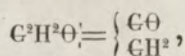
Wzór powyższy jest zupełnie wzorem typowym, tylko nieco w odmienny sposób napisanym, gdyż na dwóch końcach jego są dwie grupy, które właśnie wyrażają dwie reszty typowe $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$, powstające z dwóch cząsteczek wody, w których dwa atomy wodoru są zastąpione rodnikiem dwuatomowym etylenem :



Weźmy teraz kwas glikolowy, któremu możemy nadać wzór tak samo jak nadaliśmy go glikolowi :



W obydwu tych wzorach napotykamy reszty typowe $\text{H}\Theta$ spojone za pośrednictwem pewnej grupy atomów uważanej jako rodnik glikolyl

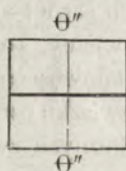


powstały z otlwienia grupy etylenu $\left\{ \begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ \text{CH}^2 \end{array} \right.$. Ten to glikolyl posiada jeden atom tlenu, którego dwie jednostki powinowactwa są nasycone przez węgiel; ten atom tlenu w kwasie różni się od dwóch drugich atomów tlenu, które są nasycone w części przez wodór. Wzory typowe wyrażają właśnie różnicę tych dwóch tlenów, kładąc jeden atom w rodniku a dwa drugie zewnątrz takowego. Różnica ta tlenu w rodniku i na zewnątrz jego sprawdzona została wprost doświadczeniem przez H. Kopp'a, który znalazł, że objętość gatunkowa (*) (volume spécifique) tlenu w rodniku = 12,2 a objętość gatunkowa tlenu zewnątrz rodnika = 7,8 czyli że tlenom zajmującym różne miejsca we wzorze typowym odpowiadają również różne objętości gatunkowe; tak więc wzory typowe sprawdzone zostały raz przez objętość gatunkową a drugi raz przez atomowość.

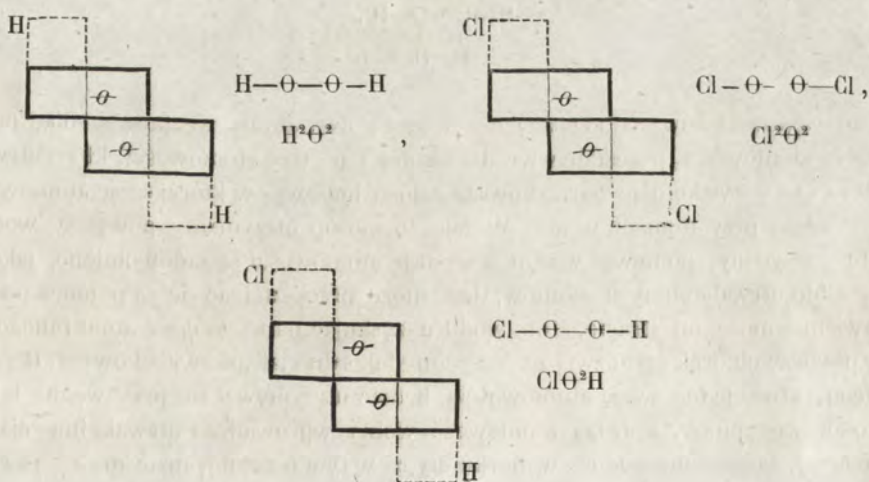
(*) Objętość gatunkowa albo atomowa jest to objętość, którą zajmuje ilość materji odpowiadająca wadze atomowej; objętość gatunkowa otrzymuje się dzieląc wagę atomową przez ciężar gatunkowy.

Widzieliśmy, że w seryi węglowodorów nasyconych liczbą atomów wodoru jest cztery razy większa od atomu węgla, ale to tylko w pierwszym ciele tej seryi to jest w gazie błotnym (C^1H^4), który zawiera jeden atom węgla, zachodzi więc pytanie dla czego w następnym ciele (C^2H^6) tej seryi dwa atomy węgla są połączone z 6^a. atomami wodoru a nie z osmioma. Odpowiedź na to znajdziemy w poprzednio przytoczonych objaśnieniach, które nam wskazują, że dwa atomy węgla, spajając się z sobą, tracą dwie jednostki połączenia, zostaje więc tylko jednostek wolnych sześć, które mogą utrwalić tylko 6 atomów wodoru; to samo da się zastosować do następnych ciał tej seryi, które zawierają 3, 4, 5 atomów węgla. Te atomy węgla spajają się same z sobą, tworząc, niejako łańcuch, którego ogniwa są złączone tylko przez pewną część siły połączenia, druga zaś jej część jest zupełnie wolną i służy do utrwalania innych pierwiastków, które się układają około owych atomów węgla. Te ostatnie tworzą jakby rdzeń związków, inne zaś atomy, iak : wodoru, chloru, tlenu grupując się około rdzenia tworzą dopełnienie związku. Tego rodzaju przypuszczenia pozwalają nam tłumaczyć bardzo złożone składy cząsteczek organicznych i jeżeli atomy węgla posiadają tę szczególną dążność do spajania się w znacznej liczbie w cząsteczkach organicznych to tylko dla tego, że te atomy mają własność łączenia się same z sobą; ta to własność atomów węgla nadaje związkom organicznym ich wybitną cechę.

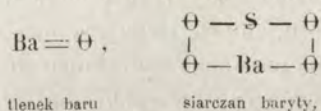
Żaden pierwiastek oprócz węgla nie posiada owej własności w tak dużym stopniu, wodór np. może się łączyć sam z sobą, ale atom tego ciała łącząc się z drugim zubożnia zupełnie zdolność do połączeń zawartą w nich obojdwóm, w ten sposób, że już żaden inny pierwiastek nie może być utrwalony przy tak utworzonej parze atomów, która tworzy cząsteczkę wodoru. Pierwiastki więc wieloatomowe, które zużywają tylko część swej zdolności do połączeń na spajanie się z sobą, mogą właściwie drugą część takowej zużywać do utrwalania innych ciał; takimi są atomy węgla, atomy azotu, tlenu i t. p. Ten ostatni może zużywać całkowicie obie jednostki powinowactwa dla złączenia się z sobą,



tworząc tlen w stanie wolnym, który składa się z dwóch atomów i zajmuje dwie objętości; te dwa atomy posiadają cztery jednostki powinowactwa (jak to okazuje figura) i spajając się z sobą zużywają

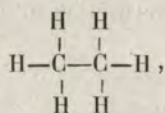


w zupełności takowe. Lecz powyższe dwa atomy tlenu, będąc zawsze w posiadaniu czterech jednostek powinowactwa, mogą również zużywać dla swego spojenia się dwie tylko jednostki powinowactwa, a dwie drugie będą wtedy wolne, służąc do utrwalenia innych ciał, jak np. wodoru lub chloru, i wtedy otrzymamy w naszym przykładzie trzy różne związki, mianowicie: $\text{H}^2\Theta^2$, $\text{Cl}^2\Theta^2$ i $\text{Cl}\Theta^2\text{H}$. Tutaj właśnie możemy widzieć jak atomy tlenu mogą się spajać jeden z drugim, tworząc łańcuch na końcach, którego mamy po jednej jednostce powinowactwa wolnej i zobojętnionej pierwiastkiem jednoatomowym taki łańcuch zowie się otwartym; dodać tutaj należy nawiasem, że łańcuch zamknięty będzie wtedy, kiedy składa się z pierwiastków wieloatomowych razem z sobą spojonych jak np. w ciałach:



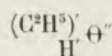
w których to, tak samo jak i w innych związkach wyrażonych podobnemi wzorami, atomowość pierwiastku oznaczona jest liczbą linijek otaczających symbol.

Powyżej przytoczone względy pozwalają nam wyprowadzać budowę cząsteczkową związków bardzo prostych, o których mówiliśmy, i to za pośrednictwem zależności ich atomów względem siebie, ponieważ widocznem jest, że w $\text{H}^2\Theta^2$ i t. p. dwa atomy tlenu są z sobą spojone i każdy z nich łączy się z jednym atomem wodoru lub chloru. Ta to zależność atomów w związkach, która właśnie pokazuje nam budowę cząsteczkową tych ostatnich, wypada z tego, że atomy tlenu są dwuatomowe i że mogą się z sobą łączyć. Podobnego rodzaju rozumowanie można zastosować także, jeżeli idzie o oznaczenie układu atomów w połączeniach więcej złożonych, mianowicie w związkach organicznych, w skład których wchodzi głównie węgiel, wodór, tlen i azot; atomy bowiem węgla czteroatomowe w tych związkach spajają się z sobą i tworzą, jak już wiemy, rdzeń związku, około którego grupują się inne pierwiastki, nasycając swojemi różnemi atomowościami pozostałe wolne atomowości w łańcuchu węgla będące. Układ więc atomów w danym związku oznaczony być może za pomocą liczby i natury atomów i w rzeczy samej w związkach organicznych zwanych nasyconymi wszystkie atomowości są zadowolnione, co wtedy tylko może mieć miejsce, jeżeli atomy są ugrupowane w pewny oznaczony sposób, np. znany gaz wodorek etylu

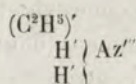


który należy do węglowodorów najbogatszych w wodór; dwa atomy węgla są z sobą spojone przez co straciły dwie atomowości, pozostaje więc dla każdego po trzy atomowości, które utrwalają sześć atomów wodoru i to wszystko daje bardzo prostą całość budowy, w której sześć atomów wodoru są symetrycznie ułożone przy atomach węgla. W taki to sposób otrzymamy powyższy wodorek etylu związek zupełnie nasycony, ponieważ w nim wszystkie atomowości są zadowolnione, jako więc taki nie może przy sobie utrwalac innych atomów, lecz może przekształcać się za pomocą podstawnienia. Przez podstawienie może on stracić, atom wodoru zyskując na to miejsce atom innego ciała, np. chloru, który utworzy chlorek etylu związek nasycony tak samo jak pierwiastkowy C^2H^6 , lub zyskać może atom tlenu, który jedną swoją atomowością będzie utrzymywał się przy węglu, tak samo jak poprzedni wodór zastąpiony, a druga atomowość wolna wprowadza i utrwała inne ciała, jak np. wodór czyli inaczej, zastąpienie wodoru wodorku etylu w tym ostatnim razie ma miejsce w ten spo-

sób, że zamiast wodoru wchodzi nowa grupa $\text{H}\Theta$ zwana tlenohydrylem, która jest wodą mniej jeden atom wodoru stanowiąc rodnik jednoatomowy; w taki to sposób wodorek etylu zamienia się na wodan etylu czyli alkohol, gdzie atom tlenu



dwuatomowy jest łącznikiem między rdzeniem C^2H^5 a dopełnieniem związku to jest wodorem. Za pomocą podobnego rozumowania można wykazać zależność atomów w pochodnych więcej złożonych wodorku etylu, tak np. zastępując atom wodoru w C^2H^6 przez atom azotu, który jest trzyatomowy, to on za pośrednictwem jednej swej atomowości będzie się utrzymywał przy węglu, tak samo jak wodor wypchnięty, a dwie pozostałe atomowości służyć będą do utrwalenia innych ciał aż do zupełnego nasycenia, jak np. do utrwalenia dwóch atomów wodoru, czyli że atom azotu jest łącznikiem między resztą etylem C^2H^5 a dopełnieniem związku czyli dwoma atomami wodoru.



Taka to jest ważność pierwiastków wieloatomowych w związkach organicznych, gdzie one z jednej strony spajają się z jednym atomem węgla w łańcuchu węgla będącym, a z drugiej pociągają za sobą niejako inne pierwiastki, mogące zadawałniać atomowości wolne.

Tak więc tlen, azot i węgiel służą jako łączniki czyli spajacze między dwoma resztami czyli dwoma szczątkami cząsteczek. Cząsteczki więc organiczne zwiększać się mogą nie tylko za pośrednictwem węgla który się spaja z węglem, ale również za pomocą tlenu i azotu, które się spajają między sobą lub z węglem, pociągając do związku szereg innych atomów.

Zasadzając się na tém, że powyższe cztery pierwiastki: węgiel, azot, tlen i wodór różnią się między sobą co do ich zdolności połączeń jak liczby 4, 3, 2, 1, możemy oznaczyć w wielu bardzo wypadkach ich układ w danym związku, jeżeli do powyższego względu dodamy jeszcze pewne dane wynikiłe z działań chemicznych.

Ażeby oznaczyć budowę danego związku i nadać mu wzór racjonalny, badano zwykle jego przeobrażenia (metamorphoses) i następnie usiłowano przewidzieć ugrupowanie w nim atomów za pomocą owych przeobrażeń; zadanie bardzo trudne de rozwiązania, staje się ono łatwiejszem, jeżeli weźmiemy jednocześnie pod uwagę wypadki otrzymane z atomowości pierwiastków, gdyż można wyrzec, że tak badania przeobrażeń chemicznych, które dostarczają nam wiadomości o ruchu atomów, jako też i badania atomowości, które znowu dostarczają danych o równowadze cząsteczkowej, razem wzięte stanowią niezbędną podstawę do oznaczenia budowy danych związków. Chcąc np. oznaczyć stosunki, zachodzące między atomami niektórych związków etylu, szukaliśmy punktów przyczepienia powinowactwa pierwiastków wieloatomowych węgla, azotu i tlenu; obecność tych pierwiastków w związku organicznym nasyconym wywołuje, jak to widzieliśmy, pewne względy co do układu cząsteczkowego, które następnie stwierdzają się wypadkami otrzymanymi z tworzenia się i przekształcania danego związku. Z tego wszystkiego możemy wyprowadzić wniosek, że wzory oparte na przeobrażeniach i atomowości wyrażają nie tylko ilość, jakość i względną wagę atomów, ale oraz ruch i równowagę atomów.

Powiedzieliśmy wyżej, że H. Kopp znalazł różne objętości gatunkowe dla tlenu w rodniku będącego i dla tlenu znajdującego się zewnątrz niego.

Oznaczył on najprzód objętości gatunkowe węgla, wodoru, tlenu w rodniku i tlenu zewnątrz rodnika, z kąd otrzymał współczynniki stałe i wprowadził takowe w ogólny wzór

$$a.11 + b.65,5 + c.12,2 + d.7,8,$$

który pozwala obrachować objętości gatunkowe ciał wyrażonych ogólnie przez

$$C^aH^b(\Theta)^c\Theta^d$$

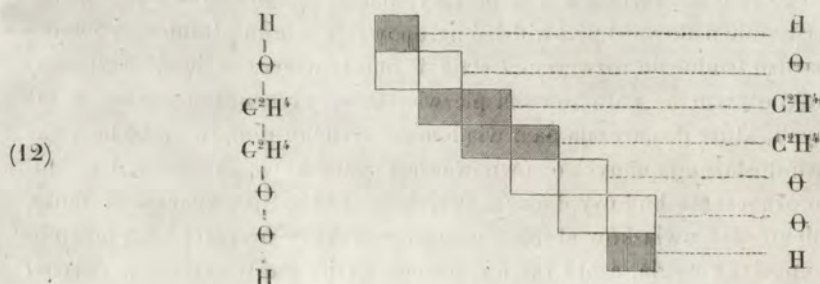
gdzie (Θ) oznacza tlen w rodniku,

a Θ tlen zewnątrz rodnika.

Wartości otrzymane na mocy powyższego wzoru zgodne są z wartościami otrzymanymi wprost z doświadczenia, co także dowodzi, że tlen posiada różną objętość gatunkową stosownie czy jest w rodniku, to jest wprost spojony z węglem, czy też na zewnątrz rodnika.

Atomowość, jak to widzieliśmy poprzednio, nie tylko, że wykazała bardzo ważną własność pierwiastków wieloatomowych, służących za spójnią w danych cząsteczkach, co jest właśnie wyrażone wzorami typowymi, ale i zrobiła ważny krok naprzód objaśniając w jaki to sposób atomy są złączone w samych rodnikach, które podług teorii typów są uważane jako grupy całkowite. Atomowość więc daje nam możność obecnie rozkładania danych ciał na części pierwiastkowe, jak to okazują wzory (10) i (11), w których symbole są rozwleczone, a zatem odmienną dające postać tym wzorom od wzorów typowych; tego rodzaju wzory nie są proste i jeżeliby usiłowano nimi wykazać wszystkie względy, to możnaby z łatwością wpaść w dowolność i pewnego rodzaju trudności, co zobaczyć można na następnym przykładzie.

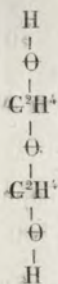
Powyżej szukając zależności względnej atomów w glikolu, mieliśmy przypadek łatwy, gdyż ciało to posiada skład bardzo prosty, lecz jeżelibyśmy to samo uczynili chcieli w alkoholu dwuetylenowym $C^2H^4\Theta^3$ to natrafimy na pewnego rodzaju niedostateczność. Wiemy ze sposobu tworzenia się powyższego ciała i jego przeobrażeń, że ono posiada dwa rodniki etylenu, które złączone są z dwoma atomami wodoru i trzema tlenami. Zasady atomowości pozwalają nam wyrazić zależność atomów tego ciała względem siebie w następujący sposób :



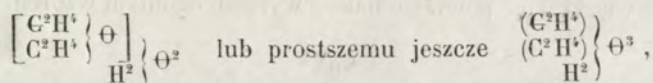
Tutaj dwie grupy etylenu zubojeśniają dwie jednostki powinowactwa, pozostaje więc w każdej grupie jeszcze po jednej jednostce powinowactwa, co czyni dwie jednostki. Dwie te jednostki utrwalają po obu końcach tlen, który jest wprost złączony z etylenem; tlen w dolnym końcu wzoru służy do utrwalenia drugiego atomu tlenu, który znowu ze swej strony utrwała atom wodoru; zaś tlen będący w górnym końcu wzoru utrwała przy sobie jeden atom wodoru. Lecz można także przypuszczać, że te dwie grupy etylenu są złączone za pośrednictwem atomu tlenu, a nie wprost same z sobą,

jak to miało miejsce wyżej,

(13)



co odpowiada zupełnie wzorowi typowemu

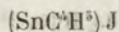


który wyraża ogólnie, że trzy atomy tlenu służą za łącznik między 2^a rodnikami i 2^a atomami wodoru a nie wskazuje wcale czy te dwie grupy są z sobą spojone wprost lub za pośrednictwem atomu tlenu.

Chcąc więc wyrażać układ cząsteczkowy związków natury bardzo złożonej, na mocy zasad atomowości, możemy często tworzyć różne wzory i wpadniemy w dowolność, dając pierwszeństwo temu lub owemu wzorowi, jeżeli nie poprzemy go jednocześnie danemi wziętymi z doświadczenia. Wzór (13) wyraża dokładnie, że dwie grupy (C²H⁴ i C²H⁴) nie zlewają się w jedną C⁴H⁸, gdyż je rozdziela atom tlenu, lecz można też mniemać, że one niezlewają się z sobą pomimo, że są z sobą wprost złączone jak to okazuje wzór (12). Takiego rodzaju niepewności napotykané być mogą nieraz, dla tego też tworząc wzory bardzo złożone oparte na prawach atomowości należy postępować z wielką oględnością, co wcale jednakże nie powinno wpływać na wykluczenie owych wzorów z użycia. Wzory takie, powstałe na zasadach atomowości pierwiastków, służyć mogą korzystnie do objaśnienia izomeryi ciał, jak to zobaczymy szczegółowo w dalszym ciągu (*); atomowość pierwiastków a w szczególności węgla doprowadza nas niemniej jeszcze do innych wypadków, a mianowicie objaśnia ona dla czego to w związkach organicznych liczba atomów wodoru jest zawsze parzysta, i summa atomów azotu, wodoru, chloru i t. p. jest również liczbą parzystą, dzisiaj wiemy, że to inaczej być nie może, gdyż inne pierwiastki jak węgiel i tlen wchodząc również w skład powyższych związków posiadają atomowości parzyste, oba więc mogą się łączyć tylko z liczbą parzystą atomów wodoru, jeżeli zaś dołączymy azot, który posiada atomowość nieparzystą to liczba atomów jednoatomowych, jaka może się z nim łączyć będzie nieparzysta co dodane do atomu azotu da liczbę parzystą atomów.

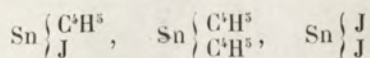
To cośmy mówili o atomowości pierwiastków składających głównie związki organiczne czyli związki węgla, da się zastosować również i do pierwiastków w ogóle jak metaloidów i metali.

Pracę Frankland'a nad rodnikami organizeno-metalicznymi jak również Cahours'a i Baeyr'a posłużyły głównie do uogólnienia zasad atomowości pierwiastków. Frankland porównał jodek stannetylu



(*) Pamiętnik Kekulé'go: «Consideration sur quelques cas d'isomerie», annales de Chimie et Physique t. LXVI ser. 3
Pamiętnik Butlerow'a «sur l'explication de divers cas d'isomerie» Bulletin de la société chimique t. VI. [Prace Erlenmayera w Zeitschrift für Chemie und Pharmacie t. VII.

i stanno-dwuetyl do dwujodku cyny;



nadto zwrócił uwagę, że $\text{Sn}(\text{C}^1\text{H}^5)$ odpowiadający związkowi SnJ łączyć się może z jodem dając związek nasycony tak samo zupełnie jak poprzedni, SnJ ; związek zaś $\text{Sn} \begin{Bmatrix} \text{C}^1\text{H}^5 \\ \text{C}^1\text{H}^5 \end{Bmatrix}$ nie może się łączyć z pierwiastkiem elektro-ujemnym bez straty najmniej jednego równoważnika etylu. Związki zawierające cynę i rodnik alkoholowy jak Sn^2Et^4 i t. p. gdzie $\text{Sn} = 59$ miałyby ogólny wzór

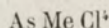
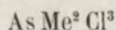
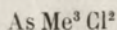
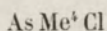


że zaś najmniejsza ilość cyny jaka może istnieć w powyższych związkach jest $\text{Sn}^2 = 118$ i wyraża wagę względną atomu cyny, związki więc powyższe należy wyrażać ogólnym wzorem



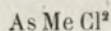
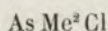
i cyna przez to w związkach nasyconych będzie czteroatomową, w nienasyconych zaś jak w SnCl^2 jest dwuatomową. Różna atomowość jednego i tego samego pierwiastku jest rzeczą ważną należy więc ją bliżej rozpatrzyć, objaśniając przykładami wziętymi z pomiędzy związków tego samego gatunku co poprzednie.

Związki nasycone arsenu z metalem należą do typu AsX^3 jak np.



zaś As Cl^5 jest nieznaną, Tutaj As zajmuje stanowisko ciała pięcioatomowego.

W związkach następných tenże arsen jest trójatomowy



są one nienasycone i w zetknięciu z chlorem pierwsze trzy pochłaniają dwa atomy chloru, dając związki seryi nasyconej AsX^5 , niemniej widzimy, że w związkach AsMe^3 i AsCl^3 arsen posiada zdolność do połączeń równą trzem jednostkom powinowactwa zupełnie tak samo jak azot w amoniaku; ztąd więc możemy wnioskować, że atomowość danego pierwiastku może być zmienną, odpowiednio do związku w jakim ów pierwiastek się znajduje, i tak uważaliśmy węgiel jako czteroatomowy w kwasie węglanym, w tlenku zaś węgla za dwuatomowy, w pierwszym bowiem związku okazuje zdolność do połączeń równą czterem jednościami, w drugim dwóm jednościami. Azot przedstawia się jako dwuatomowy w tlenku azotu $\text{Az}'\Theta''$, jako trójatomowy w $\text{Az}''\text{H}^3$ i jako pięcioatomowy w Az^v (H^1Cl). Fosfor jest trójatomowy w $\text{Ph}'''\text{H}^3$ a pięcioatomowy w Ph^vCl^5 . Jod jest jednoato-

mowy w JCl i trójatomowy $J^{\prime\prime}Cl^3$. Ołów jest dwuatomowy w $Pb^{\prime}Cl^2$ a czteroatomowy $Pb^{IV}(GH^3)^4$ (*).

Wiadomo jest z praw wielokrotności, że zdolność połączeń pierwiastków może wyczerpywać się tylko stopniowo i dojść do swego maximum, którego przekroczyć nie może. Niektórzy chemicy nazywają zdolność połączeń w swym maximum będącą atomowością, i podług takowego określenia atomowość jest stałą dla każdego pierwiastku, ponieważ wyrażona jest przez ostatnie granice nasycalności. Lecz atomowość w ścisłym znaczeniu tego wyrazu powinna mieć zupełnie ogólne znaczenie i wyrażać rolę, jaką odgrywa każdy pierwiastek w związku danym, to jest wyrażać zdolność połączeń pierwiastku w związku rozpatrywanym, nie przesądzając jednocześnie zdolności połączeń tegoż pierwiastku w innych związkach, w takim razie zdolność dopołączeń maximum będzie tylko szczególnym wypadkiem atomowości podług naszego określenia.

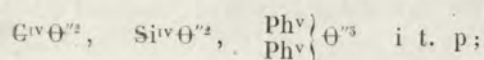
Nie możemy bezwzględnie wyrzec, że azot jest pierwiastkiem trójatomowym, gdyż odrzucilibyśmy jego pięcioatomowość w soli amoniaku, gdzie summa pierwiastków z azotem połączona wyraża się pięcioma jednostkami siły chemicznej; również nie możemy utrzymywać bezwzględnie, że cyna jest pierwiastkiem czteroatomowym, jako mogąca łączyć się z 4^a atomami chloru, gdyż ona w związkach cynowych posiada zdolność połączeń wyrażoną dwoma jednostkami jak np. w $SuCl^2$.

Tak więc atomowość pierwiastku lub grupy nie wyraża zdolności połączeń bezwzględnej lecz zdolność połączeń względną do związku, w którym ten pierwiastek lub grupa znajdują się może. Trzeba dodać, że pierwiastki zachowują się tak samo jak rodniki złożone, grupa np. C^3H^5 jest już to jednoatomową już trójatomową; jeżeli więc atomowość grup, która zależna jest od atomowości pierwiastków, może być zmienną, to należy przyjąć, że i atomowość samychże pierwiastków może być także zmienną.

Możemy z łatwością oznaczać atomowość pierwiastku, jeżeli takowy znajduje się w związku z innym pierwiastkiem uznanym już za jednoatomowy jak z wodorem lub z chlorem, atomowość więc takowego pierwiastku w danym związku wyrażona będzie przez sumę pierwiastków jednoatomowych z nim połączonych; grupy złożone lecz równoważne pierwiastkom jednoatomowym mogą także służyć do oznaczenia atomowości jak np. etyl, metyl, które służyły nam poprzednio do oznaczenia atomowości cyny i arsenu.

Z równą łatwością możemy oznaczać atomowość pierwiastku, jeżeli takowy jest w związku z jednym tylko pierwiastkiem wieloatomowym np. węgiel w tlenku węgla posiada dwie tylko jednostki powinowactwa, ponieważ połączony jest z jednym tylko atomem tlenu dwuatomowym, co wyrażamy, że ów węgiel zachowuje się jako pierwiastek dwuatomowy.

Lecz jeżeli dany pierwiastek jest w związku z kilkoma atomami tlenu lub z kilkoma atomami innego pierwiastku wieloatomowego, to atomowość danego pierwiastku nie zawsze da się wyrazić przez sumę jednostek powinowactwa, jakie są zawarte w tlenie lub pierwiastku wieloatomowym i w tym razie należy odróżnić dwa wypadki: pierwszy, w którym wszystkie powinowactwa tlenu są nasycone przez odpowiednie powinowactwu danego pierwiastku, jak to ma miejsce np. w

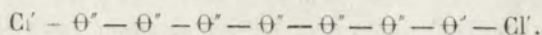


drugi, gdzie atomy tlenu nasycają się częściowo same między sobą, tworząc łańcuch na dwóch końcach którego, utrwalają się inne pierwiastki jak np. w kwasie nadchloranym bezwodnym.



(*) Pb jak również Pt w dalszym ciągu należy uważać za przekryślonę.

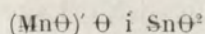
gdzie nie możemy powiedzieć, że chlor jest ciałem siedmioatomowym, gdyż atomy tlenu spajają się jedne z drugimi i każdy z nich traci jedno powinowactwo, a to z powodu spojenia się z drugim sąsiednim; w taki to sposób dwa tylko krańcowe atomy tlenu posiadać będą po jednym powinowactwie wolnym, które może być nasycone chlorem



Ostatni ten przypadek zastosowuje się także i do metali, atomowość których nie da się zawsze oznaczyć przez sumę powinowactw, które istnieją w pierwiastkach wieloatomowych z metalem połączonych. Tak np. w pewnych tlenkach zawierających dwa atomy tlenu, metale nie powinny być koniecznie uważane za czteroatomowe, gdyż one mogą być dwuatomowe, ponieważ dwa atomy tlenu, spajając się z sobą, tracą dwie jednostki powinowactwa, i zostają im tylko dwie drugie wolne, mogące być nasyconemi metalem dwuatomowym; w tych to związkach można przypuścić, że atomy są ułożone symetrycznie około jednego punktu.



Powyższe tlenki, jak wiemy, różnią się od innych, lecz zawierających także dwa atomy tlenu, zachowaniem się z kwasem solnym, łatwością utraty atomu tlenu i t. p., lecz w tych ostatnich wszystkie powinowactwa tlenu będą nasycone metalem czteroatomowym, jak np. w $\text{Sn}\Theta^2$ i wzory



jasno przedstawiają różnicę tych dwóch rodzaj tlenków.

Nie możemy bezwzględnie twierdzić, iż żelazo jest czteroatomowe w pirycie



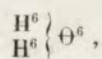
Ono może być w nim czteroatomowe, lecz to nie jest pewne, ponieważ FeCl^4 odpowiedni pirytowi nie jest znany; zdolność więc, jakie żelazo posiada do łączenia się z dwoma atomami siarki, nie daje dostatecznej miary jego atomowości w pirycie, gdyż dwa atomy siarki mogą albo się spajać z sobą, na wzór tlenu, tracąc każdy jednostkę powinowactwa i wtedy grupa



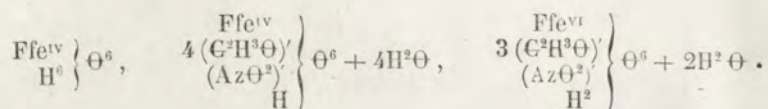
nasycać będzie Fe'' w pirycie albo też grupa $(\text{Fe}'' - \text{S})''$ może łączyć się z S'' .

Tego rodzaju przykłady jak i wiele innych są dowodem, że atomowość pierwiastku w związkach może być tylko z zupełną dokładnością oznaczona przez liczbę pierwiastków jednoatomowych i połączonych z jednym tylko atomem danego pierwiastku.

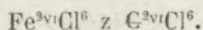
Doświadczenia Deville'a i Troost'a wykazały, że dwie objętości chlorku żelazowego zawierają sześć objętości chloru (pierwiastku jednoatomowego), jedna więc cząsteczka chlorku zawiera sześć atomów chloru i najmniejsza ilość żelaza, która istnieje w chlorku żelazowym i w związkach żelazowych w ogóle jest wyrażona liczbą 112. Żelazo więc jest przedstawione w powyższych związkach jako sześćoatomowe. To twierdzenie zostało poparte wnioskami wyciągniętymi ze składu chemicznego pewnych związków żelazowych, któremi zajmował się Scheurer-Kestner. Uczony ten opisał octoazotany żelaza należące do typu



w których H^6 zostało zastąpione przez Ffe, gdzie $Ffe = 112$ żelaza czyli jednemu atomowi ferricum, biorąc $Fe = 56$ czyli jednemu atomowi ferrosium, nadto jeden atom wodoru jest zastąpiony przez $Az\Theta^2$.



Ferricum jest więc utworzone przez połączenie się dwóch atomów ferrosium i w poprzednich wzorach można zastąpić Ffe^{vi} przez Fe^{2vi} , lecz zachodzi pytanie, w jaki to sposób dwa atomy ferrosium dwuatomowe mogą, łącząc się, tworzyć pewnego rodzaju parę Fe^{2vi} sześćoatomową. Friedel objaśnił to bardzo zwięźle, uważając każdy z tych atomów ferrosium nie za dwuatomowe lecz za czteroatomowe; można bowiem przypuścić, iż żelazo w pirycie FeS^2 jest czteroatomowe, a przyjmując, że dwa atomy żelaza czteroatomowe, spajając się, tracą dwie jednostki powinowactwa, na wzór tlenu lub węgla, pozostanie więc jeszcze w nich sześć jednostek powinowactwa i para Fe^2 będzie sześćoatomowa. Tutaj widzimy, że żelazo zachowuje się tak samo jak węgiel w związkach zawierających C^2 i że chlorek żelazowy może być porównany z nadchlorkiem węgla

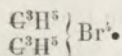


Dopóki te dwa atomy żelaza w parze Fe^2 są z sobą spojone, dopóty posiadają one zdolność połączeń równą sześciu jednostkom i zachowują taką we wszystkich związkach żelazowych; jeżeli zaś te atomy się rozdzielają, związek żelazowy jest zniszczony, tak samo jak niszczy się każdy związek organiczny, zawierający dwa atomy węgla (C^2), jeżeli oddzielimy jeden atom od drugiego. Para Fe^2 jest prawdziwie atomem podwójnym, odgrywającym rolę rodnika w związkach żelazowych.

Nadając żelazowi w związkach żelazowych symbol Fe lub Ffe , jak to miało miejsce w poprzednich wzorach, nie czyni się żadnej zmiany w rzeczywistym znaczeniu rzeczy, lecz dodać trzeba, że symbol Fe^2 naprowadza nas na pewien wzgląd wyciągnięty przez porównanie z chemii organicznej, który to wzgląd dowodzić może podwójnego składu ferricum i sześćoatomowości żelaza w związkach żelazowych. Wiemy bowiem, że allyl C^3H^3 jest trójatomowy i jednoatomowy; lecz jeżeli dwie grupy allylu trójatomowego spajają się z sobą to dają

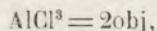
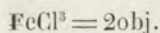


grupę czteroatomową czyli allyl wolny, który łączy się z czterema atomami bromu. W rzeczy samej czterobromek dwuallylu tego oczywiście dowodzi



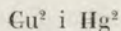
Stosując powyższe zapatrywania o żelazie i do glinu stajemy się nieco dowolnymi, gdyż musimy przyjąć w takim razie w związkach glinu, izomorfnych ze związkami żelazowymi, podwójny atom czyli parę $Al^{2vi} = 54$, która będzie utworzona również z dwóch atomów glinu czteroatomowych, tak jak w żelazie, pomimo że w rzeczywistości nie znamy żadnego związku glinu odpowiedniego albo pirytowi albo związkowi żelazowemu. Pomimo tego niezbitą jest rzeczą że ilość żelaza, która istnieje w jednej cząsteczce związków żelazowych nie jest mniejsza od 112^{ta} , jak również ilość glinu zawarła

w cząsteczce związków glinu nie jest mniejszą od 54^{20h} . Te wartości odpowiadają sześciu atomom wodoru, żelazo więc i glin w żadnym razie nie mogą być uważane za trójatomowe, gdyż jeżeliby to miało miejsce, to ich chlorki powinny zawierać trzy atomy chloru i wzory ich byłyby

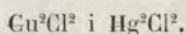


które jak wiadomo muszą być podwójne.

Powyższe względy można zastować dla miedzi i rtęci. W solach miedziowych i rtęciowych dwa atomy miedzi lub rtęci dwuatomowe są z sobą spojone, że zaś przy spajaniu każdy z nich traci jednostkę powinowactwa, ztąd wypada, że pary



są dwuatomowe a chlorki miedziawy i rtęciawy wyrażone wzorami



Wprawdzie wzór Hg^2Cl^2 nie jest sprawdzonym przez gęstość pary kalomelu, która jest $= 8,35$, doprowadza nas do wzoru HgCl i jest tylko połową gęstości teoretycznej, wyprowadzonej ze wzoru Hg^2Cl^2 (*); lecz tutaj można przypuszczać pewien rodzaj rozkładu (dissociation), gdyż wiadomo jest z jaką łatwością związki rtęciawe rozpadają się na rtęć i związki rtęciowe.

Jeżeli rzucimy okiem na to wszystko co powiedzieliśmy o atomach węgla, tlenu, azotu i chloru to spostrzeżemy, że rozumowania nasze wyprowadzaliśmy ze składu związków tych ciał z wodorem, tak więc atomy wodoru służyły nam za punkt wyjścia. Przyciąganie wywarte przez atom wodoru lub na atom wodoru służyć będzie zawsze jako jednostka miary dla innych przyciągań.

Wodór jest pierwiastkiem jednoatomowym tak samo jak chlor, brom i jod, które się z nim łączą w ten sposób, że na jeden atom każdego z tych ciał idzie jeden atom wodoru.

Azot jest trójatomowy, jeżeli się łączy z trzema atomami wodoru, węgiel zaś jest czteroatomowy w gazie błotnym, gdzie on połączony jest z czterema atomami wodoru.

Atomy chloru, bromu, które łączą się z wodorem (atom z atomem) są równoważne z atomem wodoru pod względem ich wartości połączenia, w każdym z tych atomów znajduje się jedna jednostka połączenia czyli jedna atomowość, wiemy znowu, że chlor i brom mogą zastępować wodór (atom za atom) w związkach wodornych tak więc wartość połączenia w tym razie jest równoznaczna z wartością podstawienia; ponieważ zaś te dwie wartości są też same dla wodoru i chloru więc oczywiście jest, że w braku związku wodornego, związek chloru może służyć do oznaczenia atomowości pierwiastku.

Większa część metali nie łączy się z wodorem, lecz łączyć się może z chlorem, liczba więc atomów chloru w danym związku metalicznym może wyrażać atomowość metalu; wartość połączenia danego pierwiastku może być również oznaczoną liczbą grup jednoatomowych, mogących się łączyć z danym pierwiastkiem. Pomiedzy grupami jednoatomowymi najważniejsze są rodniki alkoholowe etyl i metyl, z którymi pewne metale mogą tworzyć związki zwane organiczno-metalicznymi, w związku $\text{Zn}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ cynk jest dwuatomowy, w $\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^5)^3$ antymon jest trójatomowy i t. p.

Doszliliśmy więc do prawa, że w związku utworzonym przez połączenie rodnika prostego z pierwia-

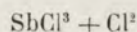
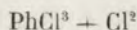
(*) Gęstość pary kalomelu obrachowana ze wzoru $\text{Hg}^2\text{Cl}^2 = 16,308$.

stkami jednoatomowymi lub grupami jednoatomowymi, atomowość owego rodnika prostego wyraża się liczbą atomów tych pierwiastków lub liczbą tych grup.

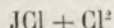
Muszę tutaj zwrócić uwagę na pewne trudności, które napotkać można przy oznaczeniu atomowości danego rodnika prostego a mianowicie: wiadomo, że chlor i jod, które łączą się z wodorem w ten sposób, że na jeden atom jednego z tych ciał idzie jeden atom wodoru, tworzą z sobą dwa związki JCl i JCl^3 , jeżeli więc jod jest jednoatomowy w związkach JH i JCl , jakże więc należy uważać tenże jod w związku JCl^3 ? Fosfor jest trójatomowy w PhH^3 i $PhCl^3$, lecz jakąż nadamy atomowość temuż fosforowi w związku $PhCl^5$?

Azot, fosfor, antymon i bismut są ciałami trójatomowymi czego dowodzą ich związki stałe określone, z wodorem lub chlorem jak: $PhCl^3$, $AsCl^3$, $SbCl^3$, $BiCl^3$, lecz jakże należy tłumaczyć to, że niektóre z tych ostatnich mogą pochłaniać jeszcze pewną oznaczoną ilość chloru dając $PhCl^5$ i $SbCl^5$?

Mniemano, że cząsteczka chloru dołącza się poprostu do cząsteczki trójchlorku, tworząc z tą ostatnią związek cząsteczkowy, a nie atomowy, i że ten pierwszy istnieć może tylko w stanie stałym. Zamienimy związek $PhCl^5$ w parę to on się rozłoży na dwie cząsteczki; w rzeczy samej, jeżeli podamy związek $PhCl^5$ działaniu temperatury wyższej od temperatury jego punktu wrzenia, to gęstość pary utworzonej będzie odpowiadać 4^{em} objętościom, z których dwie zajmuje chlor a drugie dwie chlorek fosforu ($PhCl^3$). Podobnie tłumaczenie zastosować można i do JCl^3 , którego uważano jako związek cząsteczkowy JCl z Cl^2 , tak więc w związkach cząsteczkowych



fosfor i antymon są trójatomowe, a w związku cząsteczkowym



jod jest jednoatomowym.

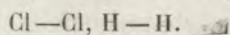
Tego rodzaju dowodzenie nie zdaje się być prawdziwym, gdyż powyższe związki musimy uważać, jako rzeczywiste połączenie atomiczne, tworzące jedną i tę samą cząsteczkę. Jakżeż można przyjmować, że chlornik fosforu ($PhCl^5$) składa się z dwóch cząsteczek ($PhCl^3 + Cl^2$), jeżeli związki jemu podobne jak $PhCl^5O$ i $PhCl^5S$ składają się tylko z jednej, dalej jeżeli trójchlorek jodu byłby połączeniem jednochlorku z chlorem, to ten ostatni łatwo by się dał oddzielić od cząsteczki jednochlorku nawet przy jakimkolwiek uderzeniu, tymczasem to zjawisko miejsca nie ma. Działając, podług Schützenberger'a, na trójchlorek jodu octanem srebra otrzymamy trójoctan jodu $J(C^2H^4O^2)^3$, który nam dowodzi, że 3^z atomy chloru są połączone z jodem wszystkie razem i w tenże sam sposób i że wszystkie trzy odgrywają tę samą rolę w tym związku, który jest atomowy a nie cząsteczkowy.

Z powyższych przykładów możemy wyciągnąć ten wniosek, że w żaden sposób nie można orzec bezwzględnie czy jod jest jednoatomowy lub trójatomowy, tak samo zupełnie, jak nie możemy twierdzić, że azot jest tylko trójatomowy, gdyż on w AzO jest dwuatomowy a w solach amoniaku jest pięcioatomowy; najlepiej więc jest nie nadawać rodnikom prostym atomowości bezwzględnej, lecz taką, jaką pierwiastek objawia w związku rozpatrywanym. Przypisywanie rodnikom prostym atomowości bezwzględnej, naprowadza nas na nadzwyczajne trudności. Przedewszystkiem nie wiedzielibyśmy do jakiego pierwiastku należałoby ją odnieść, czy do wodoru, czy do chloru, co nie jest rzeczą małej wagi, gdyż rodnik pojedynczy może wyrażać różną atomowość względnie chloru lub wodoru. Ołów, który nie łączy się z wodorem, łączy się z dwoma atomami chloru jest więc dwuatomowy względem

chluru, lecz tenże ołów jest czteroatomowy względnie do etylu czego dowodzi związek $\text{Pb}(\text{C}^2\text{H}^5)$. Pytanie więc zachodzi czy należy ołów uważać za czteroatomowy, gdyż on nie objawia w żadnym innym związku więcej jak 4^v atomowości, czyli inaczej, czy możemy atomowość maximum uważać za ostateczną jego atomowość? Jeżelibyśmy przyjęli atomowość maximum za ostateczną, to nie możebnym by było mieć dla pierwiastków atomowości stale oznaczone, a to z powodu nowo mogących się odkryć związków; dziś pewien rodnik prosty uważalibyśmy za dwuatomowy, ponieważ znamy tylko jeden jego dwuchlorek, jutro zaś z odkryciem czterochlorku musielibyśmy go uważać za czteroatomowy. Przypuśćmy, że moglibyśmy przyjąć dla każdego rodnika prostego ową atomowość maximum, to czy również możebnym by było przyjąć, że ona wyraża sobą ostateczną granicę zdolności połączenia? Wszakże związki, które przedstawiamy jako nasycone, mogą jeszcze wywierać pewien wpływ na pierwiastki cząsteczek innego związku, w taki to sposób zapewne tworzą się rzeczywiste związki cząsteczkowe, które powstają przez dodanie jednej soli nasyconej do drugiej również nasyconej np. czterochlorek platyny zdaje się być związkiem nasyconym, gdyż wątpliwem jest, aby platyna posiadała więcej jak cztery atomowości w jednej i tej samej cząsteczce, pomimo tego cząsteczka ta (PtCl_4) przyciąga 2KCl , tworząc związek krystaliczny. Prawdopodobnie siła, która krystalizuje to połączenie nie jest obcą przyciąganiu, jakie istnieje między PtCl_4 a KCl , lecz owo przyciąganie jest powinowactwem, chcąc więc go brać pod uwagę przy oznaczeniu bezwzględnej atomowości platyny, to trzeba przyjąć, że ona jest ośmioatomowa, ponieważ w podwójnym chlorku połączona jest z 8^a rodnikami jednoatomowymi. Takie to są trudności jakie natrafiamy, jeżelibyśmy chcieli oznaczać atomowość bezwzględną danego rodnika prostego. Fosfor, jak wiemy, posiada własność łączenia się z 5^a atomami chloru i z 3^a tylko atomami wodoru, czyli jest on pięcioatomowy względem chloru a trójatomowy względem wodoru, przyczynę tę różnych atomowości fosforu należy szukać nie tylko w atomach fosforu ale też w atomach chloru i wodoru. Z tego wszystkiego możemy wnioskować, że atomowość danego rodnika (pierwiastku) nie powinna być uważana w sposób bezwzględny, lecz powinna być taką, jaka się objawia w związku, w którym to wchodzi dany rodnik; podług tego azot będzie trójatomowy w $\text{Az}^{\text{III}}\text{H}^3$, a pięcioatomowy w $\text{H}^1\text{Az}^{\text{V}}\text{Cl}$, fosfor trójatomowy w $\text{Ph}^{\text{III}}\text{H}^3$ a pięcioatomowy w $\text{Ph}^{\text{V}}\text{Cl}^5$.

Poprzednie wywody i dowodzenia określają dość jasno znaczenie, jakie należy przypisać wyrazowi atomowość.

Dawniej przyjmowano, że siła chemiczna działać tylko może między atomami lub cząsteczkami różnorodnemi, obecnie, jakśmy to już widzieli, uważamy chlor za chlorek chloru (ClCl), wodor za wodorek wodoru (HH) i t. p. czyli że chlor, wodor i t. p. są złożone w stanie wolnym z dwóch atomów jednorodnych spojonych z sobą za pomocą siły powinowactwa chemicznego; atomy jednorodne, spajając się z sobą, tracą lub zubożniają w części lub całości atomowości w sobie zawarte. Cząsteczki chloru (ClCl) i cząsteczka wodoru (HH) przedstawiają niejako związki nasycone, gdyż obie atomowości w atomach tych ciał będące są zubożnione przez wzajemne przyciąganie, nie ma już więc miejsca w tych dwóch parach dla innego jakiegoś pierwiastku jednoatomowego. Zubożnienie przyciągań tych dwóch atomów wyraża się we wzorach krótką linijką np.

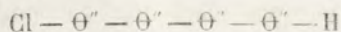


cząsteczka chloru cząsteczka wodoru

Widzieliśmy poprzednio, że tlen w stanie wolnym ($\Theta\Theta$) składa się z dwóch atomów, dwie atomowości pierwszego atomu są zubożnione dwoma atomowościami drugiego atomu, zubożnienie więc przyciągań atomów pierwiastku dwuatomowego oznaczają we wzorach dwoma krótkimi linijkami



Rozpatrując związek $\left. \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \Theta^4$ w łańcuchu otwartym



kwas nadchlorany wodny

lub jak w łańcuchu zamkniętym np :



kwas siarkowy

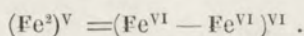
widzimy, że atomowość w związku tlenowym nie może być oznaczona liczbą atomów tlenu. W rzeczy samej nie możemy powiedzieć, że chlor jest siedmioatomowy w kwasie nadchloranym wodnym z tego powodu, że nasycza atomowość trzech atomów tlenu i jedną grupy ($\text{H}\Theta$). Tak samo nie można uznać siarkę za czteroatomową w kwasie siarkowym pomimo, że napozór nasycza ona atomowości dwóch atomów tlenu, a to z tego powodu, jak to już wiemy, że pierwiastki wieloatomowe mogą się z sobą spajać zostawiając na końcach łańcucha związku atomowości wolne.

Ostatnie to twierdzenie usprawiedliwia właśnie tę zasadę, którąśmy przyjęli, że atomowość pierwiastku może być wymierzona ze ścisłością tylko liczbą pierwiastków jednoatomowych lub liczbą grup jednoatomowych.

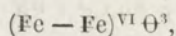
Atomy azotu mogą się spajać z sobą tak samo jak atomy tlenu, lecz własność ta atomów jednorodnych, pozwalająca im przyciągać się wzajemnie nie występuje w żadnym pierwiastku z taką ważnością jak w atomach węgla.

Atomy niektórych metali posiadają także własność spajania się z sobą jak np : żelazo, glin, miedź, rtęć i t. p.

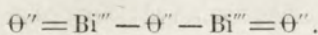
Ciężar gatunkowy chlorku żelaza pokazuje nam, że cząsteczka tego związku zawiera dwa atomy żelaza i sześć atomów chloru, więc dwa atomy żelaza w tym wypadku tworzą parę sześcioatomową



Chlorki glinu i chromu mają taki sam skład jak $(\text{Fe}^2)^{VI} \text{Cl}^6$, to jest $(\text{Cr}^2)^{VI} \text{Cl}^6$ i $(\text{Al}^2)^{VI} \text{Cl}^6$; w tlenkach zaś odpowiednich powyższym chlorkom sześć atomowości, które są w trzech atomach tlenu, zobojętniają sześć atomowości zawarte w parze atomów danych metali np :



czyli że dwa atomy żelaza są z sobą wprost spojone, inaczej się dzieje w związkach np. bizmutu z tlenem, gdzie dwa jego atomy są spojone z sobą ale za pośrednictwem atomu tlenu, jak to pokazuje następujący wzór



W ogólności więc, cząsteczki chemiczne mogą się zwiększać, to jest przyjmować do łona swego pewną liczbę innych atomów tylko za pośrednictwem rodników pojedynczych wieloatomowych, które to mogą się spajać same z sobą i utrzymywać inne atomy.

Jeżeli by wszystkie pierwiastki (rodniki pojedyncze) obdarzone były taką samą zdolnością do połączenia jak chlor i wodór, to w takim razie wszystkie związki z nich utworzone przedstawiałyby taki sam skład cząsteczkowy jak kwas solny i liczba związków w ogóle nie byłaby bardzo duża, gdy tym

czasem w rzeczywistości jest ona nieograniczona a to tylko z powodu własności pierwiastków wieloatomowych. Ważną więc jest rzeczą porównać pierwiastki pod względem atomowości, dzieląc ich na pewną liczbę grup, z których każda powinna obejmować ciała posiadające jednakowe atomowości.

Rodziny metaloidów podane przez Dumas'a w roku 1828 są prawie zupełnie grupami ciał prostych tej samej atomowości : do rodziny chloru zalicza on : fluor, chlor, brom i jod, które są jak wiemy jednoatomowe; do rodziny tlenu : tlen, siarkę, selen i tellur, które są dwuatomowe; rodzina azotu obejmuje dzisiejsze ciała trójatomowe jak : azot, fosfor i arsen; rodzina zaś węgla liczy w sobie węgiel i krzem, które są czteroatomowe. Bor, ciało trójatomowe, zaliczył Dumas do rodziny węgla, co dzisiaj przyjętem być nie może, gdyż on jako ciało wyłącznie trójatomowe tworzy osobną rodzinę.

Metale również można podzielić na rodziny, lecz podział takowych jest połączony z wieloma trudnościami raz, że znaczna liczba związków metalicznych jest niedokładnie znaną, powtórę, że niektóre metale, mające właściwe sobie piętno, posiadają pod pewnymi względami, podobieństwo do metali zupełnie odmiennej natury. Te to dwa powody nie pozwalają w obecnym stanie nauki tworzyć podziału metali na grupy naturalne. Dodać muszę tutaj, że podział rodników prostych na metaloidy i metale jest zupełnie sztuczny, wiemy bowiem, że bismut i antymon następują po arsenie w rodzinie azotu, tak samo w rodzinie węgla mieszczą się zaraz po krzemie metale : zyrkon, cyna i tytan, które są czteroatomowe i t. p.

Przypisując czteroatomowość powyższym metalom, nie czynimy tego w znaczeniu bezwzględnym, lecz nadajemy im takową z tego powodu, że one objawiają 4^r atomowości w związkach najważniejszych; to samo zupełnie da się powiedzieć i o wszystkich innych pierwiastkach wieloatomowych, którym w ogóle nadajemy atomowości objawiające się w związkach najważniejszych i najlepiej określonych. Tylko pierwiastki jednoatomowe jak wodór i chlor posiadają atomowość bezwzględną i są wyłącznie jednoatomowe, co w rzeczy samej się sprowadza, gdyż nie znamy ani jednego związku, w którymby ciała te objawiały więcej jak jedną atomowość.

Rozpatrując zmiany, jakim ulegają pierwiastki wieloatomowe w związkach, możemy ich podzielić na pierwiastki atomowości parzystej i nieparzystej :

Jod jest jednoatomowy lub trójatomowy.

Azot, fosfor, arsen i antymon są trójatomowe lub pięćatomowe.

Selen i tellur są dwuatomowe lub czteroatomowe (SeCl^2 i SeCl^4 , FeCl^2 i FeCl^4).

Węgiel jest dwuatomowy lub czteroatomowy.

Ołów jest dwuatomowy lub czteroatomowy (Pb Cl^2 i Pb (Et)^4).

Osm jest dwuatomowy, czteroatomowy lub sześćatomowy.

Cyna i Platyna są dwuatomowe lub czteroatomowe (SnCl^2 i SnCl^4 , PtCl^2 i PtCl^4).

Ztąd widzimy, że atomowość w pierwiastkach zwiększa się o dwie jednostki, co okazuje, że każdy pierwiastek atomowości parzystej zachowuje sobie właściwą cechę we wszystkich związkach, to samo zupełnie da się wyrzec i o pierwiastkach atomowości nieparzystej; jedyny tylko azot zdaje się tworzyć wyjątek w tym względzie, gdyż pomimo, że jest ciałem atomowości nieparzystej, objawia dwie atomowości w dwutlenku azotu ($\text{Az} = \Theta$).

Zrobiwszy tych kilka ogólnych uwag co się tyczy podziału pierwiastków przystąpmy do niektórych szczegółów :

Rozróżniamy dwie grupy ciał prostych jednoatomowych : pierwsza obejmuje ciała elektro-ujemne

a druga elektro-dodatne podobne do wodoru :

grupa jednoatomowa

Fluor

Chlor

Brom

Jod

grupa jednoatomowa

Wodór

Lit

Sód

Potass

Cesium

Rubidium

Srebro

Złoto

Thalium

Zwrócić trzeba tutaj uwagę na tę okoliczność, że ciała będące na końcach powyższych dwóch grup jak : jod, złoto i thalium posiadają wagi atomowe największe, i że mogą być jednoatomowymi lub trójatomowymi.

Znamy bardzo dużą liczbę pierwiastków, które zachowują się w związkach jako dwuatomowe takimi są :

Tlen

Siarka

Selen

Tellur

Wapń

Stront

Bar

Ołów

Ostatnie członki tych dwóch rodzin jak : selen, tellur i ołów mają pewnego rodzaju skłonność objawiania się czteroatomowymi ; tu spostrzegamy ten sam wypadek co w poprzednich grupach a mianowicie, że skłonności tej towarzyszy zwiększanie się wag atomowych.

Pomiędzy metalami znamy wielką liczbę takich, które objawiają się w związkach najliczniejszych i najważniejszych dwuatomowymi. Tak więc obok powyższej rodziny dwuatomowej wapnia możemy umieścić rodzinę dwuatomową na czele której stoi magn i tak :

Magn

—

Glucynium

Zynk

Nikiel

Kobalt

Żelazo

Glucynium można umieścić obok magnu lecz zewnątrz grupy. Do żelaza przyłącza się z jednej strony chrom, z drugiej glin a w końcu mangan

Glin

—

Żelazo

—

Mangan

Chrom

Żelazo tutaj tworzy punkt główny, około którego grupują się metale, które wcale nie możemy nazwać dwuatomowymi, ponieważ one w związkach najważniejszych i najliczniejszych objawiają więcej jak dwie atomowości; mangan i chrom są cztero lub sześćoatomowe w pewnej liczbie związków, a co się zaś tyczy glinu, to nie znamy ani jednego związku w którymby on był dwuatomowym.

Miedź można odnieść do grupy magnu, lecz też miedź, w związkach miedziawych, w których my przyjmujemy dwa atomy miedzi, tworzące dwuatomową parę $(Cu^2) = (Cu - Cu)''$, zbliża się do rtęci, która również w związkach rtęciawych posiada parę dwuatomową $(Hg^2) = (Hg - Hg)''$. Dalej napotykamy ciała, które w największej i najważniejszej liczbie związków objawiają trzy atomowości, lecz też same ciała tworzyć mogą jeszcze szereg innych związków, w których występują jako pięcioatomowe, do tych należą: azot, fosfor, arsen, antymon i bismut, które są trójatomowe lub pięcioatomowe.

Do ciał, posiadających cztery atomowości w związkach najważniejszych zaliczamy następujące: węgiel krzem, tytan, cynę, tantal, zyrkon i thorium; dodać tu należy, że węgiel objawia dwie atomowości tylko w tlenku węgla a cyna tylko w dwuchlorku. Molibden i tungsten są sześćoatomowymi. Metale rudy platynowej tworzą kilka grup i tak:

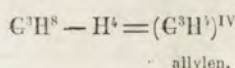
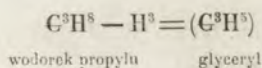
- a) Platyna i palladium są dwuatomowe lub czteroatomowe
- b) Iridium i rhodium są trójatomowe
- c) Osm i rhutenium są dwuatomowe, czteroatomowe lub sześćoatomowe

Z tego cośmy poprzednio jeszcze mówili o atomowości można wnioskować z łatwością, że ona wykazuje nam w danych związkach zależność atomów względem siebie, nadając zaś pewne i oznaczone role pierwiastkom w połączeniach wskazuje nam niejako punkta przyczepienia powinowactwa i odsłania w znacznej liczbie wypadków budowę cząsteczkową ciał.

Teoryja atomowości pierwiastków dopełnia, stwierdza i tłumaczy różne dane teoryi rodników i teoryi typów, jest ona wyższa od obóh, gdyż wyjaśnia ich warunek bytu, nadto odsłaniając zależność atomów w danym związku pozwala objaśniać wielką liczbę zjawisk izomeryi, których przyczyna dotąd nie była znana.

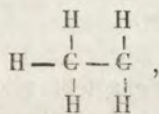
Przypatrzmy się w jaki to sposób ona, wykazując zależność atomów w danym związku, objaśnia różne fakta teoryi rodników, typów i zjawiska izomeryi.

Teoryja rodników przyjmuje pewne grupy ciał, mogące zastępować 1, 2, 3 atomy wodoru, jak również mogące łączyć się z 2, 4^a a nawet 6^a atomami chloru, bromu i t. p.; grupy te zawdzięczają własność powyższą li tylko pierwiastkom wieloatomowym nienasyconym. Cząsteczka dana jest nasyconą wtedy, kiedy wszystkie atomowości będące w łonie atomów są nasycone, jeżeli więc taka cząsteczka traci jeden atom jednoatomowy, to reszta pozostała zachowuje się jak rodnik jednoatomowy np: $H^2\Theta - H = (H\Theta)'$; jeżeli zaś cząsteczka nasycona traci z łona swego grupę jednoatomową to staje się sama rodnikiem jednoatomowym np: $C^2H^4\Theta^2 - (H\Theta) = (C^2H^3\Theta)'$; rodniki dwuatomowe powstają przez odjęcie od związku nasyconego atomów lub grup, posiadających dwie atomowości jak np: $C^2H^6 - H^2 = (C^2H^4)''$. Rodniki trójatomowe i czteroatomowe można wyprowadzić w podobny sposób np.



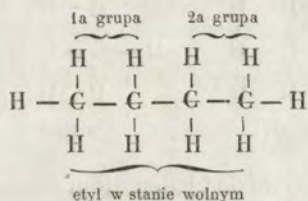
1 Rodnik organiczny jest to grupa atomów połączonych z sobą za pośrednictwem powinowactwa wę-

gła, który jest dwuatomowy w tlenku węgla a czteroatomowy w kwasie węglanym, jest on więc atomowości parzystej, ztąd wypada, że grupy węglowodorne atomowości nieparzystej istnieć nie mogą w stanie wolnym, bo gdyby istniały to jeden atom węgla w nich musiałby objawiać nieparzystą liczbę atomowości



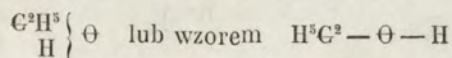
rodnik etyl

co być nie może, gdyż węgiel jest ciałem atomowości parzystej; ten to atom węgla musi się spajać z drugim odpowiednim atomem węgla drugiej grupy, dając przez to cząsteczkę etylu podwójną, w stanie wolnym istnieć mogącą.



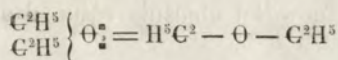
Takie to jest tłumaczenie dla czego rodnik etyl i jemu podobne muszą w stanie wolnym składać się z dwóch cząsteczek. Teoryja typów naucza nas, że mnóstwo połączeń wyprowadzić można, przez pod stawienie, z kilku tylko związków typowych, które to są: wodór, woda i amoniak (do których i gaz błotny zaliczyć można). Powyższe związki składają się z pierwiastków różnej atomowości a mianowicie: wodoru jednoatomowego, tlenu dwuatomowego i azotu trójatomowego; z łatwością można pojąć, że jeżeli odciągniemy jakimkolwiek sposobem jeden atom wodoru jednemu z tych połączeń, to musimy go zastąpić natychmiast innym ciałem jednoatomowym, ażeby utrzymać nasycenie, to jest równowagę atomowości.

Odciągając wodzie jeden atom wodoru, musimy go zastąpić grupą np. (C^2H^5) , w której, jak wiemy, jedna atomowość jednego z atomów węgla nie jest nasyconą; za pośrednictwem więc tego to atomu węgla grupa etyl spaja się z tlenem grupy tlenohydrylu (ΘH) i ten to znowu tlen łączy grupę (C^2H^5) z wodorem, co jest właśnie wyrażone wzorem typowym



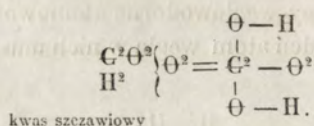
W ogóle wszystkie wodany tak mineralne jako też i organiczne powstają przez utrwalenie grupy tlenohydrylu przy atomach lub grupach atomów czyli rodnikach złożonych. Wodór typowy powyższych wodanów jest właśnie atomem wodoru tlenohydrylu; tlen łączy ten wodór z pierwiastkiem danym lub grupą daną, dopełniając nasycenie.

W niektórych razach napotykamy przykłady gdzie dwie grupy są spojone za pośrednictwem tlenu: w tych to wypadkach wzory typowe i teoryja atomowości wykazują nam zupełnie też samą zależność między atomami np:

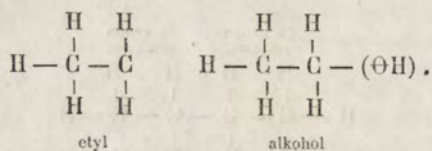


tlenek etylu

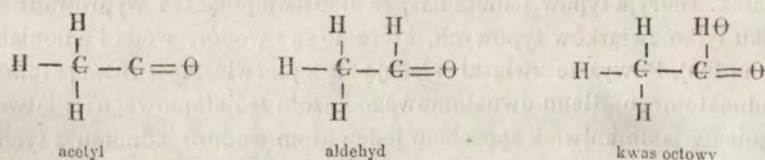
jak również :



Lecz teoria atomowości dokładnej jeszcze zgłębia przedmiot od teorii typów; ostatnia ogranicza się na badaniu ogólnym osnowy czyli rdzenia (rodnika) cząsteczki danej, pierwsza zaś posuwa się do szczegółowego rozbioru samego nawet rdzenia cząsteczki to jest wykazuje, że ów rdzeń posiada pierwiastki nienasycone, które służą za punkt przyczepienia dopełnienia cząsteczki; ona właśnie wskazuje nam, że w grupie etylu jest jeden atom węgla, posiadający jedną atomowość wolną i że ten to atom węgla łączy się z tlenem tlenohydrylu.

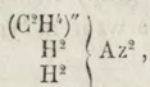


W związku zwanym acetylem odkrywa ona jeden atom węgla nasycony a drugi wcale nienasycony; ten to ostatni właściwie może utrzymywać jeden atom wodoru dla utworzenia aldehydu $\text{H} - \text{C}^2\text{H}^3 - \text{O}$ lub jedną grupę tlenohydrylu dla utworzenia kwasu octowego

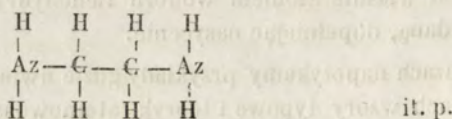


W aldehydzie spostrzegamy, że tlen rodnika (acetylu) jest połączony wprost z jednym atomem węgla za pomocą dwóch atomowości co jest oznaczone dwoma linijkami.

Weźmy jeszcze jeden przykład ale innego zupełnie rodzaju np. dwuamin etylenu



w którym wzór typowy wykazuje nam rodnik etylenu dwuatomowy, jako spajający dwie cząsteczki amoniaku, teoria zaś atomowości pokazuje zetknięcie się wprost atomów azotu z atomami węgla tego rodnika i objaśnia rolę jaką odgrywa dany rodnik w związku.



W taki to sposób teoria atomowości objaśnia różne dane teorii rodników i typów; przejdźmy teraz do izomerii.

Związki posiadające tenże sam skład, lecz mające różne własności nazwano izomernymi; nazwa ta

pochodzenia greckiego została nadana ciałom przez Berzelius'a, który użył jej, by określić pewien szereg faktów, które zwracały uwagę chemików jeszcze od roku 1823. Fakta te godne były uwagi i zadziwiały uczonych, gdyż sprzeciwiały się ówczesnej tej ogólnie przyjętej zasadzie, że tożsamość własności fizycznych i chemicznych jest koniecznym wynikiem tożsamości składu.

Berzelius nazywa izomernymi związki, posiadające różne własności lecz tenże sam skład odstowy i podzielili takowe na dwie grupy: do pierwszej zalicza związki *metamerne*, to jest takie, które posiadają też same atomy i w tej samej liczbie lecz w różny sposób ugrupowane np. $\left. \begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^3 \\ \text{C}^2\text{H}^3 \end{matrix} \right\} \Theta$, $\left. \begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^3 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \Theta$ i t. p.; do drugiej zalicza związki *polimerne* to jest takie, które składają się z tychże samych atomów połączonych w tymże samym stosunku lecz różniące się liczbą atomów, w ten sposób, że związki więcej złożone są wielokrotne względem innych mniej złożonych np. C^4H^8 , C^2H^4 i t. p.

W związkach polimernych nieznajdowano wiele trudności dla wytłumaczenia ich różnych własności; lecz ciała posiadające też same atomy, połączone w takiej samej liczbie i w takim samym stosunku dla czego posiadają różne własności?

Wiemy, że niektóre ciała proste jak np: siarka, węgiel i krzem i t. p. będąc w stanie wolnym mogą się przejawiać w różnych odmianach; Berzelius nazwał to zjawisko *allotropią* co wyraża, że jedno i to samo ciało proste może posiadać różne własności. Następnie tłumaczył on izomeryę ciał złożonych za pomocą stanu allotropijnego pierwiastków składających dany związek; sądził on, że dwie odmiany fosforu, zachowujące każda z nich swoje właściwe piętno, mogą wchodzić w związki z jednym i tym samym ciałem prostym i w tym samym stosunku, dając przez to ciała izomerne. Zdanie to popiera licznymi przykładami. Tlenek chromu nierozpuszczalny w kwasach zawiera podług niego chrom w innej odmianie będący od tej, która jest w tlenku chromu rozpuszczalnym i t. p. Ta hipoteza nie jest stwierdzona żadnym doświadczeniem i w rzeczy samej nie jest wcale dowiedzionem, że jeżeli będziemy tworzyć drogą syntetyczną związki fosforu bezkształtnego lub zwyczajnego, to otrzymamy przezto związki izomerne, nadto nie udało się jeszcze nikomu wydobyć ze związków izomernych jeden i ten sam pierwiastek w dwóch różnych odmianach allotropijnych. Trzeba przyznać, że pojęcie allotropii, które służyło Berzelius'owi za podstawę do hipotezy o izomeryi jest niedokładnie określone, gdyż owe różne odmiany ciał prostych mogą być wynikiem różnych przyczyn fizycznych i chemicznych i jest niestychanie trudnem określić owe przyczyny, wywołujące każdy przypadek allotropii; nie wiemy czy to należy przypisać różnemu układowi cząsteczek w danych ciałach, czy różnej liczbie atomów zebranych w cząsteczkach lub różnej ilości ciepła, która jest niejako złożona w cząsteczkach. W wielkiej liczbie wypadków brakuje nam danych, do rozstrzygnięcia powyższego przedmiotu, jednakowoż w niektórych razach jest on przystępnym tak np: mówiono, że ozon jest odmianą allotropijną tlenu; dziś zaś wiemy, że on różni się od tlenu liczbą atomów zawartych w cząsteczce, czyli że jest tlenem zgęszczonym i jeżeli tlen jest Θ^2 to ozon będzie Θ^3 ; można więc wyrzec, że tutaj mamy przypadek polimeryi, to samo dałoby się powiedzieć i o innych ciałach jak np. różnych odmianach siarki.

Zwróciwszy pobieżnie uwagę na zjawiska: metameryi, polimeryi i allotropii przejdźmy jeszcze do innego zjawiska zwanego *izomeryją fizyczną*. Pod tym wyrazem rozumiano stan ciał, w którym one posiadają tenże sam skład i też same własności chemiczne lecz różnią się własnościami fizycznymi, skąd możemy wnosić, że znane zjawisko *polimorfizmu* jest rodzajem izomeryi fizycznej. Nazwisko polimorfizmu odnosi się tylko do ciał stałych tego samego składu lecz różniących się barwą, postacią krystaliczną, punktem topliwości i t. p.; znamy bowiem i pewne ciecze, posiadające tenże sam skład lecz różniące się własnościami fizycznymi jak: punktem wrzenia, gęstością, mocą zwracania płaszczyzny polaryzacji i t. p. i te to właśnie tworzą przypadek izomeryi fizycznej, którą wcale nie można podciągnąć pod polimorfizm np: znamy dwa alkohole amyłowe, jeden z nich zwraca płaszczyznę polaryza-

cy na lewo i wrze w temperaturze 130° — 132° , drugi zaś jest bierny i wrze w 130° ; oba te alkohole pod wpływem odczynników dają związki pochodne takie same tak pod względem składu jak i własności chemicznych; dalej odbierając cukrowi niekrystalicznemu jego wodę krystaliczną raz, przez powolne ogrzanie (i nie zmieniając jego stanu stałego), i powtóre topiąc go raptownie otrzymamy dwa ciała, raczej dwa cukry, które rozpuszczone, każdy z osobna w wodzie, dają dwie cieczy, posiadające różną moc zwracania płaszczyzny polaryzacji, lecz jedna z tych cieczy w krótkim czasie zmienia się w ten sposób, że po kilku dniach obie są zupełnie jednakowe. Z tego ostatniego przykładu możemy wnosić, że przyczyna odmiany fizycznej, jakiej ulega cukier niekrystaliczny, zależna jest od zjawiska cieplikowego, toż samo zupełnie dałoby się powiedzieć i o wielu innych przykładach izomeryi fizycznej, tak więc stan powyższy ciał nie należy przypisywać różnemu ugrupowaniu tych samych atomów.

Skreśliwszy kilka ogólnych uwag o izomeryi w ogólnym znaczeniu, allotropii i izomeryi fizycznej przejdźmy do rozpatrzenia dokładniejszego, tyżącego się izomeryi i zaczniemy od polimeryi.

Zobaczemy najprzód różne przypadki polimeryi najwięcej godne uwagi, następnie różne okoliczności w jakich ciała ulegają polimeryi, a w końcu zbadamy przyczynę tego zjawiska.

Znajdujemy ciała polimerne w różnych grupach związków, lecz węglo-wodory dostarczają przykładów najliczniejszych np :

Acetylen	C^2H^2	Amylen	C^5H^{10}
Benzyna	C^6H^6	Dwuamylen	$C^{10}H^{20}$
Styrol (cinamen)	C^8H^8	Trójamylen	$C^{15}H^{30}$
Metastyrol	$C^{16}H^{16}$	Cztereamylen	$C^{20}H^{40}$ i t.p.

Związki tlenowe dostarczają nam również dość znaczną liczbę ciał polimerych np :

Aldehyd zwykły	C^2H^2O	Aldehyd zwykły	C^2H^2O
Dwualdehyd	$C^4H^8O^2$	Octan etylu	$C^8H^{16}O^2$
Metaaldehyd	$C^6H^{12}O^3$		
<hr/>		<hr/>	
Aldehyd benzoesowy	C^7H^6O	Kwas mleczny	$C^3H^6O^3$
Benzoin	$C^{14}H^{12}O^3$	Cukier niekrystaliczny	$C^6H^{12}O^6$

W powyższych przykładach napotykamy te przypadki polimeryi, gdzie jedne cząsteczki są podobne względem drugich lub w ogóle wielokrotne względem tych ostatnich, lecz nie mogące się przekształcać jedne na drugie.

Do ciał polimerych najciekawszej natury i najdawniej znanych zaliczamy pewne ciała azotowe jak : chlorek cyjanu ciekły, $(CyCl)$, który przeobrażać się może sam przez się na chlorek stały wzoru Cy^3Cl^3 , cyjan przeobrażać się może na paracyjan, kwas $C\Theta AzH$ na cyamelid, eter $C\Theta Az(GH^3)$ na eter $C^3\Theta^3 Az^3(GH^3)^3$; odwrotnie zaś kwas $C^3\Theta^3 Az^3H^3$ przekształca się pod wpływem ciepła na trzy cząsteczki kwasu $C\Theta AzH$ a paracyjan na cyjan.

Zajmijmy się warunkami powyższego zjawiska i okolicznościami, jakie mu towarzyszą. W niektórych razach działanie chemiczne, które występuje przy tworzeniu się ciał polimerych, zdaje się powstawać samo przez się. Ażeby wywołać tworzenie się odmiany polimernej kwasu cyjanowego ($C\Theta AzH$) ciekłego dostatecznym jest wyjąć go z mieszaniny oziębiającej, w której on się skroplił

i tutaj możemy podciągnąć niniejsze zjawisko pod działanie ciepła, co jest nam daleko trudniej uczynić w przypadku przekształcenia się samoistnego chlorku cyjanu ($CyCl$) i eteru $C\Theta Az$ (CH^3).

Te ostatnie przekształcenia prawdopodobnie są także wywołane działaniem ciepła, lecz bardzo powolnym; nie od rzeczy będzie tu dodać, że doświadczenia Berthelot'a wykazują również wpływ ciepła na przekształcenia polimerne acytelenu i benzyny.

Z drugiej strony musimy przyznać, że ciała, które ulegają samoistnemu przeobrażeniu polimernemu, przeobrażają się z mniejszą lub większą łatwością a to odpowiednio do ich stanu czystości w jakim się znajdują. Chlorek cyjanu ciekły, jeżeli jest zupełnie czysty może być przechowywany przez długie lata, lecz przeobraża się on w stały z łatwością w ciągu kilku dni, jeżeli jest żółtawy to jest posiadający nadmiar chlorku. Tego rodzaju domieszka lub jakaś inna może ułatwiać lub wywoływać przeobrażenia się polimerne o których mowa. Te spostrzeżenia naprowadzają nas na inne okoliczności, które wywołują tworzenie się odmian polimernych. Wiemy z doświadczeń M. H. Deville'a, że aby przeobrazić terebenten na dwuterebenten dostacznym jest dodać do pierwszego kilka kropli kwasu siarczanego, to przeobrażenie ma miejsce jednocześnie z wywiązaniem się ciepła; lecz trzeba tutaj zwrócić uwagę, że niezależnie od dwuterebentenu tworzy się także związek izomerny terebentenu to jest tereben. Przeobrażenie tego terebentenu na dwuterebenten uskutecznia się z nadzwyczajną dokładnością i w bardzo krótkim przeciągu czasu, przez działanie fluorku boru, przyczem wywiązuje się taka ilość ciepła, która wywołuje wrzenie całej masy. Podobnie amylen może być przeobrażony wprost na dwuamylen przez działanie kwasu siarczanego lub chlorku cynku. Ciekawem więc jest w jaki to sposób powyższe ciała działają, by wywołać przeobrażenia dane.

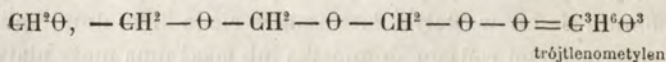
Prawdopodobnym jest, że one mają udział w powyższych przeobrażeniach, już to łącząc się z jakąś tylko częścią węglowodoru a przeto wywiązując ciepło, które wywołuje przeobrażenie polimerne, już to przez działanie po sobie następujące, w których odczynnik sprawiający przeobrażenia łączy się kolejno, częściowo i chwilowo z całą masą ciała, która się przeobraża; powyższym działaniom, jak to poprzednio mówiłem towarzyszy wywiązanie się ciepła, które jest świadkiem działania chemicznego, zupełnie podobnego do właściwego połączenia; w rzeczy samej cząsteczki, które ulegają polimeryi łączą się z sobą i z tego połączenia wywiązuje się ciepło. Ta to jest przyczyna dla czego niektóre ciała polimerne rozdwarzają się na nowo pod wpływem ciepła i rozpadają się na części składowe.

Ogrzewając ciała powstałe ze zgęszczenia czyli inaczej ciała polimerne oddajemy napwrót ich częściom składowym to ciepło, które one straciły przy zgęszczaniu się; trójtlenometylen ($C^3H^6\Theta^3$) powstaje przez zgęszczenia trzech cząsteczek aldehydu mrówczanego ($CH^2\Theta$), jeżeli go się ogrzewa to on zamienia się na nowo na aldehyd mrówczany, podobnie zjawisko ma miejsce z paracyjanem i t. p.

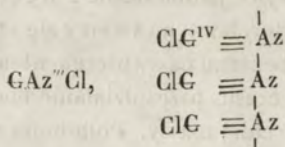
Ponieważ związki polimerne, powstałe przez zgęszczenie ich części składowych, możemy uważać za rzeczywiste połączenia chemiczne, jak to dopiero cośmy mówili, więc głębiej jeszcze sięgniemy do przyczyn powstawania tych związków, biorąc pod uwagę naturę chemiczną ciał zdolnych ulegać polimeryi. Nadewszystko trzeba zwrócić uwagę, że owe ciała polimerne należą do grupy ciał nienasyconych, takimi są: węglowodory, aldehydy i ciała azotowe, któreśmy poprzednio wymienili. Weźmy za przykład amylen C^5H^{10} dwuatomowy, który może się łączyć z dwoma atomami bromu, jak również może się łączyć sam z sobą; przyczyna obydwu tych zjawisk jest ta sama. W amylenie są dwie atomowości wolne, które to służą za punkt spojenia dla dwóch cząsteczek łączących się. Widocznym jest, że jeżeli dwie cząsteczki dwuatomowe spajają się z sobą w jedną, tracąc każda z nich jedną atomowość, to z takiego połączenia nie może powstać w żaden sposób związek nasycony. Z czterech atomowości wolnych, które znajdowały się początkowo w łonie dwóch cząsteczek amyleny, dwie tylko były zobojętnione przez połączenie, zaś dwie drugie są wolne w nowopowstałym związku czyli

dwuamylinie $C^{10}H^{20}$, który jest także dwuatomowy. Podobnego rodzaju dowodzenie można zastosować również do objaśnienia powstawania trójamylenu, czteroamylenu i wogóle do węgło-wodorów polimerych utworzonych przez zgęszczenie węgło-wodorów pierwiastkowych, mniej złożonych i nienasyconych.

Weźmy teraz przykład zawierający tlen np. aldehyd mrówczany $CH^2\theta$. Jest on związkiem nienasyconym, może utrzymywać θ lub H^2 i jako nienasycony może się łączyć sam z sobą. Trzy jego cząsteczki spajają się w jedną cząsteczkę, za pośrednictwem węgla i tlenu, dając trójtlenometylen jak to niniejszy wzór atomowości pokazuje,



Jako ostatni przykład weźmy przeobrażenie polimerne chlorku cyjanu. Chlorek cyjanu ciekły $GAzCl$ zawiera azot trójatomowy, i jeżeli trzy jego cząsteczki zgęszczają się w jedną w chlorku stałym, to dla tego, że azot ma skłonność stania się pięcioatomowym.



W taki to sposób teoria atomowości tłumaczy przyczynę polimery.

Zajmijmy się obecnie ciałami metamerynymi; ponieważ one zawierają te same atomy i w tej samej liczbie, więc musiano przypisać różnice ich własności, różnemu ugrupowaniu atomów składowych.

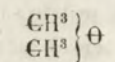
Teoria atomowości pozwala nam tak w tym wypadku, jako też i w wielu innych, zdawać sobie sprawę ze zjawisk, które bez niej byłyby niewytłumaczonymi, czyli inaczej pozwala ona nam badać i oznaczać ugrupowanie atomów w związkach metamerynych.

Liczba ciał metamerynych zwiększa się ciągle i dziś ich bogactwo wprowadza nas nieraz w kłopot, jeżeli idzie o wybranie i przedstawienie przykładów, dla tego też musimy się ograniczyć tylko na przykładach wyjętych z różnych grup metamerynych.

W mnóstwie owych związków metamerynych obecnie znanych, musimy zrobić pewne różnice, które wykażemy przykładami.

Zwracając się do pierwszych znanych przykładów metameryi, wiemy, że octan metylu jest metameryny z mrówczanem etylu, tlenek metylu z alkoholem czyli wodanem etylu. Powyższe przypadki metameryi tak samo jak i wiele innych tego samego rodzaju nie przedstawiały nigdy wielkich trudności w objaśnieniu a wzory racjonalne, przedstawiające sposób powstawania i działanie tych ciał, wyrażają sobie dostatecznie warunki bytu metameryi.

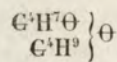
Ażeby mieć jasne wyobrażenie o tym rodzaju izomeryi rzućmy okiem na przykłady, wyrażające ciała metamerne wzorami typowymi ;



tlenek metylu



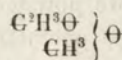
mrówczan etylu



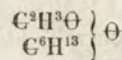
maślan butylu



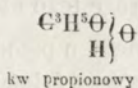
alkohol



octan metylu



octan hexylu



kw. propionowy



tlenek etylu i propylu



mrowczan heptylu



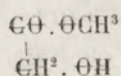
wodań amylu



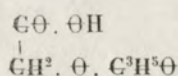
waleryjan propylu

W powyższych przykładach ciał metamerych widzimy grupy różnorodne spojone za pośrednictwem jednego atomu tlenu.

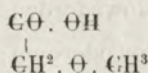
Możemy zaliczyć do tego samego rodzaju metameryi etery i kwasy pochodzenia dość złożonego, które wyprowadzają się z kwasu mlecznego i glikolowego i w tych to związkach grupy różnorodne są także spojone tlenem tlenohydrylu, który zawarty jest w tych kwasach, jak to niniejsze wzory pokazują :



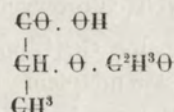
glikolan metylu



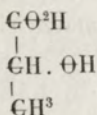
kw. propioglikolowy



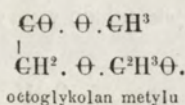
kwas metylo-glikolowy



kw. octomleczny

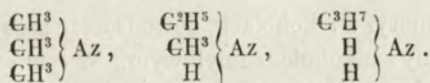


kw. mleczny



octoglikolan metylu

Amoniaci złożone przedstawiają mnóstwo wypadków tego samego rodzaju metameryi; tutaj azot trójatomowy łączy różnorodne grupy alkoholowe :



trójmetylamin

metyl-etylamin

propylamin

To samo ma miejsce w dwuaminach, amidach i t. p.

Jak cząsteczka jednego z poprzednich związków metamerych rozdwa się pod wpływem silnych odczynników, to grupy różnorodne, które są spojone za pośrednictwem tlenu lub azotu rozdzielają się jedna od drugiej; ten to fakt ma miejsce jeżeli np. etery złożone metamerne są poddane działaniu tlenku potasu, lub jeżeli ciała azotowe metamerne są poddane działaniu kwasu azotowego.

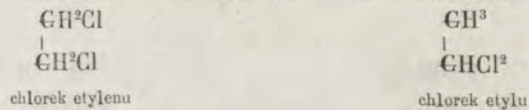
Łatwość ta, z jaką owe rozdwojenie związków wykonywa się, dała nam sposób bardzo prosty do-

sprawdzenia i objaśnienia powyższego rodzaju metameryi, z drugiej zaś strony sposób powstawania tych związków naprowadza nas samych na drogę tego objaśnienia.

Uważam za niepotrzebne rozwijać tutaj dalej ten przedmiot i przechodzę do innej grupy ciał metamerych, w których nie tlen ani też azot, lecz *węgiel* służyć będzie jako spajacz grup różnorodnych lub pierwiastków różnorodnych (*).

Rodzaj metameryi o której obecnie jest mowa ma warunek swego bytu uzasadniony na różnym układzie grup atomów, tworzących samą osnowę czyli rdzeń cząsteczki; w tym rdzeniu wszystkie atomy węgla są spojone z sobą i z innymi atomami a różnica ułożenia atomów uzasadnia różnice własności. Ten rodzaj metameryi napotykamy we wszystkich klassach związków organicznych; węglowodory, aldehydy, ketony, alkohole, fenole, glikole, kwasy, amoniaki złożone dostarczają nam liczne tego przykłady. Niemożliwym jest w niniejszym artykule wyliczać wszystkie, dla tego też przytoczę tylko niektóre, dodając objaśnienia, jakie teoria pozwala uczynić.

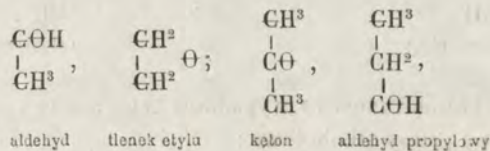
Jeden i ten sam węglowodór może tworzyć pochodne chlorowe bromowe i t. p. metamerne między sobą; znany jest przykład metameryi między pochodnymi chlorowymi chlorku etylenu. Izomeryja tych ciał tłumaczy się różnicą miejsca, jakie zajmują atomy chloru w cząsteczce:



Powyższy wzgląd można również zastosować do wytłumaczenia licznych wypadków metameryi w związkach pochodnych (chlorowych bromowych i t. p.) węglowodorów.

Aldehydy zawierają grupę $\text{C}\Theta\text{H}$, połączoną z rodnikiem węglowodornym; w aldehydzie zwyczajnym grupa ta połączona jest z metylem. Układ atomów jest zupełnie różny w tlenku etylenu, gdzie dwie grupy CH^2 są z sobą złączone i z tlenem.

Ketony zawierają grupę $\text{C}\Theta$ spojną za pomocą węgla z dwoma grupami węglowodornymi. Przykłady metameryi napotykane między aldehydami i ketonami tłumaczą się różnym układem części składowych, jak to następujące wzory dokładnie pokazują:

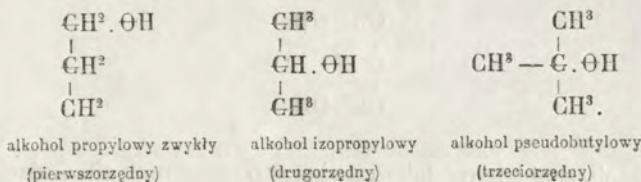


Wurtz wskazał przykłady metameryi w alkoholach, dowodząc, że pseudoalkohol, nazwany przez niego wodanem amyleny jest metamerny z alkoholem amylowym. W tym samym czasie Kolbe wprowadził do chemii różnicę alkoholi: *pierwszorzędnych*, *drugorzędnych* i *trzeciorzędnych*, co dało początek bardzo ważnym względom tyczącym się metameryi licznych alkoholi. Rozwińmy pobieżnie ten ważny przedmiot. Alkoholem pierwszorzędny nazywamy ten (**), który zawiera w składzie swym grupę

(*) Linijka znajdująca się między atomami węgla oznacza, że te atomy węgla spajają się z sobą, tak samo, jak to się oznaczało i dla innych pierwiastków.

(**) Pierwsza grupa jest poprzedzona jedną linijką (—), co wyraża, że jedna tylko atomowość węgla jest wolna, inne zaś są nasycone; druga grupa jest poprzedzona (=), co wyraża że dwie atomowości są wolne; w trzeciej zaś grupie (≡) oznacza trzy atomowości wolne.

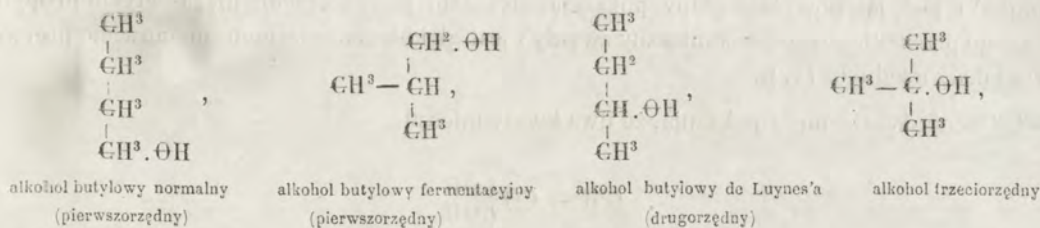
— $\text{CH}^2 \cdot \text{OH}$, drugorzędny, który ma grupę $=\text{CH} \cdot \text{OH}$, zaś trzeciorzędny który, posiada grupę $\equiv \text{C} \cdot \text{OH}$ np:



Widzimy z powyższych przykładów, że przyczyna izomerii między alkoholem propylowym i izopropylowym zależy głównie od tego, że tlenohydryl w pierwszym spojony jest wprost z grupą krańcową CH^2 , w drugim zaś z grupą środkową CH ; w alkoholu trzeciorzędowym ów tlenohydryl jest w związku wprost z tym atomem węgla (jak to widzimy we wzorze) który tworzy środkową i zarazem główną ośnowę cząsteczki.

Różnica ta w ugrupowaniu atomów powyższych ciał objaśnia nam przyczynę ich różnych własności, z pomiędzy których najważniejsza jest ta, że alkohole: drugorzędny i trzeciorzędny poddane utlenianiu nigdy nie dają kwasów odpowiednich lecz ketony, albo w razie rozpadania się kwasy niższe.

Powyzsze różnice między alkoholami, ustalone przez Kolbe'go dają możność tłumaczenia wszystkich wypadków metameryi, jakie takowe alkohole przedstawiać mogą. Wiemy, że istnieją dwa alkohole butylowe pierwszorzędne: normalny odkryty przez Lieben'a i alkohol fermentacyjny. Dostatecznym jest odnieść się do wzorów butelenów izomerych, ażeby zrozumieć, że tlenohydryl i atom wodoru, którymi się właśnie różnią butyleny od alkoholu, mogą się utrzymywać w różnych punktach łańcucha związku i rozumie się tam, gdzie są atomowości wolne. Oto są przykłady czterech alkoholi butylowych obecnie znanych:

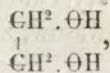


Alkohol butylowy normalny daje przez utlenienie kwas masłowy, alkohol fermentacyjny kwas izomasłowy, zaś alkohol de Luynes'a daje keton $\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}^2\text{H}^5$.

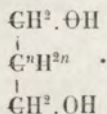
Wodan etylo-winyłu Wurtz'a i alkohol Lieben'a zapewne są podobne z wodaniem butelenu de Luynes'a.

Teoryja przewiduje liczniejsze jeszcze metameryje dla wodanu amyłu, a zasady objaśniające metameryje alkoholów butylu mogą być zupełnie zastosowane, do objaśniania metameryi wodanu amyłu.

Uznanem zostało w ostatnich latach, że glikole wyższe, to jest: glikol propylowy, butylowy, amyłowy, hexylowy i oktyłowy (de Clermont'a) nie są rzeczywistymi jednorodnymi glikolu etylenowego. Ten ostatni jest glikolem normalnym lub pierwszorzędnym

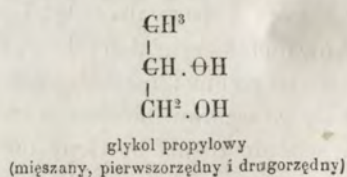
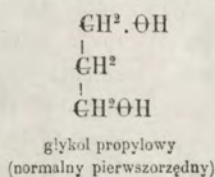


zaś glikole : propylowy, butylowy i t. p. nie są takie same lecz izomeryczne z glikolami pierwszorzędnymi



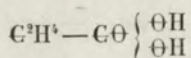
W tego rodzaju związkach, znajdziemy, tak samo jak w poprzednich alkoholach, grupy, pozwalające nam dzielić glikole na : *pierwszorzędne* to jest zawierające w swym składzie *dwie* grupy — $\text{CH}^2 \cdot \text{OH}$ połączone z łańcuchem atomów węgla i wodoru; *drugorzędne*, posiadające *dwie* grupy $\text{CH} \cdot \text{OH}$; *trzeciorzędne*, mające *dwie* grupy $\equiv \text{C} \cdot \text{OH}$. Nadto mogą być glikole mieszane : jedne na raz pierwszorzędne i drugorzędne mające grupę — $\text{CH}^2 \cdot \text{OH}$ i grupę $\text{CH} \cdot \text{OH}$, drugie na raz pierwszorzędne i trzeciorzędne, posiadające jedną grupę — $\text{CH}^2 \cdot \text{OH}$ i jedną grupę $\equiv \text{C} \cdot \text{OH}$ i trzecie na raz drugorzędne i trzeciorzędne, w których są grupy : — $\text{CH} \cdot \text{OH}$ i $\equiv \text{C} \cdot \text{OH}$.

Pomiędzy wszystkimi temi glikolami mogą się znajdować liczne przypadki metameryi. Weźmy jeden przykład : glikol propylowy nie jest rzeczywistym jednorodnym glikolem, lecz jego związkiem metamerym ; wzory niniejsze wyrażają dokładnie różny układ atomów, a zatem metameryją.



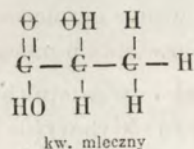
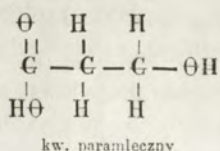
Glikol propylowy normalny powinien tworzyć przez otlnienie kwas paramleczny i kwas malonowy (malonique) i jest, jak powyższe grupy pokazują, glikolem pierwszorzędnym, zaś glikol propylowy Wurtz'a daje przez otlnienie kwas mleczny zwykły i jest glikolem mieszanym, mianowicie pierwszorzędnym i drugorzędnym i t. p.

Doświadczenia Wislicenus'a pokazują, że dwa kwasy mleczne



metamerne względem siebie zawierają : jeden rodnik etylden $\text{CH} \cdot \text{CH}^2$, drugi zaś rodnik etylen $\text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2$. Spo-

sób powstawania tych kwasów i teoria atomowości pozwalają nam przyjąć następną zależność między ich atomami, wyrażoną wzorami

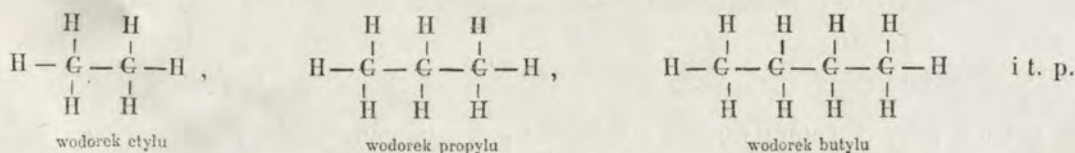


Ażeby dobrze zrozumieć w jaki to sposób teoria atomowości uzasadnia różnorodny układ atomów lub grup i objaśnia metameryję powyższych kwasów, zwróćmy się do tego, co ona naucza przy podstawieniach jędných ciał drugimi.

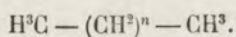
Jeden i ten sam pierwiastek może być zastąpiony w cząsteczce chemicznej innym pierwiastkiem tej samej atomowości i takowe podstawienie nie wywołuje żadnej zmiany ani co do układu atomów, ani co do ich liczby, tak np. wodór, chlor, brom i t. p. mogą się zastępować w związkach atomem za atom; to samo ma miejsce z tlenem, siarką, żelazem i t. p.

Oprócz powyższych podstawień, ciał tej samej atomowości, mamy jeszcze inne, a mianowicie takie, w których pierwiastek atomowości wyższej zajmuje miejsce pierwiastku atomowości niższej i wtedy to ten pierwszy pociąga z sobą do związku inne pierwiastki zdolne nasycać wszystkie atomowości; w taki to sposób, wprowadzając do związku szereg innych atomów, pozwala nam wygłosić to zdanie, że w związku danym grupa atomów, albo inaczej rodnik, zastąpił miejsce ciała prostego. Ważną jest rzeczą zwrócić uwagę na to, że owa grupa czyli rodnik spaja się z innym pierwiastkiem tylko za pomocą pewnej części atomowości pierwiastku wieloatomowego tak np. grupa $\text{Azv}\Theta^2$ zastępuje miejsce H w C^6H^6 i spaja się z węglem za pośrednictwem jednej atomowości nienasyconej azotu pięcioatomowego; w podobny sposób grupa (C^2H^3) zastępuje miejsce wodoru za pośrednictwem jednej atomowości nienasyconej jednego z atomów węgla.

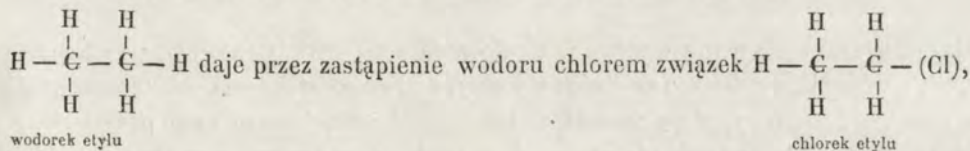
Określmy teraz dokładnie położenie atomów w tych różnych wypadkach podstawień; w tym celu weźmy węglowodory nasycone wzoru $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$



albo też ich wzór ogólny wyrażony w następujący sposób:

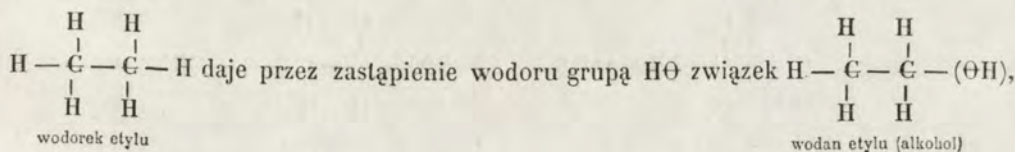


Poddając węglowodór, powyższego wzoru, działaniu chloru lub bromu, to prawdopodobnie te ostatnie zaczną działać najprzód na jego grupy metylowe, to jest na H^3C i CH^3 , które jak widzimy we wzorze znajdują się na krańcach. W chlorkach i bromkach $\text{C}^n\text{H}^{2n+1}\text{Cl}$, $\text{C}^n\text{H}^{2n+1}\text{Br}$ chlor lub brom zastąpił wodór w grupie i zajmuje miejsce na krańcu łańcucha otwartego, np:

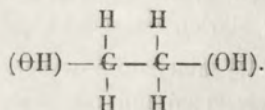


gdzie właśnie widocznem jest że (Cl) zajmuje miejsce na krańcu łańcucha otwartego.

Lecz tenże wodór może być zastąpiony tlenem i biorąc najprostszy przypadek to jest ten, w którym jeden atom wodoru jest zastąpiony jednym atomem tlenu, widzimy, że ów atom tlenu, tracąc jedną tylko ze swych atomowości w połączeniu, pociąga drugą swoją atomowością do związku jeden atom wodoru; czyli inaczej można przyjąć, że grupa HO zastępuje miejsce wodoru, co daje możliwość przypuszczenia, że alkohole normalne są wynikiem podstawienia takiego o jakim mowa, to jest na krańcu łańcucha np:

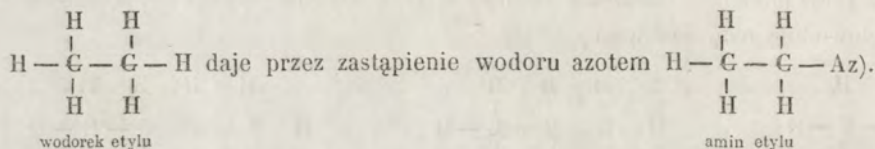


w którym (ΘH) znajduje się na krańcach łańcucha; to samo ma miejsce w glykolu, gdzie umieszczone są dwie grupy $(H\Theta)$ na krańcach łańcucha



glykol (dwuwodan etylenu)

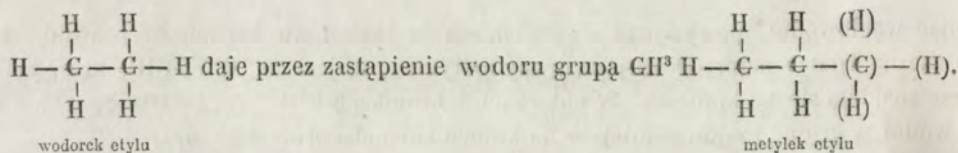
Jeden atom azotu może zastępować atom wodoru, ale wtedy musi on pociągnąć za sobą do związku pierwiastki lub grupy dwuatomowe lub czteroatomowe; wprowadzi on z sobą H^2 , jeżeli jest trójatomowy jak np. w amoniaku lub Θ^2 jeżeli odgrywa rolę pierwiastku pięcioatomowego jak np. w kwasie azotowym. Można przypuszczać, że w amoniakach złożonych $C^nH^{2n+3}Az$, azot zastępuje miejsce jednego atomu wodoru grupy metylowej i jest w zetknięciu oczywiście z ostatnim atomem węgla w łańcuchu i powtórę z dwoma atomami wodoru, które z sobą wprowadza np :



wodorek etylu

amin etylu

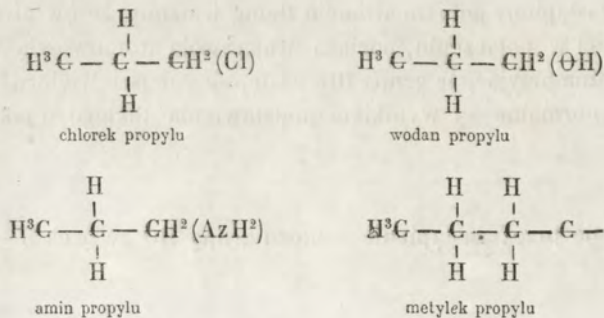
W końcu, jeżeli jeden atom wodoru w łańcuchu jest zastąpiony węglem, to ten ostatni pociąga z sobą do związku trzy atomy wodoru, czyli inaczej, że on wchodzi do związku w postaci grupy metylu CH^3 , dając podstawienie na końcu łańcucha, który się wydłuża, jak to okazuje wzór następujący :



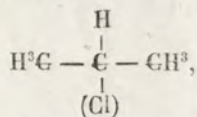
wodorek etylu

metylek etylu

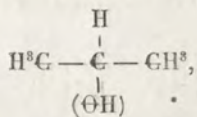
Badając powyższe zastąpienie wodoru w węglowodarach C^nH^{2n+2} chlorem, tlenohydrylem, grupą AzH^2 i CH^3 , widzieliśmy, bacząc uważnie na wzory, że owe podstawienia uskuteczniają się na samym krańcu łańcucha, z kąd wypadają związki zwane normalnemi. Lecz te same podstawienia mogą się również wykonywać nie na krańcu łańcucha ale w środku jego i wtedy powstaną związki metamerne względem siebie i względem związków normalnych. Weźmy za przykład węglowodór C^3H^8 i jego związki pochodne normalne



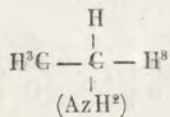
Związki metamerne, względem powyższych, otrzymane przez podstawienia danych ciał w środku łańcucha będą miały układ atomów następujący :



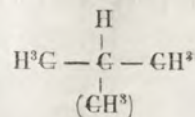
chlerek izopropylu



alkohol izopropylowy



amin izopropylu

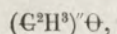


Po takim dowodzeniu różnego ugrupowania atomów w związkach, a przez to samo metemery, możemy wrócić do pierwszego naszego przykładu kwasów mlecznych; rozpatrując ich wzory z uwagą spostrzeżemy z łatwością, że w nich jedna z grup (H Θ) znajduje się w różnych miejscach łańcucha, dając przeto różne ugrupowanie atomów, czyli przyczynę metemeryi, objaśnioną na zasadach atomowości. W taki to sposób teoria atomowości, odsłaniając zetknięcie się atomów z sobą w danym związku, pozwala tłumaczyć zjawiska izomeryi, przyczyna których dotąd nie była należycie objaśnioną.

Nie wchodząc w dalsze szczegóły izomeryi przejdziemy teraz do różnych ciał złożonych i zobaczymy, że atomowość pozwoli nam porównywać związki mineralne i organiczne w sposób bardzo korzystny.

Porównanie powyższych związków oparte na atomowości zacięra zupełnie różnice dwóch chemii, dając jedną całość. Weźmy pod uwagę najprzód tlenki, wodany i sole mineralne i organiczne, następnie związki o rodnikach wielokrotnych, dalej chlorki, bromki i t. p. mineralne i organiczne, a w końcu azotki mineralne i organiczne.

Co się tyczy tlenków i wodoranów to wiemy, że związki tlenowe chemii organicznej porównywano z tlenkami i kwasami mineralnymi jak np. kwas octowy z siarczanym, eter z tlenkiem [potassu i t. p. tlenek etylenu,



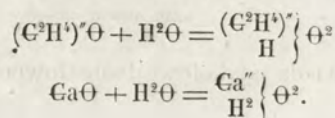
tlenek etylenu

mogący się łączyć w prost nie tylko z kwasem ale z wodą i amoniakiem, zupełnie na wzór tlenków metalicznych,, zawiera rodnik dwuatomowy i można go porównać z tlenkami utworzonymi przez metale dwuatomowe jak Ba'', str'' i t. p.

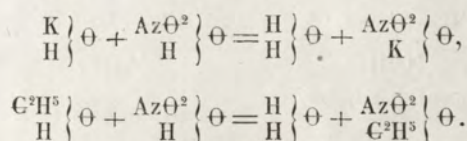
tlenki jednoat.	tlenki dwóat.	tlenki trójat.	tlenki czteroat.
$\left. \begin{array}{c} \text{Na} \\ \text{Na} \end{array} \right\} \Theta$	$\text{Zn}''\Theta$	$\left. \begin{array}{c} \text{Sb}''' \\ \text{Sb}''' \end{array} \right\} \Theta^3$	$\text{Sn}^4\Theta^2$
tlenek potassu	tlenek cynku	tlenek antymonu	kwas cynowy
$\left. \begin{array}{c} (\text{C}^3\text{H}^5) \\ (\text{C}^3\text{H}^5) \end{array} \right\} \Theta$	$(\text{C}^2\text{H}^3)''\Theta$	$\left. \begin{array}{c} (\text{C}^3\text{H}^5)''' \\ (\text{C}^3\text{H}^5)''' \end{array} \right\} \Theta^3$	
tlenek allylu	tlenek etylenu	tlenek glicerylu	
	i t. p.		

Powyżej skreślone wzory kilku połączeń mineralnych i organicznych wykazują nam jasno podobieństwo między nimi istniejące.

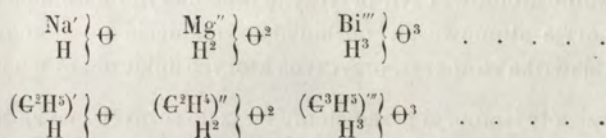
Tlenek etylenu łączy się wprost z wodą, dając glykol czyli wodoran tlenku etylenu. To połączenie przypomina nam działanie tlenku wapna na wodę



Alkohol od dawna był porównany z wodanem tlenku potassu, pomimo że nie można go było otrzymać wprost, utrwalając pierwiastki wody przy tlenku etylu; lecz porównanie to uzasadnione jest na podobieństwie działań chemicznych kwasów na wodan tlenku potassu i na alkohol

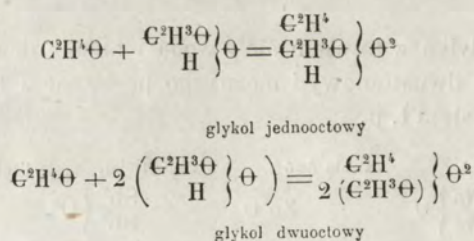


Takie same znajdziemy podobieństwo między wodanami mineralnymi i organicznymi zawierającymi rodniki wieloatomowe

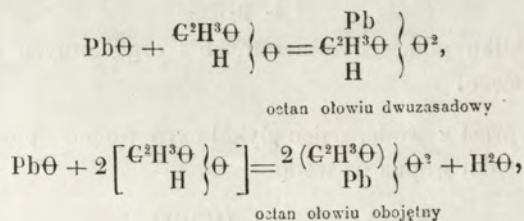


Etery odpowiadają solom mineralnym czego dowodzą równania będące powyżej niniejszych, nadto czego również dowodzi działanie chemiczne wodanu tlenku potassu na etery, które jest takie same, jak działanie tegoż wodanu na sole. W rzeczy samej działając tlenkiem potassu na etery złożone alkoholu, glikolu i gliceryny otrzymamy odpowiednie wodany, zupełnie tak samo, jak otrzymujemy wodany przez działanie tlenku potassu na sole, żelaza, miedzi i t. p.

Tego rodzaju podobieństwa są bardzo widoczne i przyjęte wogóle przez Chemików; lecz zatrzymajmy się jeszcze trochę nad porównaniem pewnych soli z eterami glikolu. Wiemy, że można otrzymać etery glikolu, łącząc wprost tlenek etylenu z kwasami, tak np. łącząc tlenek etylenu z kwasem octowym otrzymamy dwa etery.

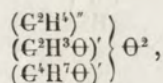


Tworzenie się tych eterów może być zupełnie porównane z tworzeniem się soli powstałych od działania kwasu octowego na tlenek ołowiu

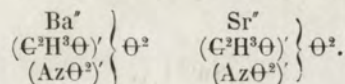


czyli że octan ołowiu obojętny odpowiada glikolowi dwuoctowemu, a dwuzasadowy glikolowi jednooctowemu.

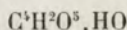
Lourenço i Simpson odkryli eter etylenu mieszany, który zawiera rodniki dwóch różnych kwasów; każdy z tych rodników zastępuje miejsce atomu wodoru w wodanie etylenu czyli glikolu. Tym eterem jest octo-maślan etylenu



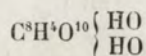
który może być porównany do octo-azotanów baryty i stroncyjanny



Istnienie powyższych soli baru i strontu potwierdziło dwuatomowość Ba i Sr tak samo zupełnie jak istnienie soli Seignette'a $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^{10}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{KO} \\ \text{NaO} \end{array} \right.$ potwierdziło dwuzasadowość kwasu winnego. Wiemy bowiem, że przedstawiano kwas winny wzorem



i uważano go za jednozasadowy. Liebig pierwszy podwoił ten wzór, co dało



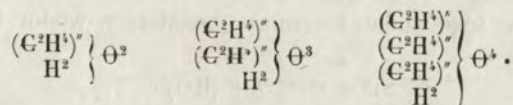
i uważał kwas winny jako posiadający dwa równoważniki wody zasadowej, z których jeden tylko zastąpiony jest tlenkiem potasu w winianie potażu kwaśnym, zaś w soli Seignette'a jeden zastąpiony jest przez KO a drugi przez NaO. Dwa powyższe winiany naprowadziły Liebig'a na myśl podwojenia wagi cząsteczkowej i wzoru kwasu winnego; w podobny sposób istnienie powyższych soli baru i strontu doprowadzają do podwojenia wagi atomowej metali Ba i Sr.

Przejdźmy teraz do związków posiadających w swym składzie rodniki wielokrotne :

Mówiliśmy poprzednio, że pierwiastki i rodniki wieloatomowe posiadają własność spajania się między sobą, nagromadzając się w jednym i tymże samym związku; ta to ich własność daje nam możność porównywania między sobą, co do budowy, grupy rozlicznych ciał. Wzorem owego nagromadzenia się atomów były atomy tlenu w kwasie nadchloranym; w taki sam sposób widzimy nagromadzenie się atomów tlenu w $\text{ClH}\Theta$, ClHO^2 , ClHO^3 i t. p.

W chemii organicznej istnieją również podobne związki jak np. C^2H^4 , $\text{C}^2\text{H}^4\Theta$, $\text{C}^2\text{H}^4\Theta^2$ i t. p.

Rodniki etylenu posiadają własność nagromadzania się w alkoholach wieloetylenowych, dając przeto związki należące do typów coraz więcej złożonych np :



alkohol etylenowy

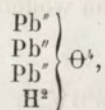
alkoh. dwuetylenowy

alkoh. trójetylenowy

W chemii mineralnej znajdujemy wodany zupełnie podobne do alkoholów wieloetylenowych.

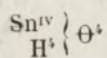
Rozbiory wykazały, że jeden z tlenków ołowiu posiada wzór 3PbO , HO co daje podług obecnego

zapatrywania się

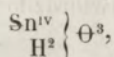


gdzie atomy ołowiu i tlenu, ciał dwuatomowych, tworzą łańcuch, na końcach którego utrwalone są atomy wodoru, nadto można przypuszczać, że w tym związku atomy tlenu przedzielają atomy ołowiu w ten sam sposób jak są poprzedzielane grupy etylenu w alkoholach wieloetylenowych:

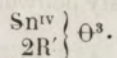
Wodan tlenu cyny



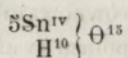
tracąc H^2O zamienia się na inny wodan



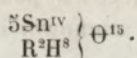
który jest kwasem cynnym rozbieranym przez Fremy'ego i skład ogólny soli tego kwasu będzie wyrażony wzorem



Podług Fremy'ego kwas metacynny zawiera w swym składzie 5 atomów cyny



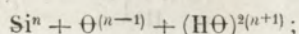
i sole jego będą wyrażone wzorem



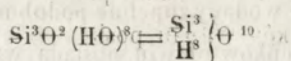
Krzem jest również czteroatomowy jak cyna i posiada tak samo jak ona własność nagromadzania się w związkach zwanych wielokrzemowemi, które tworzą znaczną liczbę krzemianów bardzo złożonej budowy.

W tych to krzemianach prawdopodobnie atomy krzemu nagromadzone jak np. w magnezycie talku, labradorycie, diopsydzie i t. p. są spojone za pośrednictwem tlenu.

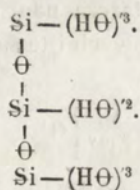
Dla spojenia n atomów krzemu potrzebne jest $n - 1$ atomów tlenu, które to odejmują n atomom krzemu $2(n - 1)$ jednostek powinowactwa; jeżeli teraz odejmiemy te $2(n - 1)$ od summy powinowactw zawartych w n atomach krzemu, to jest od $4n$ to różnica $2(n + 1)$ wyrażać będzie liczbę wolnych jednostek powinowactwa, znajdujących się w łańcuchu n atomów krzemu spojonych przez $n - 1$ atomów tlenu. Podług tego wodan krzemu najbogatszy w wodór będzie



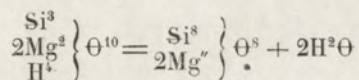
biorąc $n = 3$, wodan trójkrzemu (odpowiadający magnezytowi) najbogatszy w wodór będzie



i wzór następny wykaże nam zależność atomów między sobą w podobnym wodanie, gdzie właśnie Θ łączy atomy krzemu.

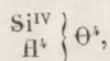


Rozpatrując teraz wzór magnezytu

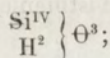


możemy tak samo dojść do podobnejże zależności atomów jak w poprzednim wodaniu; w taki sam sposób można rozłożyć wzory talku i t. p.

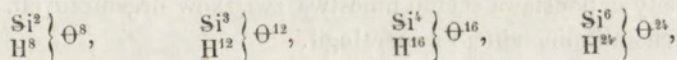
Związki wielokrzemowe można wyprowadzić w następujący sposób. Wiemy, że kwas krzemowy bezwodny jest $\text{Si}\Theta^2$, jego zaś wodan



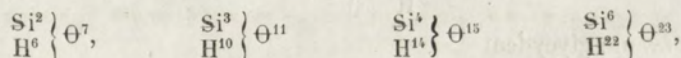
ten to tracąc wodę ($\text{H}^2\Theta$) daje



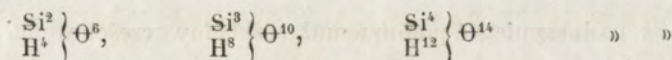
nadto przyjmuje się, że kilka cząsteczek wodanu krzemu spaja się z sobą i daje związki



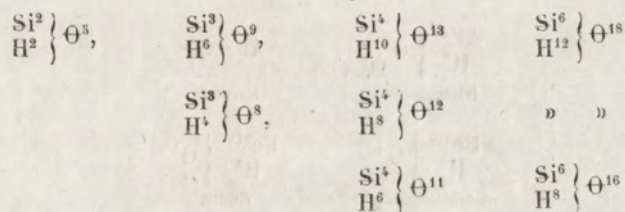
te zaś tracąc $\text{H}^2\Theta$ dają szereg związków



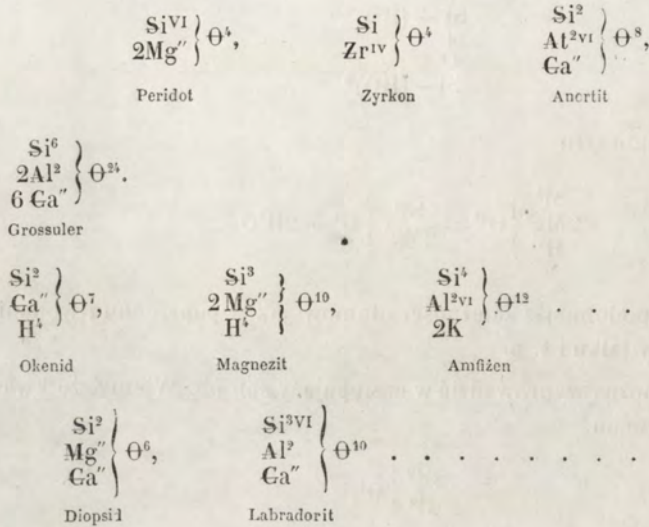
odejmując zaś od tych ostatnich jeszcze $\text{H}^2\Theta$ otrzymamy



dając tą samą drogą dojdziemy do związków



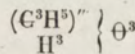
W taki to sposób dochodzi się do szeregów kwasów wielokrzemowych (które w rzeczywistości nie istnieją) a których wodór może być zastąpiony w części lub całości różnorodnymi metalami, dając rozliczne wielokrzemiany. Mineralogija dostarcza nam ciał z natury, których wzory są zupełnie podobne do powyższych kwasów wielokrzemowych i te są np :



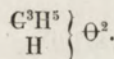
Teoryja atomowości może więc przewidywać istnienie wielu krzemianów, ich budowę i skład, które to powiększej części są bardzo złożone.

Porównywając powyższe krzemiany naturalne z wodanami krzemu poprzednio wskazanymi widzimy, w jaki to sposób powstają wielokrzemiany, i te powstawanie uzasadnione jest, raz na nagromadzeniu się rodników wieloatomowych a powtórnie na stracie wody wodanów zawierających rodniki wieloatomowe. Te dwie zasady są podstawą składu mnóstwa związków organicznych, i mają one również liczne zastosowania w chemii mineralnej i mineralogii.

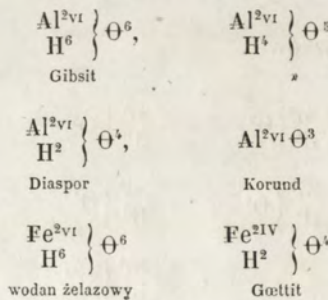
Gliceryna



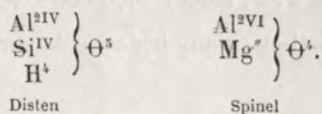
tracąc wodę daje ciało zwane glicydem



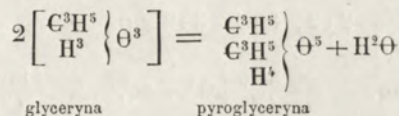
Wodany żelaza, glinu i t. p. mogą ulegać podobnemuż rozkładowi częściowemu.



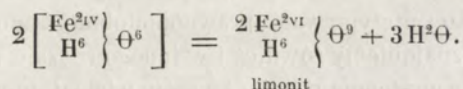
W naturze znamy ciała jak Disten i Spinel, które są solami zupełnie odpowiadającymi powyższym wodańom, jak to widzimy we wzorach



Cząsteczki gliceryny spajają się z sobą i wydzielając wodę mogą dawać związki wieloglicerynowe jak np.

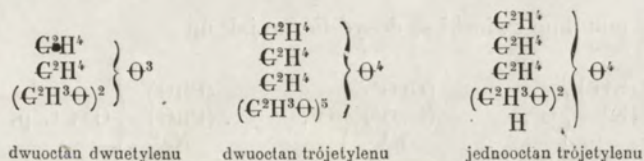


Pyrogliceryna tworzy wodań zasadowy tak samo zupełnie jak limonit, który jest również wodańem zasadowym

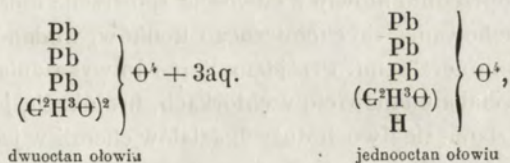


W tych wodańach wodór zasadowy może być zastąpiony rodnikami kwaśnymi i wtedy otrzyma się sole zasadowe odpowiednie eterom wieloetylenowym i wieloglicerynowym.

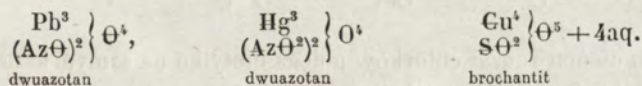
Weźmy skład powyższych eterów



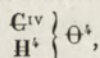
i porównajmy go np. ze składem octańow zasadowych ołowiu



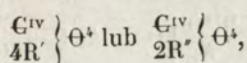
to znajdziemy zupełne podobieństwo w tych dwóch rodzajach związków; to samo ma miejsce i z innymi związkami zasadowymi chemii mineralnej, jak tego dowodzą azotany, siarczany i węglany niżej wskazane.



Wodań węgla powinien mieć skład



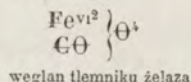
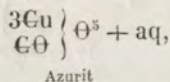
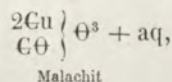
węglany zaś obojętne zwane przez Odling'a orthowęglanami powinny mieć skład



lecz wiadomo, że największa liczba węglanów dobrze zbadanych należy do typu $\left. \begin{matrix} \text{C}^{\text{iv}} \\ 2\text{R}^{\text{v}} \end{matrix} \right\} \Theta^3$, gdzie stosunek tlenu kwasu do tlenu zasady jest jak 2 : 1; należy więc takie węglany uważać za obojętne i wyrażać wzorem $\left(\frac{\text{C}\Theta}{2\text{R}} \right)^{\text{v}} \Theta^2$. W takim razie orthowęglany będą węglanami zasadowymi $\left(\frac{2\text{R}^{\text{v}}}{\text{C}\Theta} \right)^{\text{v}} \Theta^3$, wprowadzonymi z typu $\frac{2\text{R}^{\text{v}}}{\text{H}^2} \Theta^3$

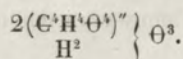
Tak więc możemy przyjąć istnienie węglanów zasadowych, należących do kilku typów i w których to stosunki tlenu tlenku do tlenu kwasu są jak :

2 : 2, 3 : 4, 3 : 2 np.

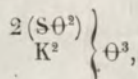


W wyżej wyliczanych związkach mineralnych napotykaliliśmy rodniki wieloatomowe nagromadzone w jednym i tym samym związku i utrzymywane prawdopodobnie za pomocą atomów tlenu. To samo nagromadzenie się rodników znajdujemy również i w innego rodzaju związkach mineralnych i organicznych, to jest w takich gdzie występują rodniki kwasów wieloatomowych.

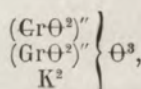
H. Shiff odkrył kwas dwuwodny



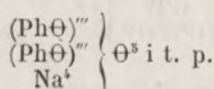
W chemii mineralnej podobne związki są dosyć liczne jak np.



dwusiarczan potażu



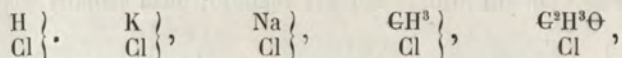
dwuchromian potażu



pyrofosforan sody

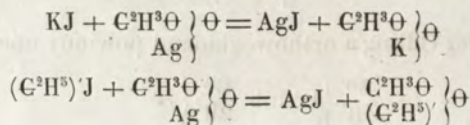
W tem wszystkim cośmy poprzednio mówili z łatwością spostrzedz można podobieństwo budowy jak niemniej podobieństwo zachowania się chemicznego tlenków, wodorów i eterów organicznych z tlenkami, wodorami i solami mineralnymi. Przejdźmy teraz do wykazania tegoż samego podobieństwa w innych jeszcze grupach ciał a mianowicie w chlorkach, bromkach, jodkach a w końcu w azotkach, ażeby przeto uzupełnić zlanie się dwóch dużych działów chemii w jedną całość.

Wracając do teorii typów, wiemy już, że chlorki mineralne i organiczne należą do jednego i tego samego typu kwasu solnego.



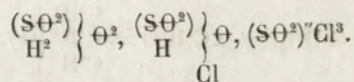
nadto, że porównanie tych dwóch rodzaj chlorków polega nie tylko na samym kształcie wzorów typowych ale również i na podobieństwie ich działań chemicznych.

Podobnie bromki i jodki rodników alkoholowych mogą być porównane z bromkami i jodkami mineralnymi

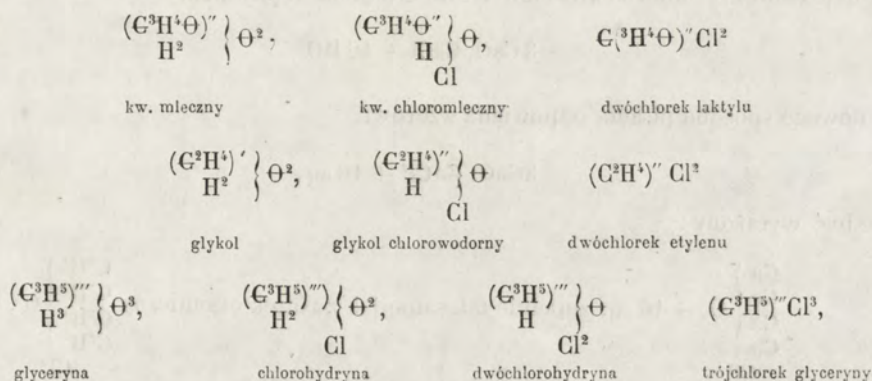


Zbytecznym byłoby dalsze dowodzenie podobieństwa tego rodzaju ciał pomiędzy sobą, gdyż ono jest wiadomem i w ogóle przyjęte, przejdźmy więc do rzeczy ważniejszych.

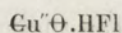
Wiadomo, że między kwasem siarczanym i dwóchlorkiem siarczyny znajduje się ciało pośrednie otrzymane przez Williamsona zwane kwasem chlorosiarczanym.



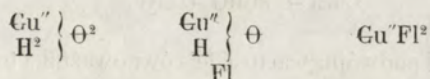
W chemii organicznej znane są tego rodzaju związki pośrednie między dwóchlorkiem i kwasem tak w seryjach alkoholi jednoatomowych jak też i wieloatomowych np.



Tleno-fluorek miedzi

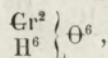


jest pośrednim między wodanem miedzi i dwufloorkiem miedzi

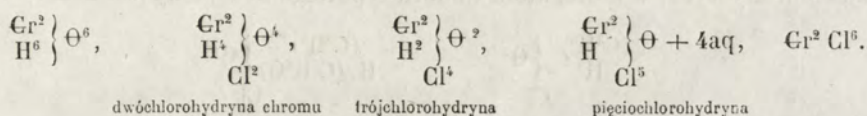


zupełnie tak samo jak $\left(\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^4 \\ \text{H} \\ \text{Cl} \end{array} \right) \Theta$ jest pośrednim między glykolem i dwóchlorkiem etylenu.

W chemii mineralnej istnieją związki chromu i żelaza odpowiednie chlorohydrynom; Schiff zwrócił uwagę, że wodan tlenochlorku chromu otrzymany przez Moberg'a, z wodanu nadechlorku chromu poddanemu działaniu ciepła, wyprowadzić się daje z wodanu

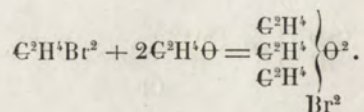


zastępując w nim grupy $\text{H}\Theta$ odpowiednią liczbą atomów chloru

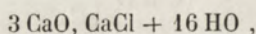


Wiadomo również, że woda tlenku żelaza rozpuszcza się z łatwością w roztworze chlorku żelaza a ztąd powstałe tlenochlorki są zapewne chlorohydrydami.

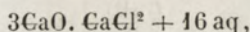
Wurtz, ogrzewając przez długi przeciąg czasu bromek etylenu z tlenkiem etylenu, otrzymał ciecz, posiadającą zupełnie skład tlenobromku etylenu



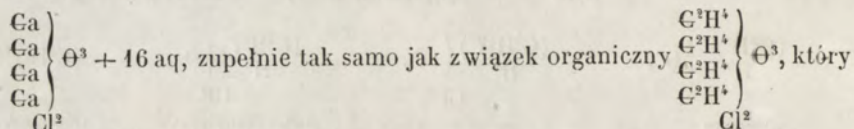
Tlenochlorki mineralne posiadają budowę zupełnie podobną do budowy poprzedniego ciała tak np. woda wapna rozpuszcza się w roztworze chlorku wapna a ztąd powstała ciecz alkaliczna należycie zgęszczona daje ciało krystaliczne któremu H. Rose daje następujący wzór



co podług nowego sposobu pisania odpowiada wzorowi

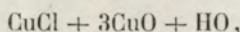


który może być wyrażony:

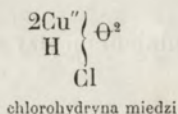


jest dwóchlorohydryną alkoholu czteroetylonowego.

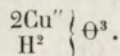
W naturze znamy także ciała zupełnie odpowiadające chlorohydrynom tak np. minerał atakamit, który jest wodaniem tlenochlorku miedzi i posiada wzór równoważnikowy:



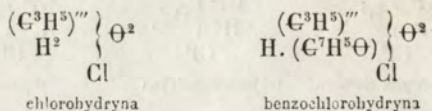
Iecz biorąc za wagę atomową miedzi podwójną wartość jej równoważnika to wzór powyższy zamieni się na



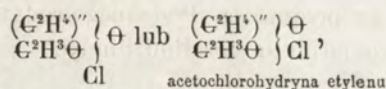
i ciało to należy uważać jako wyprowadzające się z wodanu



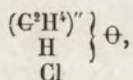
We wszystkich chlorohydrynach, zawierających jeden lub kilka atomów wodoru typowego, wodór ten może być zastąpiony rodnikami kwaśnymi np: benzochlorohydryna (Berthelot) może być przedstawiana jako chlorohydryna, w której atom wodoru typowego zastąpiony jest benzylem



W podobnyż sposób związek, którego wzór jest



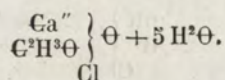
otrzymany przez Maxwell'a Simpson'a, uważany jest jako



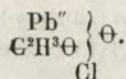
w którym H zostało zastąpione rodnikiem acetylem.

Pomiędzy związkami mineralnymi mamy pewną liczbę takich, które są zupełnie podobne do poprzednich połączeń organicznych.

Związek $\text{CaCl} + \text{C}^4\text{H}^3\text{CaO}^+ + 10\text{HO}$, który otrzymuje się przez krystalizację cieczy, powstałej ze zmieszania równoważnych ilości octanu wapna i chlorku wapna, jest acetochlorohydryną wapna



Pewne związki ołowiu, które Carius zbadał pod względem ich składu przedstawiają takąż samą budowę jak poprzednie. Związki te otrzymują się wprost przez działanie chlorku, bromku lub jodku ołowiu na octan ołowiu zakwaszony kwasem octowym. Acetochlorohydryna ołowiu będzie więc

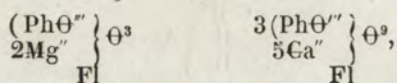


Podobneż wzory posiadać będą: acetobromohydryna i acetojodohydryna.

W naturze znajdujemy również pewną liczbę minerałów, posiadających budowę podobną do powyższych związków, tak np: wagnerit i apatit, które zwykle przedstawiano jako związki podwójne fosforanów i fluorków *lub chlorków*:



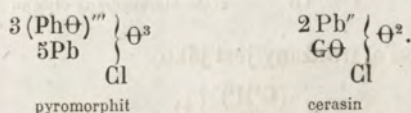
przyjmując zaś wagi atomowe wapnia i magnu dwa razy większe od równoważników, otrzymamy dla powyższych ciał wzory typowe następujące:



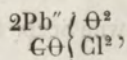
które są fosfluorohydrynami.

Fluor jako jednoatomowy jest niezbędny w powyższych związkach co wykazać można wprost na mocy atomowości: kwas fosforany $\left. \begin{array}{c} (\text{PhO})'' \\ \text{H}^3 \end{array} \right\} \Theta^3$ potrzebuje dla nasycenia więcej jak jedną cząsteczkę magnu gdyż $\text{Mg}'' =$ tylko H^2 ; jeżelibyśmy wzięli $2\text{Mg}''$ to ono jest $=\text{H}^4$ a powyższy kwas zawiera tylko H^3 . Wagnerit posiada dwa Mg'' , byłyby więc przesycony, jeżeliby czwarta jednostka połączenia grupy $2\text{Mg}''$ nie była nasyconą fluorem, ciałem jednoatomowym; podobneż rozumowanie da się zastosować

i do apatitu pod względem ważności fluoru. Tak więc fluor jak również i chlor odgrywają tu ważną rolę i zupełnie inną jak dualizm im przeznacza. Podobnego rodzaju zapatrywanie się można zastosować i do innych ciał jak np: pyromorphitu, cerasinu i innych



Cerasin może być wyprowadzony z przypuszczalnego wodoru $\left. \begin{array}{l} 2\text{Pb} \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta^2$, można mu też również nadać wzór



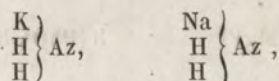
który może być zastosowany dla wszystkich chlorohydrin tak organicznych jak i mineralnych; lecz trzeba dodać, że chlorohydriny wyrażone wzorami,



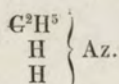
przedstawiają daleko wyraźniej swój stosunek do odpowiednich wodorów a niżeli wzorami jak poprzednie $\left. \begin{array}{l} 2\text{Pb} \\ \Theta\Theta \end{array} \right\} \Theta^2 \\ \text{Cl}^2$

Pozostaje nam w końcu powiedzieć kilka słów o podobieństwie azotków mineralnych i organicznych. Od chwili, kiedy odkrycie amoniaków złożonych wpłynęło na utrwalenie zależności między zasadami organicznymi a amoniakiem i posłużyło za zasadę do utworzenia typu amoniaku, starano się więc włączyć do tegoż to typu azotki metaliczne.

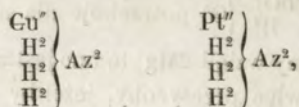
Związki, których wodór amoniaku został zastąpiony w części lub całości przez metale, nazwano aminami metalicznymi. Ponieważ zaś atomy różnych metali posiadają różne wartości podstawienia, nie mogą więc one w jednakowy sposób zastępować wodór w amoniaku np: potass, sól, srebro i t. p. mogą zastępować jeden atom wodoru w amoniaku, dając jednoaminy.



które są zupełnie podobne do aminu etylowego

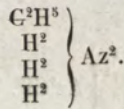


Metale zaś dwuatomowe jak: miedź, platyna, kobalt i t. p. mogą zastępować 2 atomy wodoru w amoniaku, są one porównane z etylenem i dają aminy metaliczne odpowiednie zasadom etylenowym np;

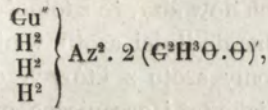


Tu widzimy, że Cu i Pt zastępują dwa atomy wodoru w dwóch cząsteczkach amoniaku tak samo

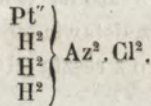
zupełnie jak etylen



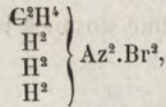
Oktan miedzi amoniakalny będzie miał wzór



chlerek platyny amoniakalny będzie

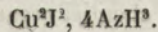


Ostatni ten chlorek tworzy się przez utrwalenie 2^{óch} cząsteczek amoniaku przy jednej cząsteczce chlorku Pt'' Cl², tak samo zupełnie jak bromek

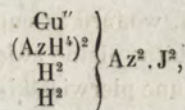


powstający przez utrwalenie dwóch cząsteczek amoniaku przy cząsteczce bromku (C²H⁴)''Br².

Związki amoniakalno-metaliczne tworzą się przez utrwalanie pierwiastków amoniaku przy chlorkach, bromkach i t. p. lub przy solach metalicznych, lecz w wielu bardzo wypadkach nadmiar amoniaku zostaje również utrwalonym tak np. przez działanie amoniaku na (Cu²)''J² otrzymamy związek, któremu Rammelsberg daje wzór

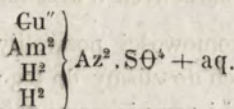


W tym to związku nie dwie cząsteczki amoniaku (Az²H³), jak to miało miejsce przy chlorku platyny, utrwalają się przy Cu²J² lecz takowych cztery (4AzH³). Związek więc powyższy można przedstawić wzorem

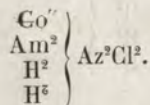


gdzie dwa atomy wodoru zastąpione zostały przez rodnik 2AzH³ = Am². Podobnie rozumowanie zastosować można do innych związków z amoniakalnych miedzi, platyny i kobaltu.

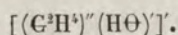
Siarczan miedzi amoniakalny podług rozbiórki Berzelius'a ma wzór CuO³, SO³, 2AzH, HO, można go wyrazić, podług poprzedniego, wzorem



Podobnie chlorok kobaltu amoniakalny rozbitany przez Rose'go tworzy związek

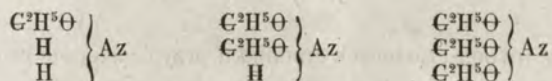


Powyższe przykłady jak i wiele innych dowodzą, że zdolność nasycania zasad amoniakalno-metalicznych nie jest zawsze proporcjonalna do ilości azotu w nich zawartego; w powyższym związku kobaltu naprzykład znajdujemy 4⁷ atomy azotu z których dwa są w Am², chloru zaś tylko dwa atomy. Grupy tlenowe tak mineralne jako też i organiczne mogą zastępować wodór w amoniaku i tworzyć aminy złożone. Wurtz wykazał istnienie zasad tlenoetylenowych (oxyéthyléniques), które można uważać jako amoniak, w którym 1, 2 lub 3 atomy wodoru są zastąpione 1^a, 2^a lub 3 grupami tlenoetylenowymi (C²H⁵Θ). Grupa C²H⁵Θ przedstawia się jako rodnik jednoatomowy i można ją uważać jako złożoną z grupy etylenu połączonego z resztą (HΘ)



Atomowość grupy etylenu zmniejszyła się o jedność z powodu dodania do niej grupy jednoatomowej (HΘ).

Następne wzory aminów wykazują dokładnie stosunek jaki zachodzi między zasadami tlenoetylenowymi a amoniakiem



Również istnieją zasady tlenokobaltowe, tlenortęciowe i tlenoplatynowe podobne do poprzednich organicznych.

To wszystko cośmy powiedzieli o atomowości pozwala nam utrwalić związek pomiędzy chemią mineralną i organiczną. Trzeba przyznać, że chemia organiczna jest chemią rodników złożonych, lecz dzisiaj wiemy, że owe rodniki nie są wyłączną tylko własnością związków organicznych i że co się tyczy możliwości połączeń, to one zachowują się jak pierwiastki; ztąd więc wypada, że możemy porównywać, pod względem atomowości, rodniki chemii organicznej nie tylko z rodnikami złożonymi związków mineralnych ale nawet wprost z pierwiastkami (rodnikami pojedynczymi) chemii mineralnej.

Znaczne nagromadzenie się atomów węgla, wodoru i tlenu w związkach organicznych, tworzących zwykle cząsteczki bardzo złożone, nadaje wybitne piętno związkom węgla, lecz jak wiemy, nie tylko to związki węgla posiadają taką własność; inne pierwiastki wieloatomowe mogą się także nagromadzać, tworząc cząsteczki bardzo złożone. Związki np. krzemu mogą być porównane w tym względzie ze związkami węgla. Jeżeliby istniały krzemowodorowody odpowiedne węglowodorom, to pochodne tych krzemowodorów byłyby bardzo liczne; krzemiany naturalne, jakieśmy poprzednio to widzieli, przedstawiają w ogóle budowę cząsteczkową bardzo złożoną i mogą być porównane do związków organicznych węgla. Ta bardzo złożona budowa krzemianów ma swoją zasadę bytu tylko w naturze wieloatomowej krzemu i kilku metali z nim połączonych w krzemianach.

Widzieliśmy poprzednio, że zasady atomowości pozwoliły nam grupować ciała proste w pewne rodziny, przechodząc zaś do ciał złożonych doszliśmy do tego, że też atomowość pozwala nam robić między pewnymi związkami mineralnymi i organicznymi najrozmaitsze porównania bardzo ciekawej

natury; nadto dostarcza ona ogólnych sposobów klasyfikacji ciał złożonych, i objaśnia zjawisko izomeryi, które dotąd nie było wytłumaczonym.

Teoryja atomowości wykazuje nam zależność atomów w cząsteczce danej i objaśnia rozpadanie się cząsteczek, czego teoryja typów nie czyni, więc teoryja atomowości jest uzupełnieniem teoryi typów. Widzieliśmy na samym początku różne częściowe teoryje chemiczne rozwijające się i upadające lecz jednocześnie dające sobie zobopólne objaśnienia, by następnie uleść pewnej teoryi ogólnej.

Materyja złożona jest z atomów, które obdarzone są raz pewną siłą, a powtórę pewną własnością wydatkowania tej siły i one obie objaśniają wszystkie działania chemiczne; pierwsza mierzy ich natężenie a druga kieruje ich sposób tworzenia się, pierwsza jest powinowactwem a druga atomowością i obie tworzą właśnie dwa objawy ogólnej tej siły chemicznej, która ma swoją siedzibę w łonie atomów.

Hypoteza atomiczna tworzy dzisiaj zasadę ogólną dla wszystkich teoryi chemicznych i jest podstawą stałą naszej wiedzy chemicznej; ona to nadaje prawom, tyjącym się łączenia ciał, uderzającą prostotę, pozwala zgłębiać wewnętrzną budowę ciał, ich własności i dostarczy z czasem bardzo wiele danych dla mechaniki cząsteczkowej.

Niektóre zjawiska fizyczne, jak ciepło i światło dają się w obecnym stanie nauki sprowadzić do ruchu, z kąd mamy teoryje mechaniczne ciepła i światła. Zjawiska chemiczne z czasem może także będą podciągnięte pod prawa ruchu, co by nam dało teoryję mechaniczną powinowactwa. Pierwsze usiłowania w tym względzie były robione przez DOKTORA CZYRNIAŃSKIEGO profesora Wszechnicy Jagiellońskiej, który ogłosił pracę swoją w roku 1862, pod nazwą: « *Teoryja tworzenia się połączeń chemicznych na podstawie ruchu wirowego atomów* », gdzie czytamy następujący ustęp: « W końcu udaje się do was młodzi chemicy polscy! Uzupełniajcie i udoskonalajcie rozwiniętą w tej rozprawie nową tę teoryję o ruchach atomów, aby, jeżeli teoryja ta ma w sobie żywotność, jak mniemam, pozostał w narodzie zaszczyt, iż duch polski ją wydał i rozwinął ».

W tym celu należy przede wszystkim zwrócić uwagę na to, że w chemii, podobnie jak w fizyce, nie chodzi o to, aby znaleźć jak najwięcej faktów, ale o to, aby znaleźć jak najwięcej prawdy. W tym celu należy przede wszystkim zwrócić uwagę na to, że w chemii, podobnie jak w fizyce, nie chodzi o to, aby znaleźć jak najwięcej faktów, ale o to, aby znaleźć jak najwięcej prawdy. W tym celu należy przede wszystkim zwrócić uwagę na to, że w chemii, podobnie jak w fizyce, nie chodzi o to, aby znaleźć jak najwięcej faktów, ale o to, aby znaleźć jak najwięcej prawdy.