

# WARTOŚĆ CHEMICZNA I JEJ ZMIENNOŚĆ

PRZEZ

EDWARDA I WŁADYSŁAWA NATANSONÓW

(Przedstawiono na posiedzeniu Towarzystwa Nauk Ścisłych w Paryżu, dnia 11 sierpnia 1880 roku.)

Od drugiej połowy XIX<sup>go</sup> wieku daje się spostrześć w teoretycznej chemii nowy kierunek, spowodowany prawie wyłącznie przez teorię wartości chemicznej atomów (1). Teoria ta, która wywarła tak wielki wpływ na postęp wiedzy chemicznej, wywołała namiętne spory: spotykamy ją w każdym elementarnym podręczniku chemii, a jednak liczy zarówno gorących obrońców, jak i zaciętych przeciwników.

Wyłożyć jej stan obecny, usprawiedliwić jej uznawanie, odeprzeć stawiane jej zarzuty wykazać zmiany, którym, jak sądzimy, uleż powinna, wreszcie zastosować ją do klasyfikacji związków nieorganicznych i do zbadania ich cząsteczkowej budowy, — oto cel niniejszej pracy.

## I

Wiadomo, że chemiczne łączenie się ciał jest to układanie się atomów ciał prostych w grupy, znajdujące się w chemicznej równowadze; grupy te nazywamy cząsteczkami. Jakkolwiek cząsteczki te są tak drobne, że się ich w calu sześciennym powietrza około  $3 \times 10^{20} = 300\,000\,000\,000\,000\,000\,000$  (2) mieści, to jednak zbadanie ich wewnętrznej budowy, t. j. warunków połączenia, w jakich się w nich atomy znajdują, jest zadaniem chemii teoretycznej, a w szczególności teorii chemicznej wartości atomów, które, można twierdzić, chlubnie ona rozwiązuje.

(1) Francuzką « *atomicité* » lub « *valence* », niemiecką « *Werthigkeit* », angielską « *atomicity* », nazwano u nas « *atomowością* » (RADZISZEWSKI, CZYRNAŃSKI) albo też « *wartościowością* ». Ponieważ jednak pierwszy wyraz nastrocza pojęcie o wartości atomów dalekie od rzeczywistego (np. atom dwuatomowy); drugi zaś jest utworzony niezgodnie z duchem języka, więc przyjęliśmy wyraz: wartość (chemiczna atomów). Z tych samych powodów LOTHAR MAYER powstaje przeciwko barbarzyńskiemu, jak powiada, terminowi *Werthigkeit* i zastępuje go przez *Werth*. (*Die modernen Theorien der Chemie* 1872, str. 240, przypisek.

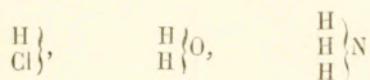
(2) Patrz P. G. TAIT, *Lectures on some recent advances in physical Science*. Tłomacz. niemieckie 1877, str. 263.

Jeśli atom chloru łączy się tylko z jednym atomem wodoru, jeśli jeden atom tlenu może zarówno dwa atomy wodoru jak dwa atomy chloru przyłączyć i w równowadze utrzymać, to widocznie liczba atomów, które się ze sobą w cząsteczkę łączą, zależy od własności każdego atomu. Tę własność atomu, że się łączy tylko z określoną liczbą atomów innych ciał prostych, liczbą, której zmienność podlega niezmiennym prawom, nazywamy jego chemiczną wartością. Tak więc wartość atomów jest to pojęcie, oparte na prawie stosunków stałych (RICHTER) i wielokrotnych (DALTON) pomiędzy atomami. W takiej formie, teoria, o którą chodzi, jest przypuszczeniem koniecznym. W samej rzeczy, jeżeli jeden atom chloru nazywamy jednowartym, gdyż łączy się stale tylko z jednym atomem wodoru, to w tem tylko się przypuszcza, że fakt łączenia się, jednego atomu chloru zawsze tylko z jednym atomem wodoru, zależy od własności samych atomów. To zaś przypuszczenie jest logicznym następstwem wyżej wzmiankowanych praw RICHTER'a i DALTON'a. Tak więc teoria wartości chemicznej jest koniecznym wynikiem teorii atomistycznej i praw połączeń chemicznych.

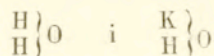
Można jednak zapytać, czy teoria wartości atomów w tak niezupełnej formie przyniesie pożytek badaniom chemicznym. To, co zostało wyłożone, jest prawie parafrazą faktu, nie stanowi, zdawałoby się mogło, kroku naprzód w poznaniu przyczyn, więc nie jest naukowym postępem. Tak nie jest; już w tej formie pojęcie o wartości atomów jest wielkiem uogólnieniem i wynika z niego postęp w rozmaitych gałęziach teoretycznej chemii, w tych nawet, które, zdawałoby się mogło, nie mają nic z wartością chemiczną wspólnego.

Co do istoty wartości chemicznej można robić mniej lub więcej prawdopodobne hipotezy, objaśniające głębiej fakt chemicznego łączenia się ze sobą stałej liczby atomów; ale hipotezy te nie miałyby żadnego wpływu na zastosowanie teorii wartości w rozmaitych gałęziach wiedzy chemicznej. Tak więc w teorii wartości atomów odróżniać należy dwa pojęcia, 1) prostą jej definicyę, uogólnienie faktów, sprowadzenie ich do własności atomu i 2) hipotezę, za pomocą której własność tę możnaby wyjaśnić. Obecnie zwracamy się wyłącznie do wartości chemicznej, jako teorii.

Pojęcie wartości atomów powstało ze zjawisk podstawienia. Gdy starano się za przykładem GERHARDT'a sprowadzić wszystkie połączenia do trzech typów :



gdy tym sposobem jasno wystąpiły analogie wielu związków np. pomiędzy



a więc i pomiędzy H i K i t. p., teoria typów doprowadzić musiała do teorii wartości. Świetnie potwierdzona ważnem odkryciem KERULÉ-go i COOPER-a (1) łączenia się atomów węgla ze sobą, teoria ta niebawem z chemii organicznej przeszła i do mineralnej. Tu (2), jak łatwo można było przewidzieć, znalazła ona wielostronne zastosowanie, a zarazem nasunęły się poważne trudności.

(1) COOPER, *Comptes Rendus*, tom XLVI, p. 1157, *Ann. Chem. Phar.* Bd. CX, str. 46; *Ann. de Chim. et de Phys.* tom LIII, p. 469.

(2) O historii teorii wartości, zob. KOPP *die Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit*, 1873 roku, str. 819-840.

Przewyciężenie tych trudności stanowi do terażniejszej chwili przedmiot naukowych dyskusyj, odnoszących się do rozbioru pojęć o rodnikach i zmienności wartości atomów.

Z chemii organicznej, gdzie pojęcie o rodnikach miało w sobie coś konwencyjonalnego, wykazując jednak tyle analogij, tyle nowych stosunków, przeniesiono je i do chemii mineralnej; ale teoria wartości atomów rzuciła na nie nowe światło, dowodząc, że rodniki są to grupy atomów, w których jądro (rdzeń), czyli atom najwięcej warty, nie jest zupełnie nasycony przez inne z nim związane, wskutek czego ma wolne przyciągania.

Zastosowanie teorii chemicznej wartości w chemii mineralnej natrafiło także na znaczne trudności; skutkiem czego powstały rozmaite zmiany teorii, a zacięci przeciwnicy wszelkiej dedukcyi, każdego teoretycznego uogólnienia, stawiają teorii wartości chemicznej z tegoż samego powodu niczem niezasadnione zarzuty. Wogóle zasada wartości atomów, jako teoria i jako hipoteza przedstawia rozmaite wątpliwości i daje powód do bardzo różnych ocen.

COOKE np. powiada <sup>(1)</sup>: «Teoria wartości zasługuje na to, aby ją uważać za najdzielniejszą pomoc » przy nowych badaniach, jaką kiedykolwiek nauka posiadała ». MAUMENÉ zaś nazywa ją <sup>(2)</sup> «urojeniem dzieciennem », lub fałszywą hipotezą, która może sprowadzić naukę z drogi rozumu ». Jeden z najznakomitszych zwolenników teorii wartości WURTZ powiada <sup>(3)</sup>: «Pojęcie wartości atomów wypływa z uogólnienia faktów i opiera się na pewnych podstawach. Samo zaś pozwala zbliżyć, objaśniać, przewidywać bardzo wielką liczbę zjawisk. Jest więc pożytecznem, bo jest źródłem postępu i zatrzymamy ją tak długo, aż będzie je można zastąpić przez pojęcie ogólniejsze, które pozwoli objąć większą liczbę faktów ». Inny zaś nie mniej zasłużony badacz BERTHELOT, odmiennego jest pod tym względem zdania <sup>(4)</sup>: «Jeżeli teoria wartości nie daje się potwierdzić, to pozostają z niej urojenia » udatne i subtelne, i nowe, konwencyjonalne sposoby wyrażania się ». W innem miejscu <sup>(5)</sup> BERTHELOT powiada: «należy koniecznie ogólne stosunki, które są teorią prawdziwą, oswobodzić » od tej scholastyki ciasnej i niepotrzebnej, która zdaje się oddzielać chemiczne teorie od wszelkich » innych nauk ». MENDELEJEW <sup>(6)</sup> mówi: «wyobrażenia o wartości atomu węgla i o łączeniu się atomów » jego pomiędzy sobą za pośrednictwem części przyciągań, jest hipotezą, której słuszności i ogólności » niepodobna uznać obecnie, gdyż istnieje cały szereg faktów przez nią nie wyjaśnionych a nawet » sprzeciwiających się przyjęciu tej hipotezy. Hipoteza ta szczególnie jest nieudatną, gdy się ją » przeniesie z połączeń węgla na związki innych pierwiastków, jak np. chlor, azot, siarka i t. p.» SPRING wyraża się <sup>(7)</sup> o teorii chemicznej wartości w sposób następujący: «Wartość prowadzi do » łatwego wytłomaczenia objawów chemicznej peryodyczności, które nauka w tak wielkiej liczbie » skonstatowała w ostatnich czasach.»

Zapytać więc można, jaki jest powód tych niepewności, jakie są podstawy tego przeciwieństwa zdań. Tak w historycznym rozwoju nauki, jak i w obecnej chwili, przyczyną sporów jest jedna tylko

(1) P. J. COOKE. *The new Chemistry*, London, 1874, Odczyt XIII.

(2) *Compt. Rend.* z dnia 17 Stycznia 1870 r.

(3) AD. WURTZ, *La théorie atomique*, 1879, p. 188.

(4) M. BERTHELOT, *La Synthèse chimique*. Ed. III, 1879, p. 164.

(5) M. BERTHELOT, *loco citato*, p. 171.

(6) D. MENDELEJEW, *Osnowy Chimii* (Zasady Chemii). Wyd. III, 1877, str. 495.

(7) SPRING, *Hypothèses sur la cristallisation*, p. 10.

kwestya, będąca zarazem najciemniejszą i najważniejszą; od niej bowiem zależy przyjęcie lub odrzucenie teoryi chemicznej wartości.

Ona też stanowi główny przedmiot niniejszej pracy. Kwestyą tą jest zmienność chemicznej wartości atomów.

## II

Zasada chemicznej wartości opiera się na pojęciu nasycania się przyciągań atomów w cząsteczce, polega zatem na prawie stosunków stałych. Zdawałoby się więc, że istnienie stosunków wielokrotnych wprost mu jest przeciwne. Jeżeli dwa ciała mogą się łączyć w kilku stosunkach, to atom posiada rozmaitą nasycalność i nie można mu wyznaczać jakiegokolwiek określonej chemicznej wartości. Tak nie jest, i jeżeli nauka nie posiada dotąd wypracowanego systematu wartości, zgodnego ze wszystkimi znanymi faktami, to, o ile się zdaje, dla tego tylko, że starano się zawsze naginać fakta do danej teoryi albo też poświęcano teoryę dla faktów, które pozornie tylko nie były z nią w zgodzie. Jak sądzimy, teorya wartości znajduje zastosowanie tak w chemii organicznej, jak i mineralnej: *wartość jest zmienną*, ale zmienność jej podlega ścisłym prawom, które, należycie pogodzone z formułami a nadewszystko z chemicznymi własnościami ciał, dają się wykryć we wszystkich, o ile wiemy, dostatecznie zbadanych związkach.

Jeżeli rozpatrujemy połączenia tak zwane podwójne (binäre), np.  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$  i t. p. to wartość atomów, wchodzących w skład ich cząsteczek nie podlega wątpliwości.

Przyjąwszy H za jednostkę, będziemy mieli :

$\text{H}_2\text{O}$  więc O warte tyleż co 2H,

więc O'' ,

$\text{CO}_2$  więc C warte tyleż co 2 O,

czyli względem H wartość jego wyraża się przez IV, więc C<sup>IV</sup>,

$\text{HCl}$  więc Cl',

$\text{HgCl}_2$  więc Hg'',

$\text{NH}_3$  więc N''' (<sup>1</sup>).

Ale gdy mamy połączenia trzech pierwiastków lub więcej, wtedy rozpoznawanie ich budowy, a zatem oznaczanie wartości pojedynczych atomów staje się bardziej dowolnem.

W Chemii organicznej stałą i ważną wskazówką jest zasada KEKULÉ'go (łączenie się atomów węgla ze sobą); w Chemii zaś mineralnej łatwo tak formułę połączenia przedstawić, żeby dany atom okazał się dowolnie : jedno, dwu, trój lub czterowartym, i żeby wszystkie atomy były nasycone. Co więcej,

(<sup>1</sup>) Pierwszy myśl tę wyraził KEKULÉ, w *Ann. Chim. Pharm.*, 1857, Bd. CIV, str. 129.

można zmieniać te diagramy bez zmiany wartości danego atomu. W związku np.  $\text{NO}_3\text{H}$  układ atomów może być przedstawiony sześcioma wzorami :



Słusznie też powiada<sup>(1)</sup> WURTZ : «Gdy chodzi o wyrażenie budowy cząsteczkowej pewnych połączeń » na podstawie danych co do wartości atomów, można wynaleźć kilka formuł równie zadawalających » i wpadamy w dowolność, zatrzymując się na jednej z nich, jeżeli nie opieramy się na dowodach » doświadczalnych ». Urojonemi byłyby więc wywody, gdyby z tak dowolnych układów wysnuwano prawa, gdyż wzory układu cząsteczkowego byłyby nakręcone do zgóry obmyślonych prawideł, i zadanie znalezienia cząsteczkowej budowy danego ciała przechodziłoby z dziedziny Chemii do Algebry. Należy więc szukać sprawdzenia tych diagramów w reakcyach ciał, w procesie ich otrzymywania i w analogiach z innymi znanymi ciałami. Tym sposobem można określać budowę cząsteczkową związków mineralnych, metodą prowadzącą do rezultatów, jeżeli nie zupełnie pewnych to nadzwyczaj prawdopodobnych, o tyle prawdziwych, o ile mogą nimi być chemiczne teorye.

Będziemy się więc starali wykazać, jaki związek ma stopniowanie wartości danego atomu z wielokrotnością stosunków w związkach chemicznych. Najprzód jednak należy wykazać słabe strony teoryj, odnoszących się do kwestyi zmiennej wartości; a mianowicie, niezmiennosc wartości według KEKULÉ'go, nieograniczona jej zmienność według WURTZA, stopniowa i prawdziwa jej zmienność według FRANKLANDA. Należy także rozpatrzyć zarzuty PP. MENDELEJEWA i BERTHELOTA.

## TEORYA POŁĄCZEŃ MOLEKULARNYCH

Wartość pojmwano początkowo jako własność atomu stałą i niezmienną, tak jak ciężar jego; ztąd dążenie do zatrzymania w nauce pojęcia wartości niezmiennej wobec faktów najzupełniej z niem niezgodnych.

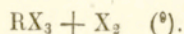
<sup>(1)</sup> AD. WURTZ, *Leçons de Philosophie Chimique*, (1864), p. 147.

Teorya KEKULÉ'go wyłącza istnienie stosunków wielokrotnych <sup>(1)</sup>; odnośne zaś fakta mają być wytłomaczone inaczej za pomocą kilku hipotez, które kolejno rozpatrzymy.

Pierwsze przypuszczenie KEKULÉ'go nosi nazwę hipotezy połączeń molekularnych. Azot, arsen, antymon, bizmut, fosfor tworzą dwa wybitne i liczne szeregi połączeń z jednowartemimi atomami i rodnikami :

Typ : $RX_3$	Typ : $RX_5$ <sup>(2)</sup>
$NH_3$	$NH_4Cl$
$As(C_2H_5)_3$	$N(C_2H_5)_4J$ <sup>(4)</sup>
$P(C_2H_5)_3$	$NH_3F$ <sup>(5)</sup>
$SbCl_2$	$NH_4CN$ <sup>(6)</sup>
$SbF_3$	$PBr_2Cl_3$
$SbBr_3$ <sup>(3)</sup>	$PSBr_3$
$PCl_3$	$As(CH_3)_4Cl$ <sup>(7)</sup>
$PH_3$	$Sb(C_2H_5)_4J$
i t. p.	$As(CH_3)_2Cl_3$
	i t. p.

KEKULÉ sądzi, że tylko połączenia typu  $RX_3$  są atomowemi połączeniami, gdyż są bardziej stałe ; wszystkie zaś połączenia typu  $RX_5$  <sup>(8)</sup> według tego uczonego są połączeniami dwóch cząsteczek :



Przypuszczeniu temu zrobić można wiele bardzo zarzutów. Rozważmy tylko następujące :

1° Z samej istoty teoryi połączeń molekularnych wynika, że tylko połączenia atomowe mogłyby istnieć w stanie gazowym, połączenia zaś molekularne, doprowadzone do tego stanu skupienia, ule-

<sup>(1)</sup> Porównaj: BERTHELOT, *La Synthèse Chimique* (1879), p. 160.

<sup>(2)</sup> Zob. co do tego przedmiotu : *Ann. Chem. Pharm.* 1858, Bd. CVII, str. 257. Także wyraz « Atomicité » w *Dictionnaire de Chimie* AD. WURTZ, T. I, p. 449 ; T. II, p. 1322.

<sup>(3)</sup> NICKLÈS, *Comptes Rendus*, T. XLVIII, p. 837.

<sup>(4)</sup> HOFMANN, *Ann. Chem. Pharm.* 1851, Bd. LXXXVIII, str. 259.

<sup>(5)</sup> ROSE, *Poggend. Ann.* Bd. CVIII, str. 19.

<sup>(6)</sup> LANGLOIS, *Ann. Chim. Phys.*, T. LXVIII, p. 111.

<sup>(7)</sup> *Ann. Chem. Pharm.* Bd. CVII, str. 257.

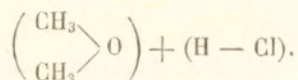
<sup>(8)</sup> KEKULÉ, hipotezę tę stosuje i do ciał typu  $RX_4$ , gdzie  $X^1$  a  $R = S, Se, Te$ , i t. p. Zob. LOTHAR MEYER, *Die Modernen Theorien der Chemie*, 1872, str. 276.

<sup>(9)</sup> Zob. A. NAUMANN, *Die Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen*, 1872 ; KEKULÉ, *Comptes Rendus*, tom LVIII (1864), p. 510.

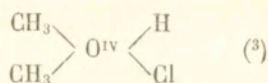
gałyby rozkładowi; jeżeli więc w samej rzeczy związek  $\text{NH}_4\text{Cl}$  jest połączeniem cząsteczkowym, jako gaz istniećby nie mógł. Para jego powinna stanowić mieszaninę pary  $\text{NH}_3$  i  $\text{HCl}$ .

Nader liczne i dokładne poszukiwania PP. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE, TROOST, MARIGNAC i innych wykazały, że pospolicie w takich razach następuje dysocjacja, ale że przy stosownem urządzeniu doświadczenia można otrzymać nierozłożoną parę chlorku ammonu i innych związków tak zwanych molekularnych. Tak np. para  $\text{PCl}_5$  istnieć może w parze  $\text{PCl}_3$  albo w chlorze; wtedy nie ulega rozkładowi. To samo stosuje się do soli amoniakalnych; wykazały to niewątpliwie badania WURTTA w 1873 roku.

Z innej strony FRIEDEL okazał <sup>(1)</sup>, że «przepuszczając przez aparat oziębiający mieszaninę tlenku » metylu i kwasu solnego, można otrzymać płyn, wrzący przy 1°, albo 3° C., którego formułą jest :



W dalszym jednak ciągu poszukiwań swoich w tym kierunku FRIEDEL się przekonał <sup>(2)</sup>, że «mogą » istnieć połączenia molekularne w stanie gazowym bez rozkładu i że ta okoliczność nie może wy- » różnić połączeń molekularnych od atomowych». Uwagi te doprowadziły wreszcie FRIEDELA do wniosku, że związek  $(\text{CH}_3)_2\text{OHCl}$  istnieje pod połączeniem atomowym, nie zaś molekularnem, jak to początkowo przypuszczał. Formułą więc jego jest

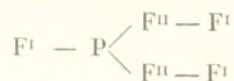


Istnieje również związek analogiczny, zawierający zamiast atomu tlenu, atom siarki. «Analogia ta » z siarką, która jest oczywiście czterowartą, powiada FRIEDEL, pozwala przypuszczać, że atom tlenu » gra tę samą rolę w związku  $\text{C}_2\text{H}_6\text{OHCl}$  i że stanowi łącznik między cząsteczkami  $\text{C}_2\text{H}_6$  a  $\text{HCl}$ ».

Wreszcie istnienie pięciofluorku fosforu, odkrytego przez P. THORPE <sup>(4)</sup> nie da się z doktryną KEKULÉ'go pogodzić. Ciało bowiem  $\text{PF}_5$  stanowi przy zwykłej temperaturze gaz i posiada normalną gęstość, odpowiadającą formule  $\text{PF}_5$ . Wobec takich wypadków wzór :



nie da się utrzymać. Że zaś wzór



nie wytrzymuje krytyki, dowodzić zdaje się, niema potrzeby.

A. NAUMANN stara się <sup>(5)</sup> dowieść, że istnienie w stanie gazowym molekularnych rzekomo połączeń nie sprzeciwia się teorii KEKULÉ'go, że więc rezultaty prac PP. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE, TROOST,

<sup>(1)</sup> *Comptes Rendus*, 1875, T. LXXXI, p. 152.

<sup>(2)</sup> FRIEDEL, *loco citato*, p. 236.

<sup>(3)</sup> Patrz ciąg dalszy niniejszej pracy.

<sup>(4)</sup> Porównaj *Liebig's Annalen, f. Chemie*, za 1876 rok.

<sup>(5)</sup> A. NAUMANN, *Ueber Molekülverbindungen*, str. 30-31.

WURTZA, FRIEDLA teorii związków molekularnych nie zaprzeczają. Przypuszcza mianowicie, że przyciąganie pomiędzy np. cząsteczką chloru, a cząsteczką trójchlorku fosforu, jest tak silnem, że działanie ciepła, powodujące przyspieszony ruch cząsteczek pięciochlorku  $\text{PCl}_5$  przyciągania tego przewyżczyć nie może.

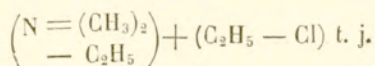
Przypuszczenie związku cząsteczkowego tak trwałego, ażeby mógł oprzeć się dysocjacji, wywołanej przez ruch ciepła, a zatem mogącego drgać w całości tak jak związki atomowe jest w sprzeczności z dotychczas znanymi faktami, służącymi za podstawę teorii kinetycznej gazów. Znaczenie tych uwag powiększa przytoczone odkrycie P. THORPE.

Tak więc staranne badanie tak zwanych połączeń molekularnych w stanie gazowym okazuje wyraźnie, że się doświadczenie z tą hipotezą nie zgadza. Ze wszystkich zarzutów jest to może najważniejszy; wystarczyłby, zdaniem naszym, do odrzucenia rozważanej tu teorii.

2° Trudno przypuścić, zauważył słusznie WURTZ (1), żeby zwykłe chemiczne połączenie, zupełnie swemi chemicznymi własnościami do innych podobne, tworzyło się jedynie przez położenie obok siebie dwóch cząsteczek, zachowujących swoją indywidualność. « Atomy są dla nas niewidzialne » i zapewne nigdy bezpośredniego dowodu ich istnienia ani ich przyciągania nie znajdziemy; ale » przyciąganie to jest specjalnym przypadkiem powszechnego ciężenia, i jako hipoteza, równie » uzasadnionem. Pocóż dodawać doń drugą hipotezę przyciągania dwóch cząsteczek już utworzonych? » Przypuszczając istnienie atomów, stawiamy hipotezę; trzeba więc ją uczynić jak najogólniejszą, » żeby z niej wypływały wszystkie fakta, żeby tworzenie dodatkowych hipotez było niepotrzebnem ». Uwagi te są najzupełniej słuszne. Nie podobna przypuszczać, żeby dwie podcząsteczki związku molekularnego utrzymywała w związku siła kohezji, ponieważ ich sposobem mechanicznym np. przez rozpuszczanie rozdzielić nie można. Aby więc istnienie związków molekularnych uzasadnić, należy przypuścić, że cząsteczki (nie atomy) wywierają dwa rodzaje przyciągania, fizyczne i chemiczne; łączą się przez kohezję i powinowactwo. Hipoteza to niepewna, bez dostatecznej podstawy i w każdym razie o wiele mniej udatna niż proste przypuszczenie, że w ciałach typu  $\text{RX}_5$  atom R może rozwinąć nowe dwie jednostki wartości i utrzymać w związku nowe dwa atomy jednowartego pierwiastku, jak to niżej obszerniej wyłożymy.

3° Trzeci zarzut przeciwko teorii związków molekularnych stanowią rezultaty doświadczalnych poszukiwań V. MAYERA i M. LECCO (2). Praca ta ma taką doniosłość, że ją tu przytoczymy w nader krótkim streszczeniu.

Jeżeli związek  $\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  jest zbudowany według wzoru :



w myśl teorii połączeń molekularnych, w takim razie istnieć mogą dwa jego izomery wzorów :



i

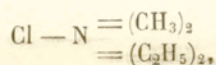


(1) AD. WURTZ, *La Théorie Atomique*, p. 179 et 181.

(2) Zob. *Berichte d. deutschen. Chem. Gesellsch.* VIII, str. 233; LOSSEN, *Berichte*, VIII, str. 49. MEYER i LECCO. *Liebig's Annales f. Chemie*, 1876, Bd. 180, str. 180.

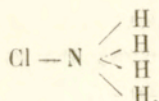


Jeżeli przeciwnie związek ten jest połączeniem atomowym, jak wskazuje diagram :



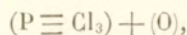
w takim razie izomery istnieć nie mogą.

MEYER i LECCO, otrzymawszy dwa takie związki różnemi drogami postępowania, wykazali ich zupełną identyczność <sup>(1)</sup>. Rezultat taki stanowczo przemawia przeciwko teorii połączeń molekularnych <sup>(2)</sup>. « Nie jest zapewne, powiadają wspomnieni chemicy, zbyt daleko idącym uogólnieniem, że taką samą budowę przyjąć trzeba dla wszystkich chlorków amonu, a dla najprostszego \* z nich dla  $\text{NH}_4\text{Cl}$  przypuszczać budowę :

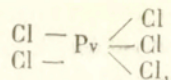


Do zarzutów powyżej wskazanych dodać można kilka analogicznych uwag.

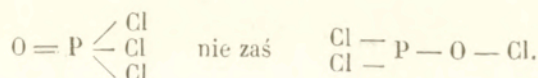
4<sup>o</sup> Rozważmy związki  $\text{POCl}_3$  i  $\text{PCl}_5$ . Reakcje tych połączeń wyraźnie wskazują, że posiadają one jednakową cząsteczkową budowę <sup>(3)</sup>. Połączenie jednak  $\text{POCl}_3$  związkiem molekularnym być nie może, składałby się on bowiem z cząsteczek :



O zaś, jako atom, nie może stanowić cząsteczki, która powinna być nasyconą. Sądząc z analogii, niepodobna przyjąć teorii molekularnych połączeń i dla pięciochlorku. Jeżeli jednak zgodzimy się na wzór :



to, konsekwentnie postępując, dla  $\text{POCl}_3$  powinniśmy uznać wzór :

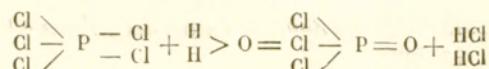


Z uwag tych możemy wyprowadzić wniosek, że analogia reakcyj ciał  $\text{PCl}_5$  i  $\text{POCl}_3$  dowodzi podobieństwa ich cząsteczkowej budowy; że zaś teoria molekularnych połączeń nie czyni zadość tym warunkom, skoro nadaje (i nadać konsekwentnie musi) związkom tym wzory w sposób odrębny zbudowane, a zatem ani do  $\text{PCl}_5$  ani do  $\text{POCl}_3$  zastosować się nie da; oczywistą zaś jest rzeczą, że jeżeli choć jeden związek typu  $\text{RX}_5$  usuwa się z pod teorii związków molekularnych, to cała ta teoria traci rację bytu.

<sup>(1)</sup> *Liebig's Annalen*, Bd. 180, str. 182, 183.

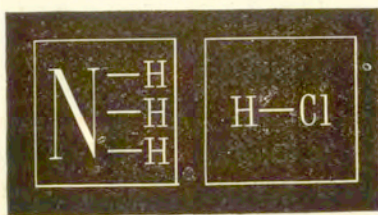
<sup>(2)</sup> Tamże, str. 188-189.

<sup>(3)</sup> Np.  $\text{PCl}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{POCl}_3$  :

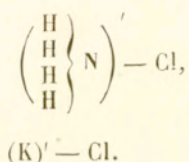


i inne.

5° Związek  $\text{NH}_4\text{Cl}$  składałby się według teorii KEKULÉ'go z dwóch cząsteczek,  $\text{NH}_3$  i  $\text{HCl}$ .



Salmiak  $\text{NH}_4\text{Cl}$  jest jednokształtnym, jak wiadomo, z chlorkiem potasu  $\text{KCl}$ . Tymczasem cząsteczka powyżej przedstawiona analogiczną z cząsteczką  $\text{KCl}$  wcale nie będzie. Gdy owszem na  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zapałtrywać się będziemy, jako na związek atomowy, analogia jasno wystąpi,

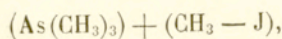


Wogóle przypuszczenie, że  $\text{NH}_4\text{Cl}$  składa się z dwóch cząsteczek  $\text{NH}_3$  i  $\text{HCl}$ , że wszystkie związki amoniakalne zawierają gotową cząsteczkę  $\text{NH}_3$ , sprzeciwia się znanej teorii istnienia rodnika  $\text{NH}_4$ , uważanego za metal jednowarty, ponieważ istnieje jego amalgamat  $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}$  (1) i ponieważ amon podstawia w kwasach atom wodoru (2). Według teorii połączeń molekularnych i wypływającej z niej wyłącznej trójwartości azotu, amon, który jest jednym z najwybitniejszych przykładów występowania nienasyconych grup atomowych w roli pierwiastków, który tak dobrze tłumaczy chemiczną i krytalograficzną analogię soli amoniakalnych z solami jednowartych metali, istnieć nie może.

A fakt ten nie jest odosobnionym. CAHOURS wykazał, że istnieją inne jeszcze rodniki podobne do amonu np. :



W jodku np. rodnika tego istniałyby dwie cząsteczki według KEKULÉ'go i NAUMANNA,



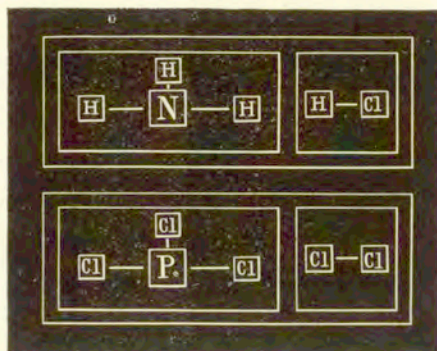
i uwagi nasze o budowie  $\text{NH}_4\text{Cl}$  znajdują zastosowanie w zrozumieniu tak budowy przytoczonego związku arsenu, jakoteż i wszystkich połączeń typu  $\text{RX}_5$ .

(1) Odkryty przez PONTIN'a w 1808 r. *Annales Econ. de l'Acad. des Sciences à Stockholm*, (cytowane w *Dictionnaire de Chimie* AD. WURTZ'a. T. I, p. 219).

(2) Np.  $\text{SO}_4\text{NH}_4\text{H}$  (MARIGNAC, *Compt. Rend.* T. XLV, p. 650).

$\text{ClO}_4\text{NIH}_4$  (MITSCHERLICH, *Poggend. Ann.* T. XXV, s. 300), i t. p.

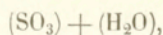
6° Przyjmując dla salmiaku i pięciochlorku fosforu następujące wzory, wypływające z teorii molekularnej:



należałoby przypuszczać istnienie trzech rodzajów cząstek materii:

- |                    |   |
|--------------------|---|
| 1° Atomy :         | N, H, Cl, P;  |
| 2° Podcząsteczki : | NH <sub>3</sub> HCl, PCl <sub>3</sub> , Cl <sub>2</sub> ; |
| 3° Cząsteczki :    | NH <sub>4</sub> Cl, PCl <sub>5</sub> .                    |

Byłoby to niepotrzebną komplikacją atomistycznej hipotezy. Co więcej, przypominałoby to w zupełności elektro-chemiczne pojęcia BERZELIUSZA i pociągałoby za sobą wszystkie konsekwencje dualistycznej jego szkoły. Według zasady połączeń molekularnych pisać powinniśmy NH<sub>3</sub>.HCl, a nie NH<sub>4</sub>Cl; a więc także NO<sub>3</sub>H.NH<sub>3</sub> nie zaś NO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>. Te same uwagi dadzą się zastosować do siarczanu amonu, który to związek, według przypuszczenia, o którym mowa, pisać powinniśmy : SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>.NH<sub>3</sub> zamiast SO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Wreszcie, jak słusznie zauważył Prof. MENDELEJEW, hipoteza, o której mowa, konsekwentnie rozwijana, powinna być zastosowana i do samego kwasu siarczanego SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, łatwo się rozkładającego, stanowiącego związek typu SX<sub>6</sub> (SO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>). Ztąd wypływałaby formuła



która tylko dla tego nie jest w użyciu, że można ją ominąć za pomocą hipotezy łańcuchów tlenowych, o której niżej.

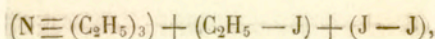
Z przykładów tych okazuje się, że myśl zasadnicza połączeń molekularnych jest tą samą, która przedstawiała sole jako połączenia kwasów i zasad, nadal w nich istniejących, która kazała przyjmować tylko podwójne połączenia; jest to elektro-chemiczny dualizm BERZELIUSZA. Wielkim było postępowaniem, gdy kwasy i zasady zaczęto pisać w sposób odmienny, gdy uznano, że woda jest chemicznie w kwasie z bezwodnikiem połączona, gdy wykazano istnienie w kwasach reszt wodnych (grup hydroksylowych). W chwili, gdy przyjmujemy zasadę połączeń molekularnych, będziemy musieli uznać za fałszywe nowoczesne pojęcia o budowie kwasów i soli.

Oprócz wskazanych tu trudności hipoteza KEKULÉ'go natrafia na wiele innych jeszcze, dotyczących się bądź szczególnych jej zastosowań, bądź ogólnych zasad. Tak np. LOTHAR MEYER, po zestawieniu wielu faktów, dochodzi do wniosku, że salmiak inaczej się tworzy (NH<sub>3</sub>+HCl) a inaczej jest złożony (NH<sub>4</sub>+Cl)<sup>(1)</sup>,

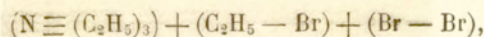
(1) LOTHAR MEYER, *Die Modernen Theorien der Chemie*, 1872, str. 274, paragraf 144.

że wszystkie reakcje, które objaśniła teoria połączeń molekularnych, równie dobrze, a niektóre lepiej dadzą się wyjaśnić za pomocą ogólnej hipotezy atomistycznej, bez żadnych dodatkowych przypuszczeń<sup>(1)</sup>.

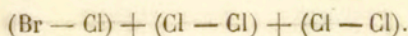
Zauważmy jeszcze, że w związkach MARQUARTA  $N(C_2H_5)_4Br_3$  i  $N(C_2H_5)_4J_3$ <sup>(2)</sup>, zwolennicy połączeń molekularnych przypuszczająby musieli budowę :



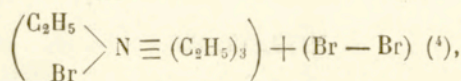
i



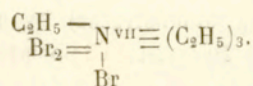
Ciału także  $BrCl_5$ <sup>(3)</sup> dałby należało wzór :



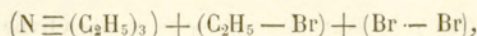
Przypuszczenie tego rodzaju wydało się tak nieprawdopodobnem prof. KOLBE, że wolał raczej przyjąć diagramy :



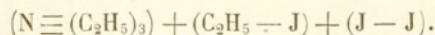
Jeżeli jednak nieznanne są izomery, których mogłoby być co najmniej trzy, godzi się przyjmować formułę, nie dopuszczającą ich istnienia



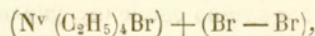
A mylnie sądzi prof. KOLBE, powiadając<sup>(5)</sup> : « pytanie, czy niema połączeń, w których azot jest » więcej niż pięciowartym, nie może być rozstrzygniętem przez to jedno, rozmaicie dające się pojąć » mować i tłumaczyć zjawisko. » Okoliczności, dowodzących siedmiowartości azotu, jest więcej : analogia z chlorem, siedmiowartość fosforu, arsenu, antymonu i t. d., co wszystko uzasadnimy w części specjalnej tej pracy<sup>(6)</sup>, jak najlepiej harmonizują z odkryciami MARQUARTA. Jeżeli dla uniknięcia podwójnie molekularnego połączenia wzorów



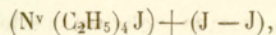
oraz



KOLBE przyjmuje pięciowartość azotu, a zatem zmienność wartości w zasadzie przypuszcza, to posługuje się dwiema niezgodnymi ze sobą hipotezami. W samej rzeczy w formułach KOLBEGO,



i



(1) LOTHAR MEYER, *loco citato*, str. 273-276.

(2) *Journal für prakt. Chemie*, 1870, Bd. I, str. 434

(3) A. WURTZ, *Dictionnaire de Chimie*, T. I. p. 669.

(4) *Journal für prakt. Chemie*, 1870, Bd. I. Uwagi nad pracą MARQUART'a, str. 435.

(5) Tamże, str. 435; porówn. str. 5 tegoż tomu.

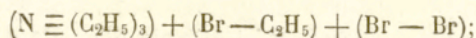
(6) Patrz ciąg dalszy niniejszej pracy.

zawiera się przypuszczenie pięciowartości azotu, a zarazem hipoteza połączeń molekularnych; jedno zaś drugie wyłącza.

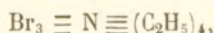
Połączenia typów  $RX_3$ ,  $RX_5$ ,  $RX_7$ , (gdzie  $R = N, P, Sb, As, Bo, \dots$ ) stanowią oczywiście jeden szereg, a zatem sposób ułożenia atomów w ich cząsteczkach, forma ich cząsteczek, są jednakowe; wszystkie są albo atomowymi, albo molekularnymi związkami. Jeżeli więc istnieje



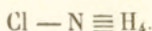
to powinno być :



i odwrotnie, jeżeli jest rzeczywistą budowa :



to również nią będzie i



Wniosek z tych uwag jasny; hipoteza połączeń molekularnych nie daje się zastosować do związków typu  $NX_7$ , tem samem zostaje wykluczoną odnośnie do ciał typu  $NX_5$ .

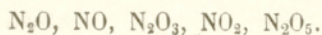
Wszystkie te zarzuty, z których wiele jest decydujących, tak stanowczo i wspólnie przemawiają przeciwko hipotezie KEKULÉ'go, że mamy, o ile sądzimy, prawo uważać ją za mylną.

Teorya ta jednak, gdyby nawet była słuszną, nie wystarczyłaby do obrony systematu stałej wartości; w tym więc celu wymyślono inne hipotezy, jako to, podwojenie formuł i łańcuchy tlenowe. Zwróćmy się więc do rozpatrzenia ich.

### PODWOJENIE FORMUŁ

W celu utrzymania w nauce pojęcia wartości niezmiennej, KEKULÉ zaproponował podwoić formuły wielu organicznych i mineralnych połączeń. W zasadzie nie temu zarzucić nie można; podwojenie bowiem formuł dla niektórych ciał jest możliwe, a nawet konieczne, dla innych jest bez dostatecznej podstawy, a dla bardzo wielu jest wprost nieusprawiedliwionem, w każdym zaś razie zasady stałości wartości nie obrania. Postarajmy się to wykazać na przykładach.

Tlen tworzy z azotem, jak wiadomo pięć połączeń bezpośrednich. Skład ich zwykle podają jak następuje :



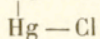
Zaproponowano formuły  $NO$  i  $NO_2$  podwoić, i słusznie <sup>(1)</sup>. Wyżej wypisany szereg połączeń

<sup>(1)</sup> Co do formuły  $N_2O_4$ , porówn. C. WELTZIEN, *Ann. Chem. Pharm.* Bd. CXV, str. 213; NAUMANN, tamże, 1868, Sudplbd. VI, str. 203; SALET, *Comptes rendus*, 1868, T. LXVII, p. 488; PLAYFAIR i WANKLYN, *Proceed. R. Soc. of Edimb.* T. IV, p. 395; R. MUELLER, *Ann. Chem. Pharm.* Bd. CXXII, str. 4; WURTZ, *Leçons de Philosophie Chimique*, 1864, p. 164-165; NAUMANN, *Ueber Molekülverbindungen*, 1872, str. 19; wreszcie, *Comptes Rendus*, T. LXIV, p. 237.



z drugiej, nad gęstością ciała  $N_2O_4$ , która przy niskiej temperaturze odpowiada formule  $N_2O_4$ . W pracy MUELLER'a znajduje się szczegółowe rozpatrzenie tej kwestyi.

Podwojenie zaś formuły  $NO_2$  nie byłoby wcale faktem odosobnionym. Tak np. formułę kalomelu, którego doświadczalny ciężar cząsteczkowy (235,5) wymaga formuły  $HgCl$ , należy zmienić na  $Hg_2Cl_2$ , ze względu na to, że wzór  $Hg_2Cl_2$  odpowiada tlenkowi  $Hg_2O$  i stosownie wyraża rozpadanie się  $Hg_2Cl_2$  na  $Hg$  i  $HgCl_2$  wobec jodków i bromków metalicznych. Należy więc przypuścić razem z PP. LE BEL i ERLNMEYER, że się



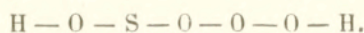
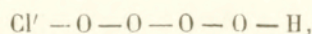
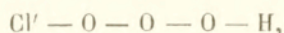
co przez chemików tych zarówno jak i przez PP. MARIGNACA i ODLINGA zostało udowodnione.

Staraliśmy się jednak udowodnić prawdziwość formuły  $N_2O_4$  bynajmniej nie w celu obrony zasady stałej wartości atomów. Formuły  $N_2O_2$  i  $N_2O_4$  dobitniej tylko dowodzą pięciowartości azotu (4).

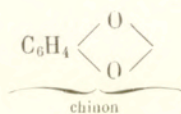
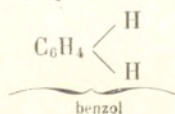
Tak więc doszliśmy do wniosku, że podwojenie formuł dla pewnych ciał ( $N_2O_4$ ,  $Hg_2Cl_2$ ) jest możliwe, a nawet konieczne; dla innych zaś byłoby zupełnie niestosownem. Wszelako nawet uzasadnione podwojenie formuły nie dowodzi wcale niezmienniej wartości.

### PRZYPUSZCZENIE ŁAŃCUCHÓW TLENOWYCH

WURTZ dostarczył obrońcom zasady stałej wartości wiele lepszej broni, podając myśl (2), którą później sam odwołał (3), że w ciałach bogatych w tlen atomy jego tak są ze sobą połączone, że tworzą łańcuch. Tym sposobem łańcuchy  $O$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $O_4$ , ...  $O_n$  stanowiłyby, każdy, bez względu na liczby atomów  $O$  — grupę dwuwartą, tak jak  $O$ . Kwas chlorny, nadchlorny, siarczany, miałyby następującą budowę :



Ten sam sposób budowy możnaby zastosować do chinonu, związku pochodnego od benzolu, gdzie  $O_2$  byłoby grupą dwuwartą :



(4)

(GRAEBE i LIEBERNANN).

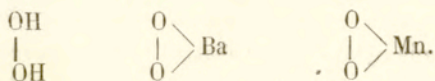
(1) Patrz ciąg dalszy niniejszej pracy.

(2) *Leçons de Philosophie Chimique*, 1864, p. 156-158, *Dictionnaire de Chimie*, T. I, p. 451.

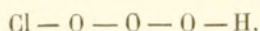
(3) *La Théorie Atomique* 1879, p. 168, przypisek.

(4) Porównaj *Bulletin Soc. Chim.* 1869, Ser. II, T. XI, p. 323, także *Dictionnaire de Chimie*, A. WURTZ, T. II, p. 1312.

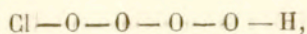
To samo możnaby przypuścić co do wody utlenionej, co do niektórych nadtlenków, jak :



Pierwszym zarzutem, który WURTZ własnej hipotezie stawia (1), jest okoliczność, że im więcej jest atomów tlenu w połączeniach jak  $\text{SO}_3\text{H}_2$ ,  $\text{ClO}_3\text{H}$ ,  $\text{ClO}_4\text{H}$ , tem są one stalsze. Fakt to nader ważny i stanowczo przeciwko przypuszczeniu łańcuchów tlenowych przemawiający. Gdyby istniał w kwasie chlornym łańcuch taki, jak to należałoby przypuszczać, przyjmując wymienioną hipotezę :



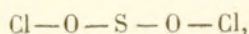
a w kwasie nadchlornym



to oczywiście, że, im byłby on dłuższym, im z liczniejszych by się składał ogniw, tem bardziej naprężoną byłaby równowaga w cząsteczce, tem większą dążność miałyby jedne atomy tlenu do wystąpienia z pomiędzy drugich, tem mniej stała byłaby budowa, tem większą, jednym słowem, byłaby jej dążność do przybrania prostszego układu. Jeżeli tak nie jest, to i założenie jest oczywiście fałszywem. Przytem równowaga cząsteczkowa a zatem i stałość połączenia, nie tylko się nie zmniejsza, ale się nawet zwiększa. Jest to fakt, tak jawnie świadczący przeciwko hipotezie łańcuchów tlenowych, że, jak sądzimy, wystarczyłby sam do poważnego zakwestyonowania tego przypuszczenia.

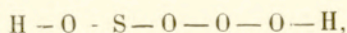
Ale inne jeszcze okoliczności przemawiają przeciwko przyjęciu wymienionego sposobu budowania kwasów tlenowych; albowiem w każdym prawie specjalnym przypadku, do którego się ma stosować, napotykamy okoliczności, nie pozwalające go używać, związane z reakcjami, sposobami powstawania i analogiami rozpatrywanych połączeń.

Tak np. WURTZ wykazuje (2) trudność, którą napotykamy, chcąc wyrazić strukturę chlorku sulfurylu wzorem :



gdyż jak powiada : « tlen nie posiada bynajmniej dążności do łączenia się z chlorem a własności » chlorku sulfurylu nie odpowiadają własnościom ciała, któreby zawierało reszty  $-\text{O}-\text{Cl}$  i było » wybuchającym ».

Jeżeli znowu chcemy cząsteczkową budowę kwasu siarczanego wyrazić za pomocą diagramu



to przypuszczenie takie sprzeciwiałoby się rezultatom pracy BEHREND, która jasno wykazuje (3), że grupy hydroksylowe są w kwasie siarczanym najzupełniej równoważne (gleichwertig), że przeto formuła powyższa musi być wykluczoną.

Przy rozpatrywaniu hipotezy łańcuchów tlenowych niepodobna pominąć okoliczności, że niez-

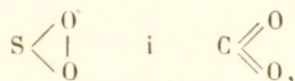
(1) Zarzut ten wyraził już MENDELEJEW w 1871 roku : *Ann. Chem. Pharm. Supplbd. VIII*, str. 215.

(2) *La Théorie Atomique*, p. 197. Przypisek, o Nadtlenkach i o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , patrz ciąg dalszy niniejszej pracy.

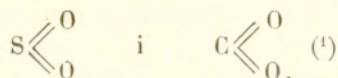
(3) *Journal für praktische Chemie*, XV, str. 39.



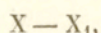
przeznaczona analogia ciał  $\text{SO}_2$  i  $\text{CO}_2$  stoi w sprzeczności z nadawanemi im przez jej zwolenników wzorami



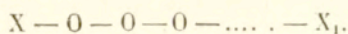
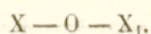
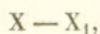
gdy tymczasem zostaje wyjaśnioną przez przyjęcie formuł :



które w dalszym ciągu tej pracy omówimy. Słuszną jest także uwaga <sup>(2)</sup> MENDELEJEWA, że w przypuszczeniu teorii łańcuchów, teoria chemicznej wartości atomów nie wykazuje prawidłowości, żadnej granicy przewidywanych związków tlenowych. W samej rzeczy w cząsteczkę

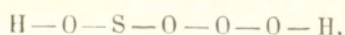


mogłoby wejść  $\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_4, \dots \text{O}_n$  :

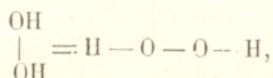


Jeżeli zatem uważać będziemy pojęcie łańcuchów tlenowych za prawdziwe, to teoria wartości straciłaby wiele ze swego pożytku i oryginalności. Słusznie także zapytuje MENDELEJEW, dla czego w  $\text{PtO}_2$ , które łatwiej się rozkłada od  $\text{KClO}_3$  nie przypuszczają istnienia łańcucha? Do wszystkich tych zarzutów, jakkolwiek są stanowcze, chcemy dodać kilka jeszcze uwag, żeby okazać, że hipoteza WURTZA nie da się pogodzić z wielu znanemi zjawiskami.

Jak dalece niestałym związkiem byłby np. kwas siarczany, gdyby istniał w nim łańcuch, złożony z pięciu równowartych atomów :



przekonać się możemy, porównywając łatwość rozkładu wody utlenionej, w której wedle zwolenników zasady WURTZA istniałby łańcuch, wzoru

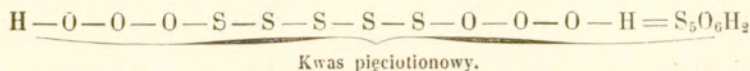
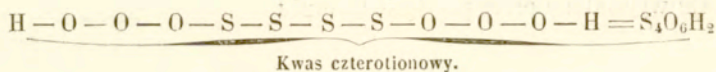
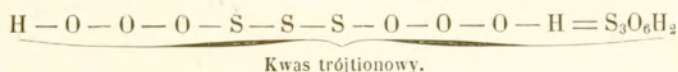


z charakterem chemicznym kwasu siarczanego, w którym łańcuch byłby znacznie dłuższym. Jeżeli już dwa atomy tlenu, ze sobą połączone, stanowią grupę o równowadze nietrwałej, to tem bardziej pięć atomów dwuwartych nie mogłoby wytworzyć cząsteczki stałej ( $\text{SO}_4\text{H}_2$ ), która w największej liczbie swych oddziaływań zmienia się tylko przez podstawienie jednowartych atomów na miejsce atomów wodoru, która przeto najczęściej nie zmienia swego układu atomów. Uwagi te nabiorą

(1) MENDELEJEW, *Ann. Chem. Pharm. Supplbd.* VIII, str. 216 (1871).

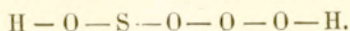
(2) MENDELEJEW, *loco citato*, str. 215.

jeszcze większego znaczenia, gdy zważymy, że, konsekwentnie postępując, należałoby dla kwasów tionowych przyjąć następujące wzory, podane w pracy P. SPRINGA (4).

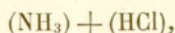


Łańcuch w ostatnim kwasie byłby  $5\frac{1}{2}$  razy dłuższym niż w wodzie utlenionej; sądzimy, że najprostsze wyobrażenia naukowe o cząsteczkowej równowadze są w stanowczej sprzeczności z diagramami SPRINGA. Kwasy tionowe, co prawda, nie są bardzo stałe; lecz nie wszystkie same się rozkładają, a cząsteczka tak nienormalnie zbudowana, jak to przypuszcza SPRING co do kwasów tionowych, utrzymałby się nie mogła w stanie równowagi; wątpić nawet można, czy możliwem byłoby jej wytworzenie, gdyby rzeczywiście budowa jej odpowiadała powyższemu wzorom. Cząsteczka tak długa, mająca kształt jakby planimetryczny, a nie stereometryczny, nie posiadałaby żadnego atomu, mogącego stać się ośrodkiem jej ruchu wirowego, ponieważ wszystkie dwuwarte atomy są pomiędzy sobą równoważne. Inaczej rzecz się przedstawia, jeżeli się przypuści, że w kwasach w mowie będących istnieje jeden lub więcej atomów siarki o wysokiej wartości, wiążący wszystkie rozgałęziające się z tego punktu rodniki, stanowiący jądro cząsteczki, ośrodek, około którego wiruje. W tym względzie zgadzać się najzupełniej należy ze zdaniem KOLBEGO (3), który chemiczne związki radby raczej porównać z organizmem zwierzęcia, obdarzonym głową, lub też z korpusem żołnierzy, ugrupowanego pod przewodnictwem głównodowodzącego. Słusznie też powiada KOLBE: « jest to błędny sposób » przedstawiania rzeczy, jest to, muszę powiedzieć, zupełne złudzenie, że chemiczne związki » tworzą łańcuchy ».

Godną wreszcie uwagi jest rażąca sprzeczność, w którą wpadają stronnicy połączeń molekularnych, przyjmując wzór :



Jeżeli się bowiem salmiakowi nadaje budowę :



należy wtedy także przypuścić prawdziwość wzoru



jakeśmy to już poprzednio wyluszczali. Dwie hipotezy przeto, które służą obrońcom stałej wartości, nie dadzą się ze sobą pogodzić. Jeżeli bowiem, przyjmując wzór  $(\text{NH}_3) + (\text{HCl})$ , chemicy ci odrzucać będą formułę  $(\text{SO}_3) + (\text{H}_2\text{O})$ , którą im tu wyprowadzamy, to będą zmuszeni przyznać, że hipoteza

(4) *Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft*. Jahrgang VI, 1873, str. 1110.

(3) *Journal für praktische Chemie*. Bd. I, (1870), str. 29 i.

połączeń molekularnych nie jest prawem ogólnem, lecz znajduje tylko tam zastosowanie, gdzie trudności, napotykaných przez systemat niezmiennej wartości inaczej ominąć niepodobna.

Możemy więc zakończyć uwagi nasze wnioskiem :

1° że hipoteza łańcuchów tlenowych nie da się usprawiedliwić.

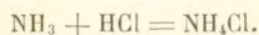
2° że w kwasach tlenowych należy przypuszczać istnienie środkowego wielowartego jądra, około którego skupiają się pozostałe atomy lub rodniki.

Tem kończymy dyskusję systematu stałej wartości, opartego na trzech powyżej roztrząśnionych hipotezach, które są, jak staraliśmy się wykazać, po części mylne, po części niewystarczające. Tak więc upadają, zdaniem naszym, argumenta KEKULÉ'go a z niemi razem nauka, o ile sądzimy, może i powinna odrzucić systemat niezmiennej wartości atomów.

### POGLĄDY WURTZA I FRANKLANDA

Zróbmy teraz krótki przegląd teoryj, opartych na zasadach odmiennych od poglądów KEKULÉ'go, a mianowicie na pojęciu wartości zmiennej. Z teoryj uczonych, którzy zmienność wartości przyjmują, najważniejszymi są dwa sposoby pojmowania : WURTZA i FRANKLANDA.

Według WURTZA <sup>(1)</sup> wartość każdego atomu jest zależną od atomu ciała, z którym się łączy <sup>(2)</sup>; tak więc atom chloru może mieć dla tlenu nasycalność siedm razy większą niż dla wodoru, ponieważ tylko wobec tlenu i wodoru występuje taka lub inna jego wartość. Hipoteza ta udatnie tłumaczy zmienną wartość danego pierwiastku. Weźmy za przykład następujące zjawisko :



Azot jest pięciowartym w związku  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; czyżby więc amoniak był nienasyconem połączeniem? Tak nie jest; atom azotu względem trzech atomów wodoru jest nasyconym, ale nowe atomy wodoru i chloru wywołują w nim nowe dwie jednostki chemicznej wartości.

Tą jednak drogą postępując <sup>(3)</sup>, WURTZ posunął się zbyt daleko. Ponieważ wartość danego atomu jest zależną od wpływu atomu ciała, z którym się łączy, więc zmiana wartości jego byłaby zupełnie nieokreślona. Tak więc systemat WURTZA w dalszem swem rozwinięciu doprowadza do zasady nieograniczenie zmiennej wartości. Jeżeli zaś wartość jest dowolnie zmienną i zależy jedynie od warunków połączenia, to teoria ta, jako uogólnienie przynajmniej wielu faktów, ze swego znaczenia bardzo wiele stracić musi. Jeżeli bowiem każdy pierwiastek może mieć jak najrozmaitszą wartość, nie

<sup>(1)</sup> Zdanie to prof. WURTZ rozwinął w ostatnich swych pracach *Théorie Atomique*, 1879, p. 164-189.

<sup>(2)</sup> Zdanie to podziela P. DEBUS: *Revue Scientifique*, 1874, str. 569.

<sup>(3)</sup> Początek tej hipotezy jasno już wypowiedzianej w *Théorie Atomique* znajdujemy w *Dictionnaire de Chimie* WURTZA, gdzie w tomie I, na str. 450-451 czytamy: « Sądzymy, że jest najważniejszą rzeczą określać, jakiej wartości » jest dany atom bezwzględnie, ale jakiej jest w danem połączeniu ».

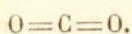
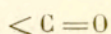
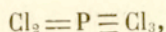
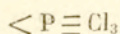
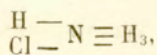
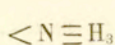
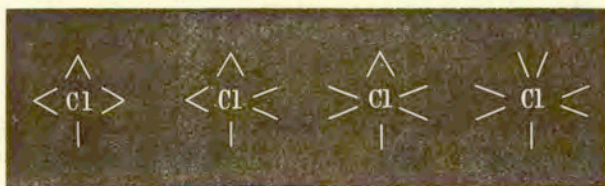
podlegającą żadnym określonym prawom<sup>(1)</sup>, to przestałaby istnieć wartość, jako zasadnicza własność atomu, istniałaby tylko wartość danego pierwiastku w danem połączeniu; wskutek czego nie mogłaby nadal pozostać wskazówką przy badaniu budowy cząsteczkowej związków chemicznych.

Cel zasady wartości pojmujemy inaczej; chcemy, by się stała podstawą wszelkich klasyfikacji; podstawą, około której grupują się wszystkie reakcje, wszystkie własności ciał i chemiczne zjawiska. Chcemy, by zastąpiła, jako teoria rozumowana, prawa stosunków stałych i wielokrotnych, które są tylko parafrazą faktu. Sądzymy, że wartość nie jest tylko konwencyonalnym sposobem wyrażania czterech typów; sądzymy, że istnieje rzeczywiście, że jest własnością atomu, że ma związek z innymi jego własnościami. Do takich jednak wniosków nieograniczona zmienność wartości doprowadzić nie może.

Dotąd rozważaliśmy skutki, które wynikłyby z wprowadzenia do nauki wyobrażeń, proponowanych przez WURTZA. Byłyby to jednak argumenta mniej ważne, gdyby fakta za zasadami WURTZA przemawiały. Ale tak nie jest; wartość bowiem nie jest nieograniczenie zmienną, skoro fakta dowodzą, że zmiany jej podlegają określonemu i ścisłemu prawu.

Samo zaś wyrażenie «wzajemny wpływ atomów<sup>(2)</sup>», jest, zdaniem naszym, zbyt nieokreślone. Wprawdzie możnaby przypuszczać, że ruchy jednego atomu akomodują się do ruchów innego, ale hipoteza ta wychodzi po za dotychczasowe granice nauki. Nic pewnego dotąd nie wiemy o ruchach atomów, o stosunku ruchu atomu do ruchu cząsteczki; przeto roztrząsanie takiej hipotezy obecnie jeszcze jest niemożliwym.

FRANKLAND do innych pod tym względem dochodzi wniosków. Jednostki wartości atomu jednego pierwiastku, powiada, wzajemnie się mogą nasycać, tak, że wartość jego względem innych pierwiastków może się tylko stopniowo (po 2 jednostki naraz) zmieniać. Następujące symbole myśl tę wyrażają:



Myśl ta udatnie tłumaczy stopniową zmienność wartości, która, zdaniem naszym, jest już dziś,

(1) Tak np. podług poglądu GEUTHERA sól może być: I, II, III, IV, i V-wartym (*Lehrbuch der Chemie* 1870 str. 16 i 348). Zaś według poglądu BUFFA azot może być I, II, III, V-wartym; chlor I, II, III, V, VII-wartym. (*Kurzes Lehrbuch der Anorganisch. Chemie*, 1868, str. 32 i 33).

(2) *Théorie Atomique*, p. 166 i 175.

a przynajmniej być powinna dobrze skonstatowanym faktem. Liczba połączeń, usuwających się pozornie z pod powyżej wzmiankowanego prawa, ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HgCl}$ ,  $\text{WCl}_5$ ) jest tak nieznaczną, gęstość ich, a zatem i waga cząsteczkowa tak niepewną, że można stopniową zmienność wartości uważać za dowiedzioną. Hypoteza jednak FRANKLANDA, uwydatniając prawidłową zmianę wartości, nie objaśnia, w jaki sposób to wewnętrzne nasycanie się przyciągań może nastąpić i pociąga za sobą pojęcie o istocie tych przyciągań, najzupełniej niezgodne z wyobrażeniem, które nauka utworzyła o przyciąganiu wogóle jako o sile, i o sposobach jej działania.

BERTHELOT zarzuca <sup>(4)</sup> tej zasadzie, że przez nią «teorya wartości traci część swej oryginalności, bo» przestaje wskazywać granicę i liczbę możliwych połączeń». Nie podzielamy wprawdzie myśli, przez FRANKLANDA podanej o wewnętrznym nasycaniu się atomu, zarzut taki jednakże uważamy za niesłuszny. Czy zwolennicy stałej wartości, twórcy hipotezy łańcuchów tlenowych oraz połączeń molekularnych, mogą przewidywać granicę i liczbę możliwych połączeń, czy nie wprowadzają daleko większej dowolności? Dla czegożby związki molekularne składać się miały tylko zawsze z dwóch cząsteczek? Że tak jest również co do łańcuchów tlenowych, zwracaliśmy już uwagę na to. Ani stronnicy wartości stałej, ani zwolennicy zmiennej, ani wreszcie przeciwnicy całej teorii wartości nie są w stanie przewidywać granicy możliwych połączeń, gdyż granica ta dla każdego pierwiastku jest inną i wprost zależną od własności samego atomu. Niepodobna jednak twierdzić, że nie istnieje. Gdy jednak jedni przypisują to zmiennej wartości, inni, nie unikając wcale dowolności, ale przeciwnie powiększając ją przez brak prawa prawidłowej zmiany wartości, muszą, nie chcąc jej uznać, uciekać się pomimo to jeszcze do hipotez sztucznych i dodatkowych.

Zauważyć jeszcze należy, że FRANKLAND i WURTZ dążą raczej do znalezienia *przyczyny* zmienności wartości, niż do zbadania *praw jej zmian*. Mniejszej są wagi te objaśnienia, ciekawe może dla rozumującego umysłu, ale bez wpływu na systematykę chemiczną. Chodzi głównie o wykazanie ogólnego prawa zmienności wartości, prawa, nie cierpiącego wyjątków i opartego na reakcyach związków i ich własnościach. Takim prawem jest, jak sądzimy, zasada, dająca się sformułować w sposób następujący :

1° Wartość może się zmieniać tylko przez stopnie parzyste lub tylko nieparzyste.

2° Istnieje maximum wartości dla każdego atomu.

3° Atomy wiążące tylko mogą być w maximum wartości; atomy zaś związane są zawsze albo jednowarte (perissady), albo dwuwarte (artiady) <sup>(2)</sup>.

Trzy te prawa <sup>(3)</sup> są wynikiem własności atomu, i od nich muszą zależeć. By praw tych dowieść, a raczej żeby je z faktów wyprowadzić, przebiegniemy w krótkości pierwiastki i ich ważniejsze związki. Tak zwane metaloidy, ponieważ tworzą najróżnorodniejsze połączenia, których systematy-zacja jest naszym celem, rozpatrywać będziemy obszerniej; o metalach zaś powiemy ogólnie i krótko.

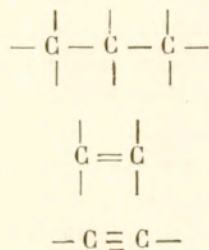
<sup>(4)</sup> *Synthèse Chimique*, p. 162.

<sup>(2)</sup> *Artiadam* nazwano atomy z parzystą wartością; *perissadami* z nieparzystą. Porównaj *The principles of Chemistry* by G. HILARICH, 1874, p. 36.

<sup>(3)</sup> Co do trzeciego prawa porówn. str. powyżej.

## III

Atom *węgla* w większości swych połączeń jest czterowartym i ma własność łączenia się z innymi atomami węgla. Fakt ten tłumaczy i sprowadza do jednej przyczyny olbrzymią rozmaitość związków, które prawie wszystkie wyrazić się dają jako pochodne od kilku typów :



Pomimo wielkiej liczby połączeń organicznych, nauka zdołała je usystematyzować, co więcej : przewidziała po większej części ich istnienie i wyznaczyła im miejsce w szeregach związków, opierając się na większej niż w chemii mineralnej prawidłowości połączeń. Prawidłowość ta, zarówno jak i wielka liczba połączeń izomerycznych dadzą się wytłumaczyć za pomocą pojęcia czterowartości węgla, a liczba parzysta atomów wodoru we wszystkich organicznych nasyconych połączeniach, fakt zauważony już i tak podnoszony przez LAURENTA, świetnie pojęcie to potwierdza. Budowę zatem połączeń organicznych wyprowadzić można z zasady KEKULÉ'go; z ogólności jednak tej zasady nie wynika, żeby teorię wartości należało uważać za mającą zastosowanie tylko w chemii organicznej, jak to czyni MENDELEJEW (<sup>1</sup>). Do ostatnich czasów liczba połączeń, w których należy przypuszczać istnienie węgla jako atomu dwuwartego, była niezaprzeczenie małą; w ostatnich jednak latach liczba takich związków, jak to poniżej wykażemy, wzrosła, nagromadziły się nowe dowody, zmuszające do przyjęcia dwuwartości atomu węgla, dowody często natury doświadczalnej. Postępując więc konsekwentnie będzie MENDELEJEW zmuszony i w chemii organicznej znieść zasadę wartości; ponieważ i tu stała czterowartość węgla nie byłaby zgodną z licznymi faktami. Uczynić to byłoby pozbawić naukę jednej z najużyteczniejszych jej pomocy. Niezaprzeczoną jest prawdą, że liczba połączeń, zawierających węgiel dwuwarty, jest, nawet dziś jeszcze, stosunkowo niewielką; również jednak jest faktem, że takie związki istnieją, a « w przyrodzie niema, jak w gramatyce, wyjątków » (RADZISZEWSKI). Zmuszeni więc przez fakta, odstępujemy od zasady niezmiennej wartości, przyjmując jej zmienność, ograniczoną trzema znanymi już prawami.

Rozpatrzmy najprzód przykłady takich połączeń, w których należy przyjąć węgiel dwuwarty.

I. Do takich związków należy CO, tlenek węgla; ciało to ma niezaprzeczenie budowę :



(<sup>1</sup>) MENDELEJEW, *Osnovy Chīmji*, str. 495, (1877).

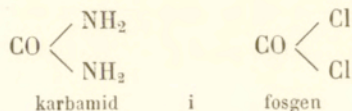
Jeżeli za cząsteczkę tlenku węgla przyjmiemy  $C_2O_2$ , czyli wzór jego podwoimy, wtedy w związku tym węgiel byłby czterowartym :



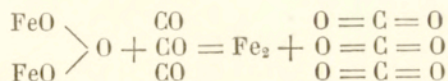
Ale przypuszczenie takie byłoby fałszywem, gdyż ciężar właściwy tlenku węgla daje dla wagi jego cząsteczki liczbę, zgodną z teoretycznem obliczeniem wagi według wzoru CO, a mianowicie 28 :

$$\begin{array}{r} C = 12 \\ O = 16 \\ \hline CO = 28 \end{array}$$

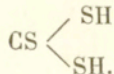
Wskutek zmiany wartości węgla, grupa CO może występować jako rodnik dwuwarty. Tak np.



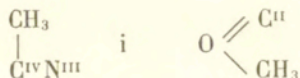
To samo ma miejsce przy redukcji tlenków metalicznych np.



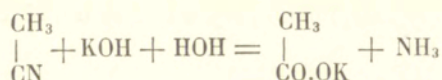
W zupełnie analogiczny sposób można się zapatrywać na sulfokarbonyl  $C^vS$ , a przeto kwas sulfokarbonowy będzie :



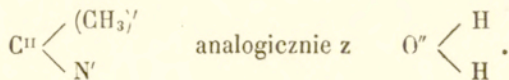
II. Drugim przykładem dwuwartości węgla jest cyanek metylu. GAUTHIER przypuszcza <sup>(1)</sup> dla dwóch izomerów wzoru  $C_2H_3N$  następującą budowę :



Formułę  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CN} \end{array}$  stwierdza reakcja :

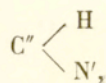


W cyanku metylu, albo nitrylu kwasu octowego dwa atomy węgla są ze sobą bezpośrednio połączone i dlatego w powyższej reakcji ciało to daje octan potasu. Możnaaby jeszcze, zdaniem naszym przedstawić formułę cyanku metylu w sposób następujący :



(1) A. GAUTHIER, *Bulletin de la Soc. Chimique*, T. VIII, (1867) p. 284; T. IX (1868), p. 2.

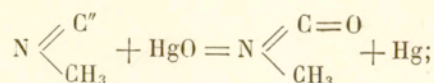
Związek, o który chodzi, jest podobnym od  $CNH$ , jeżeli więc udowodnimy budowę



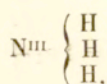
udowodnimy tem samem i strukturę  $C \begin{cases} CH_3 \\ N \end{cases}$ . Postaramy się to uczynić w dalszym ciągu.

Dla udowodnienia formuły  $N \begin{cases} C'' \\ CH_3 \end{cases}$ , nadanej przez GAUTHIER'a izomerowi cyanku metylu, przytoczylibyśmy następujące okoliczności :

a. Jeden atom węgla musi być w nim w minimum swej wartości, skoro może przyłączyć atom tlenu w karbonylmetyljaku :



b. Metylkarbonyl jest amoniakiem złożonym, należy więc do typu :

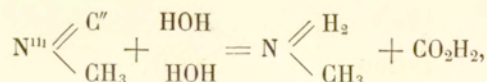


atom więc azotu nie jest w nim pięciowartym ; formuła przeto

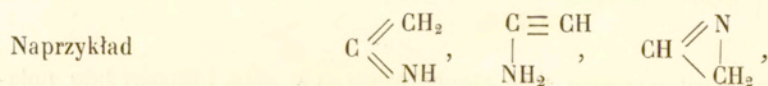


jest nieprawdopodobną.

Udowadnia to także następująca reakcja, jak sądzimy :



zarówno jak i poprzednio wypisana. Z tego samego względu odrzucić należy wiele formuł, któremi starano się wyrazić budowę metylkabyliaku, lub któreby w tym celu ułożyć było można :



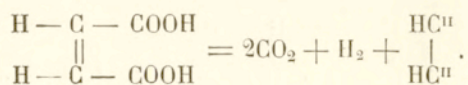
Powyższe uwagi stosujemy nie tylko do związku  $N \begin{cases} C \\ CH_3 \end{cases}$ , ale i do całego szeregu ciał, których ogólnym typem jest



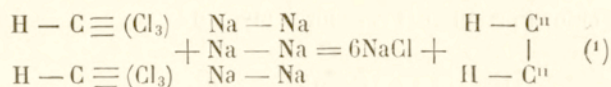
gdzie X jest jakimkolwiek jednowartym rodnikiem lub atomem.



III. Acetylen wydziela się przy elektrolizie soli metali alkalicznych i kwasów : fumarowego i maleinowego :



Powstaje także przez oddziaływanie sodu metalicznego na chloroform :



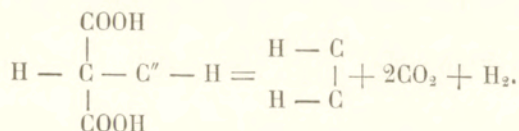
W odczynach tych tworzy się więc acetylen przez odłączenie, jak w pierwszym razie, dwóch grup COOH, jak w drugim razie, sześciu atomów chloru od grup (C—H)<sup>III</sup>. Czy oswobodzone przez to oddziaływanie jednostki wartości przestają działać w atomach węgla  $\left( \begin{array}{c} \text{C}^{\text{II}} \\ | \\ \text{C}^{\text{II}} \end{array} \right)$ , czy też łączą pomiędzy sobą atomy tego pierwiastku, wchodzące w skład cząsteczki acetyleny  $\left( \begin{array}{c} \text{C} - \\ ||| \\ \text{C} - \end{array} \right)$ ? Pytanie to rozstrzygnąć trudno, szczególnie gdy się rozważy, że acetylen powstaje także przez oddziaływanie wody na węglík wapnia (C<sub>2</sub>Ca), w którym sposób złączenia dwóch atomów węgla pomiędzy sobą również ulega wątpliwości :



Sądziłibyśmy jednak, że, jak dowodzi WURTZ najracjonalniej będzie przyjąć stosunek najprostszy t. j. wymianę tylko jednej jednostki wartości pomiędzy atomami węgla :



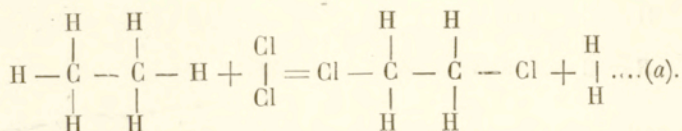
Budowa taka jest tem prawdopodobniejszą, że acetylen otrzymuje się również przy elektrolizie soli metali alkalicznych, kwasu maleinowego w którego cząsteczkę wchodzi, jak okazemy poniżej, dwuwarty atom węgla :



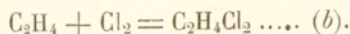
IV. Taka sama wątpliwość powtarza się przy etylenie C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Z jednej strony formuła  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ || \\ \text{CH}_2 \end{array}$  ma za sobą symetrię układu; z drugiej strony, za budową  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}''\text{H} \end{array}$  przemawia okoliczność ważna i, o ile wiemy, dotąd nie podnoszona.

(1) Porówn. SCHORLEMMER, *Wykład Chemii organicznej*. Wydanie polskie (1874), str. 341.

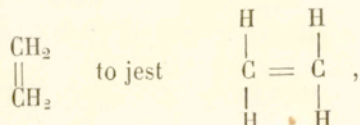
Przez działanie chloru na etan otrzymujemy dwuchlorek etanu według szematu :



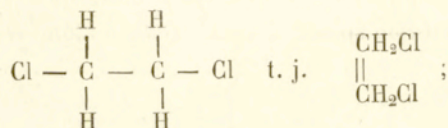
Etylen zaś pod działaniem chloru przechodzi w chlorek etylenu :



Jeżeliśmy przyjęli formułę :



to ciało, w sposób (b) powstałe, miałooby wzór :



tymczasem, przypuszczając dla etylenu wzór :



otrzymamy dla chlorku etylenu wzór :



Wynika ztąd, że wzór etylenu  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ || \\ \text{CH}_2 \end{array}$  sprzeciwia się izomeryi chlorku etylenu (b) i dwuchlorek etanu (a),

nadać bowiem nakazuje pierwszemu wzór  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$ , ten sam co i drugiemu. Formuła przeciwnie  $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{C}''\text{H} \end{array}$

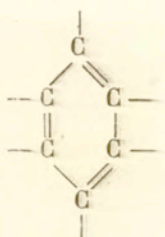
jest zgodną z izomeryą, pociągając za sobą dla chlorku etylenu wzór  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CHCl}_2 \end{array}$ . W samej rzeczy :

istnieją dwa połączenia formuły  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ; jedno wre przy  $58^\circ \text{C}$ ., drugie przy  $85^\circ \text{C}$ .; jedno jest pochodne od etylenu, drugie od etanu, i wogóle różnią się swemi własnościami. Izomerya ta więc stanowi, jak sądzimy, bardzo ważny dowód, przemawiający za wzorem z jednym atomem węgla dwuwartym :

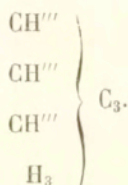


V. W grupie aromatycznej jądrem jest, jak wiadomo, 6 atomów węgla, stanowiących rdzinek

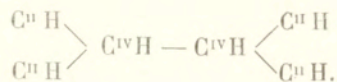
sześcio-warty. KEKULÉ w roku 1865 zaproponował <sup>(1)</sup> powszechnie znany układ tych sześciu atomów



teoria ta, uznana za klasyczną, wywołała jednak opozycję KOLBE'go i jego szkoły. Opierając się <sup>(2)</sup> na fakcie, że przez działanie kwasu azotowego na fenol, powstają dwa izomeryczne nitrofenole, następnie, dwa również izomeryczne karboxylowe połączenia: kwasy salicylowy i paraoxybenzoesowy, KOLBE przypuszcza, że atomy wodoru w benzolu nie są równoważne. Tymczasem we wzorze KEKULÉ'go atomy wodoru nie wyróżniają się położeniem, wszystkie są symetrycznie związane z łączącami się w jeden i ten sam sposób atomami węgla czterowartymi. Formuła zatem KEKULÉ'go różnicy takiej nie uwzględnia; KOLBE przeto proponuje benzol uważać za trójmetyntyrykarbol, czyli ciało wzoru:



Wzór taki odróżnia *trzy* atomy wodoru od trzech pozostałych, gdy tymczasem zjawiska izomeryi w związkach pochodnych od benzolu oraz prawidłowości ich punktów wrzenia dowodzą, jak to poniżej wykażemy, że z sześciu atomów wodoru, *dwa* nie są z pozostałymi równoważne. Formuła więc KOLBEGO nie jest, zdaniem naszym, słuszną, ale motywa, które ją wywołały, wydają się racjonalnymi; motywa te doprowadzają nas do wniosku, iż odrębność dwóch atomów wodoru polega na tem, że, gdy one łączą się z czterowartymi atomami węgla, pozostałe cztery są z dwuwartymi związane. Ztąd wypływałaby formuła, która z wymienioną okolicznością najzupełniej jest w zgodzie:

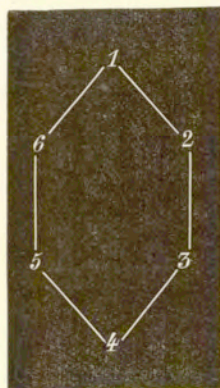


Pozostaje nam dowieść: 1° że nasze przypuszczenie równie dobrze tłumaczy okoliczności, wyjaśnione przez teorię pierścienia KEKULÉ'go i 2° że istnieją fakta, przez teorię, dotąd panującą, niewyjaśnione lub nieuwzględnione, które się stają zrozumiałymi przez przyjęcie wypisanego tu wzoru.

<sup>(1)</sup> *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Bd. CXXXVII, str. 129.

<sup>(2)</sup> *Journal für praktische Chemie*, Bd. XIV, str. 347.

Istnieją trzy tylko izomeryczne dwumetylbenzole, trzy dwuchlorbenzole, trzy dwunitrobenzole; teoria KEKULÉ'go fakt ten objaśnia, przypuszczając, że w pierścieniu :



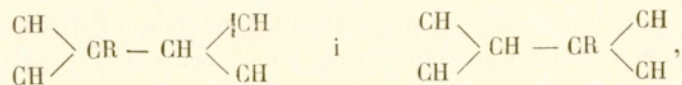
(1)

metyle, nitryle, atomy chloru i t. d. (oznaczymy je przez R) mogą stać na miejscach :

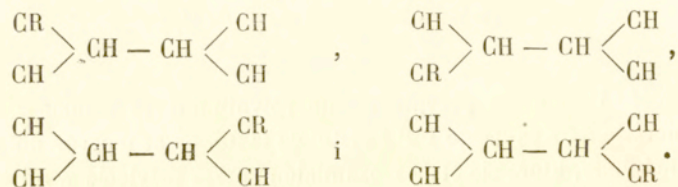
- |    |       |
|----|-------|
| a) | 1, 2  |
| b) | 1, 3  |
| c) | 1, 4  |
| d) | 1, 5  |
| e) | 1, 6. |

Ale położenie *a* jest identyczne z położeniem *e*; położenie *b* z położeniem *d*; pozostają więc położenia : *a*, *b*, *c*, które odpowiadają trzem izomerom. Zupełnie podobne rozumowanie wyjaśnia izomerye innych związków, pochodnych od benzolu. Czy takie tłumaczenie zjawisk izomeryi za pomocą różnicy we względem położeniu atomów wystarcza, nie ośmielamy się rozstrzygać; sądzimy jednak, że następujący pogląd na tę samą kwestyę nie daje powodu do tego rodzaju wątpliwości.

Jeżeli podstawia się jeden atom R ( $C_6H_5R$ ), w takim razie może on być związany albo z którymkolwiek dwuwartym, albo z którymkolwiek czterowartym atomem węgla. Ztąd dwa izomery. Dwa zaś tylko, — dla tego, że, z jednej strony, cząsteczki



są identyczne, zarówno jak z drugiej :



Jeżeli podstawiają się dwa atomy R ( $C_6H_4R_2$ ), mogą być trzy przypadki : obydwa atomy R związane z dwuwartymi atomami węgla; jeden tylko związany z niemi; lub żaden. Ztąd trzy izomery.

(1) KEKULÉ, *Chemie der Benzolderivate*, Erlangen 1867, Bd. 1, str. 21-26.

Rozumowanie to obejmuje w dalszym ciągu wszystkie pochodne benzolu. Sądzimy więc, że następująca tablica będzie dość zrozumiałą.

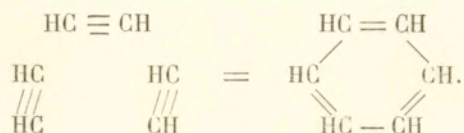
Liczba atomów podstawionych	Formuła	Liczba izomerów możliwych	Budowa					
			IV		II			
			C	C	C	C	C	C
1	$C_6 H_5 R$	2	$\left\{ \begin{array}{l} R \quad H \\ H \quad H \end{array} \right.$	$\begin{array}{cccc} H & H & H & H \\ R & H & H & H \end{array}$				
2	$C_6 H_4 R_2$	3	$\left\{ \begin{array}{l} R \quad R \\ R \quad H \\ H \quad H \end{array} \right.$	$\begin{array}{cccc} H & H & H & H \\ R & H & H & H \\ R & R & H & H \end{array}$				
3	$C_6 H_3 R_3$	3	$\left\{ \begin{array}{l} R \quad R \\ R \quad H \\ H \quad H \end{array} \right.$	$\begin{array}{cccc} H & R & H & H \\ R & R & H & H \\ R & R & R & H \end{array}$				
4	$C_6 H_2 R_4$	3	$\left\{ \begin{array}{l} R \quad R \\ R \quad H \\ H \quad H \end{array} \right.$	$\begin{array}{cccc} H & H & R & R \\ H & R & R & R \\ R & R & R & R \end{array}$				
5	$C_6 H R_5$	2	$\left\{ \begin{array}{l} R \quad R \\ R \quad H \end{array} \right.$	$\begin{array}{cccc} H & R & R & R \\ R & R & R & R \end{array}$				
6	$C_6 R_6$	1	R R	$\begin{array}{cccc} R & R & R & R \end{array}$				

Równie łatwo stosować się może to objaśnienie do przypadku, gdy atomy R są rozmaite, np.  $C_6H_3A_2B$ . Teoria przewiduje cztery izomery :

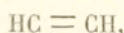
	II		IV			
	C	C	C	C	C	C
1°	A	A	B	H	H	H
2°	A	H	B	H	H	A
3°	A	B	H	H	H	A
4°	B	H	H	H	A	A

Potwierdza tę tablicę fakt istnienia czterech izomerów na przykład kwasu oxysalicylowego wzoru  $C_6H_3 \begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown (OH)_2 \end{matrix}$ , gdzie  $OH = A$ ,  $COOH = B$ ; (kwasy : oxysalicylowy, protokatechowy, dwuoksybenzoesowy i czwarty, otrzymany już, lecz niedość zbadany).

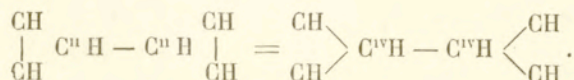
Teorya KEKULÉ'go w sposób następujący objaśnia syntezę benzolu z trzech cząsteczek acetylenu :



Gdy jednak acetylenowi nadają obecnie wzór  $\begin{array}{c} C^{II} H \\ | \\ C^{II} H \end{array}$ , dla wyżej przytoczonych względów prawdopodobniejszy, niż budowa

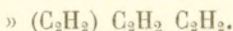
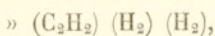
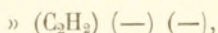


bardziej przeto naturalnem wydaje się wyrażać reakcyę, w której tworzy się benzol, w sposób następujący :



Na poparcie takiego poglądu przytoczymy tu zdanie BERTHELOT'a o budowie benzolu (1).

« Fakt niezwyklej budowy cząsteczkowej benzolu, a także liczba i własności jego pochodnych izomerów, mogą być wyjaśnione znacznie zrozumialej; — (mowa o hipotezie KEKULÉ'go). W samej rzeczy : benzol został syntetycznie otrzymany przez bezpośrednie złączenie trzech cząsteczek acetylenu, którego jest doświadczalnie stwierdzonym polimerem. Jedna z tych trzech cząsteczek przyłącza do siebie dwie pozostałe, z tych samych powodów i w podobny sposób, jak przyłącza w innym szeregu reakcyj wodor, by wytworzyć węglowodór nasycony, a mianowicie wodorek etylenu :



« Ta cząsteczka główna, podstawowa (fondamentale) będzie nasycona w obydwu razach : zupełnie w wodorku etylenu, względnie w benzolu. Jeżeli się więc przyjmie, że ta cząsteczka podstawowa bierze górę nad pozostałymi w reakcyach, (se subordonne) to benzol wogóle powinien się zachowywać jak nasycony węglowodór, dający się porównać do wodorku etylenu. Będzie on tworzył pochodne związki, szczególnie przez podstawienie; będzie ich tworzył trzy szeregi, gdyż składa się z trzech oddzielnych i symetrycznych cząsteczek wodorowęglowych. Czwarta cząsteczka do niego przyłączona będzie dyssymetryczną, wywoła nowe izomerye etc., etc ».

Nawiązując te myśli na zasadnicze teorye chemii, doszlibyśmy wprost do wzoru powyżej przedsta-

(1) M. BERTHELOT, *La Synthèse Chimique*, p. 232.

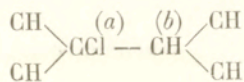
wionego. Osiągamy przytem tę korzyść, że zamiast niejasnych wyrażeń : *względne i bezwzględne nasycenie, brać górę w reakcyach, cząsteczka główna, podstawowa* — podstawiamy jasną i prostą hipotezę wartości atomów, że unikamy przypuszczenia związku molekularnego, że zrozumiale uwydatniamy różnice pomiędzy atomami węgla.

Przejdźmy do okoliczności, których nie objaśnia teoria KEKULÉ'go. Oto tablica (1), podająca punkta wrzenia produktów stopniowego podstawiania atomów chloru w benzolu.

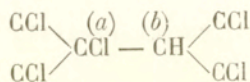
	Punkta wrzenia.	Różnice.
$C_6Cl_6$ . . . .	326°C. . . .	
		54°C
$C_6HCl_5$ . . . .	272 . . . . .	
		32
$C_6H_2Cl_4$ . . . .	240. . . . .	
		30
$C_6H_3Cl_3$ . . . .	210. . . . .	
		38
$C_6H_4Cl_2$ . . . .	172. . . . .	
		35
$C_6H_5Cl$ . . . .	137. . . . .	
		55
$C_6H_6$ (2) . . . .	82 . . . . .	

Godnem jest uwagi w tym szeregu, że podstawienie pierwszego i ostatniego atomu chloru wywołuje znacznie większe podwyższenie punktu wrzenia, niż podstawienia pośrednie; przytem, że bardzo do siebie zbliżone są pośrednie różnice (przeciętna  $= \frac{32 + 30 + 38 + 35}{4} = 33,75$ ), a niemal równe (54

i 55) są różnice skrajne. Fakt ten tłumaczy się za pomocą naszego wzoru. Przyjmując bowiem, że pierwsze i ostatnie podstawienie dokonywa się na wodorze, związanym z czterwartymi atomami węgla, łatwo zrozumieć, że oderwanie się atomu wodoru od czterwartego atomu węgla inne pociąga za sobą następstwa niż oderwanie się od dwuwartego; że substytucye z obydwu atomami *a* i *b*, muszą wywoływać zmiany identyczne, gdyż obydwu czterwarto atomy węgla są równoważne, a zatem i znajdujące się z nimi w związku atomy wodoru. Wszystkie te dedukcyjne wnioski już indukcyjnie z powyższej tablicy wyprowadziliśmy. Wynikają ztąd wzory :



$C_6H_5Cl$                       oraz



$C_6HCl_5$ .

(1) Związki te badał JUNGFLAISCH (*Ann. de Chim. et de Phys.* T. XV, p. 311).

(2) Przyjmujemy 82° C. na podstawie badań : FREUND'a (*Ann. Chem. Pharm.* Bd. CXX, str. 77) i BEILSTEIN'a (*Ann. Chem. Pharm.* Bd. CXXXIII, str. 37), wreszcie PELIGOT'a.

Faktu tego przypuszczenie KEKULÉ'go, jak sądzimy, nie objaśnia.

Takie same stosunki dadzą się zauważyć w szeregach bromowych i jodowych związków pochodnych od benzolu.

	Punkta wrzenia.	Różnice.
$C_6H_6$ .	82°C	
$C_6H_5Br$ <sup>(1)</sup> .	156.	74°C
$C_6H_4Br_2$ <sup>(2)</sup> .	218.	62
$C_6H_3Br_3$ <sup>(3)</sup> .	275.	57
$C_6H_2Br_4$ <sup>(4)</sup> .	?	?
$C_6HBr_5$ <sup>(5)</sup> .	?	?
...		
...		

	Punkta wrzenia.	Różnice.
$C_6H_6$ .	82°C.	
$C_6H_5J$ <sup>(6)</sup> .	188.	106°C
$C_6H_4J_2$ <sup>(7)</sup> .	277.	89
$C_6H_3J_3$ <sup>(8)</sup> .	?	?
...		
...		
...		
...		

Dalsze wyrazy tych dwóch szeregów nie są dokładnie zbadane.

<sup>(1)</sup> RICHE (*Ann. Chem. Pharm.* XVI, str. 173). COUPER oznacza 154 (*Ann. Chem. Pharm.* CIV, str. 225), porównaj FITTIG (*Ann. Chem. Pharm.* CXXI, str. 361).

<sup>(2)</sup> COUPER (*loco cit.*) oznacza 219; porówn. RICHE et BERARD (*Ann. Chem. Pharm.* CXXXIII, str. 51).

<sup>(3)</sup> MAYER (*Ann. Chem. Pharm.* CXXXVII, str. 224).

<sup>(4)</sup> KEKULÉ (*Ann. Chem. Pharm.* CXXXVII, str. 172); patrz MAYER (*loco citato*) RICHE i BERARD (*loco cit.* str. 52).

<sup>(5)</sup> KEKULÉ (*loco citato*).

<sup>(6)</sup> SCRUGHAM (*Ann. Chem. Pharm.* XCII, str. 318), oznacza 185. Porówn. KEKULÉ (*loco citato* str. 162) i GRIESS (*Ann. Chem. Pharm.* CXXXVII, str. 76).

<sup>(7)</sup> KEKULÉ (*loco citato*); SCHUTZENBERGER (1862).

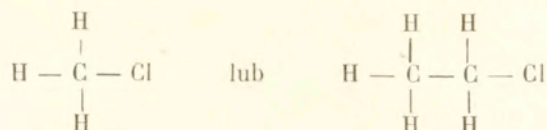
<sup>(8)</sup> KEKULÉ (*loco citato*) i SCHUTZENBERGER (1862).



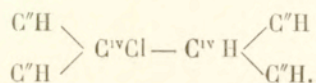
Fakt ten przedstawia tem większą, zdaniem naszym, doniosłość, że dotąd metody, opartej na zależności fizycznych własności od cząsteczkowej budowy używano w nader szczupłej liczbie przypadków w celu zbadania molekularnej struktury. W tej zaś metodzie widzimy nową, ważną i płodną drogę postępowania ku wytkniętym obecnie celom chemii teoretycznej.

Przejdźmy do innego faktu.

Wiadomo, że chlor w związku  $C_6H_5Cl$  daleko silniej jest złączony z atomem węgla, niż w chlorkach rodników alkoholowych. Fenol  $C_6H_5OH$  przedstawia podobne zjawisko; hydroksyl zachowuje się w nim jak chlor w chlorku benzylu. Nie widzimy drogi, po której postępując, KEKULÉ mógłby na podstawie swojej hipotezy objaśnić fakt tego rodzaju. Proponowany zaś przez nas wzór rzuca nań pewne światło. W chlorkach bowiem rodników alkoholowych np.



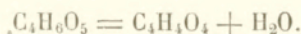
atom Cl zupełnie jest równoważny z atomami wodoru, tymczasem w chlorku benzylu przedstawionym według wzoru, którego prawdziwości staramy się dowieść, rzecz się zupełnie inaczej przedstawia :



Wzór ten, czyniąc fakt powyższy bardziej zrozumiałym, stawia go zarazem w łączności ze zjawiskami wykazanymi w punktach wrzenia związków chloru, bromu i jodu, pochodnych od benzolu.

Na podstawie wszystkich tych dowodów i rozumowań możemy benzol i całą grupę ciał seryi aromatycznej nazwać wielkim przykładem węgla dwuwartego.

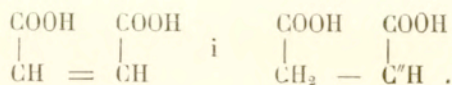
VI. *Kwas jabłkowy* przy ogrzewaniu rozkłada się na wodę i kwas fumarowy, lub jego izomer kwas maleinowy, stosownie do szybkości ogrzewania :



Oba te izomery, różne swemi własnościami, np. punktami wrzenia, rozpuszczalnością, formą krystaliczną, przez działanie wodoru przechodzą w kwas bursztynowy; z bromem też wprost się łączą, dają jednak produkta rozmaite, kwasy : dwubromo-bursztynowy i izo-dwubromo-bursztynowy. Dwie te reakcje zmuszają do przyjęcia formuł :

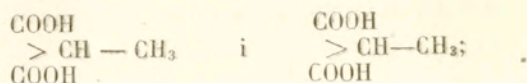


lub też, jak podaje WURTZ (1)

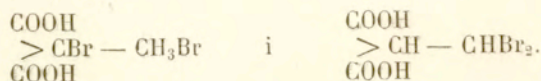


(1) *Dictionnaire de Chimie* T I. p. 283.

W samej rzeczy : przez dołączenie dwóch atomów wodoru otrzymamy dwa jednakowe ciała (kwas bursztynowy) :

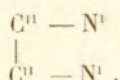


z bromem zaś dwa izomeryczne związki



VII. Taki sam stosunek zachodzi pomiędzy kwasami : *cytrakonowym*, *itakonowym* i *mezakonowym*, ciałami ogólnego wzoru  $\text{C}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2$ ; kwasy te, łącząc się z bromem, tworzą podobnie jak i powyższe, trzy izomery kwasu dwubromo-pyrowinowego; z wodorem zaś dają jedno i to samo ciało : kwas pyrowinowy.

VIII. Jako przykład związku zawierającego węgiel dwuwarty można tu jeszcze przytoczyć *cyan* i wszystkie od niego pochodne związki. Od pewnego czasu (1842 r.) stale zwracali na siebie uwagę piękne prace PP. Kopp'a, Buff'a i innych nad zależnością fizycznych własności związków chemicznych od składu i budowy (NAUMANN 1874 r.) cząsteczek. Poszukiwania te nie doprowadziły, co prawda, do ostatecznych rezultatów i ogólnych praw, lecz rzuciły nowe światło na wiele kwestyj spornych. Tak np. BUFF<sup>(1)</sup> pokazał, że w ciałach, w których węgiel jest dwuwartym, atomową jego objętość trzeba przyjąć za znacznie większą niż objętość zwykłego czterwartego atomu węgla. Tą drogą doszedł do przekonania, że w cyanie węgiel jest dwuwartym; co więcej : że w tym związku azot należałoby uważać za jednowarty według następującego wzoru :



Zasada ta w zastosowaniu do innych związków węgla zmusza do przyjęcia jeszcze wielu związków z węglem dwuwartym :

Amylen . . . . .	$\text{C}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}_4\text{H}_{10}$ ,
Diallyl . . . . .	$(\text{C}^{\text{II}}_2\text{C}^{\text{IV}}_3\text{H}_5)_2$ ,
Walerylen . . . . .	$(\text{C}^{\text{II}}_2\text{C}^{\text{IV}}_3\text{H}_8)$ ,
oraz pochodne od etylenu . . . . .	$\left. \begin{array}{l} (\text{C}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{H}_3\text{Cl}_2 \\ \text{C}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{Cl}_4 \text{ i t. d. }^{(2)} \end{array} \right\}$

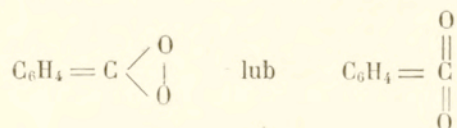
Jest to dowód bardzo ważny, bo opiera się na podstawie doświadczalnej i da się rozciągnąć do wielu jeszcze innych połączeń węglowych, np. do aldehydów.

Liczba rozpatrzonych tu połączeń upoważnia nas do wniosku, że dwuwartość węgla nie jest faktem wyjątkowym, że przeto do chemii organicznej zasada stałej wartości atomów niewięcej się stosuje,

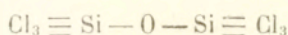
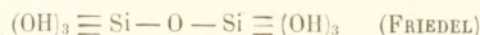
<sup>(1)</sup> *Grundlehren der theoretisch. Chemie*, 1866, str. 168-169. Porówn. *Ann. Chem. Pharm. Supplbd.* IV (1866) str. 166; *Ann. Chem. Pharm.* Bd. CXXXI (1864), str. 375.

<sup>(2)</sup> BUFF, *Grundlehren*, str. 167.

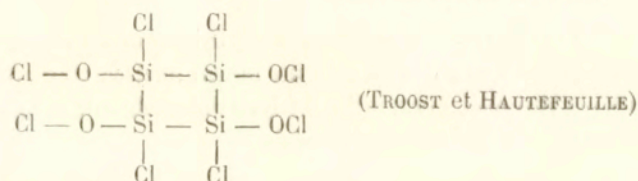
niż do mineralnej. Żadne wreszcie wybitne fakta nie upoważniają do uważania węgla za sześciowarty; istnieją jednak połączenia, w których sześciowartość jego jest równie prawdopodobną, jak i czterowartość. Do takich należy bezwodnik kwasu salicylowego  $C_6H_4CO_2$



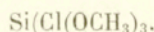
Krzem w bardzo wielu swoich połączeniach jest, jak wiadomo, czterowartym; w niektórych bardziej nawet złożonych, jak  $Si_2O_7H_6$ ,  $Si_4O_4Cl_8$ ,  $Si_2OCl_6$  pozostaje w swej wartości niezmiennym:



(TROOST et HAUTEFEUILLE)



To samo stosuje się do organicznych związków krzemu np. <sup>(1)</sup>



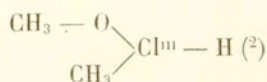
Jednakże krzem tworzy wiele połączeń, w których za czterowarty uważany być nie może. Do takich należą:  $H_2SiF_6$ ,  $Na_2SiF_6$ , w ogóle  $X_2SiF_6$ . Krzem więc zbliżałby się do metali: platyny, palladu i analogów.

Atom *tłenu* uważano powszechnie za dwuwarty i często przytaczano go jako przykład <sup>(2)</sup> niezmiennej wartości. Tymczasem badanie nowo odkrytych niektórych związków do innych doprowadza wniosków, okazując mianowicie, że analogia tlenu z siarką i pod tym względem istnieje, że można tlen zaliczyć do grupy *artiad*, zarówno jak siarkę i krzem. Za daną teorią nadzwyczaj przemawia możliwość podciągnięcia wszystkich faktów pod jej systematyzację; jeżeli, nie pozostawiając na uboczu żadnych zjawisk, nie tworząc żadnych wyjątkowych kategorii, daje się zastosować równie dobrze do wszystkich dokładnie zbadanych zjawisk i stwierdzonych obserwacji. Sądźmy przeto, że podciągnięcie tlenu pod prawa, rządzące wartością siarki lub węgla, będzie w oczach niejednego chemika poważnym argumentem na korzyść tych ogólnych zarysów chemicznej systematyki, które tu skreślić usiłujemy. Usprawiedliwimy więc, o ile możności, przypuszczenie czterowartości tlenu.

<sup>(1)</sup> FRIEDEL et CRAFT, *Ann. Chim. Phys.* (4), tome IX, p. 32.

<sup>(2)</sup> Np. RADZISZEWSKI. Zob. *Rocznik Towarz. Naukow. Krakowsk.* tom XIX, (Og. Zbioru XLII), poszyt 3, 1871, str. 49-50, porówn. 45-46.

I. Nadzwyczaj tu ważnem jest odkrycie przez FRIEDLA ciała wzoru  $(\text{CH}_3)_2\text{OHCl}$  <sup>(1)</sup>, przedstawiającego pierwszy przykład czterowartości tlenu. Dla wyrażenia budowy ciała tego można przedstawić trzy diagramy :



lub

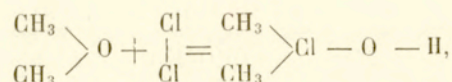


wreszcie

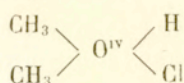


W pierwszym przypuszczeniu połączenie to byłoby molekularnem; można więc przeciwko niemu zastosować wszystkie uwagi, obszernie na innym miejscu co do tej hipotezy spisane; FRIEDEL przytoczył zresztą w cytowanej pracy kilka ścisłych doświadczeń, nie pozostawiających wątpliwości co do atomistycznego składu badanego połączenia.

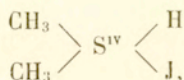
Formuła (3), zawierająca tlen jako atom czterowarty, wydaje nam się prawdopodobniejszą, niż przypuszczenie drugie (2); najprzód dla tego, że zjawisko powstawania wspomnianego ciała według schematu



byłoby niezgodnem z pojęciem nauki o powinowactwie pomiędzy sobą wodoru, chloru i tleny. Powinowactwo tleny do chloru jest znacznie silniejszym, niż wodoru do chloru, nie jest więc przypuszczalnem, żeby atom tleny mógł rozerwać cząsteczkę  $\text{H} - \text{Cl}$ ; okoliczności tej nadałoby więcej jeszcze znaczenia zbadanie zachodzących tu zjawisk termicznych; o tym jednak przedmiocie FRIEDEL nie mówi w swej pracy. Jako drugą okoliczność, przemawiającą za przyjęciem raczej formuły, oznaczonej cyfrą (3) można, jak sądzimy, uważać analogię ciała



z połączeniem CANOURS'a

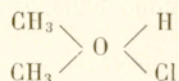


w którym przypuszczenie siarki czterowartej jest najprostszą i najnaturalniejszą hipotezą. Jeżeli czterowartość atomu siarki nikogo nie razi, dla czego nie mielibyśmy przyjąć podobnej hipotezy odnośnie do ciała, którego analogia ze związkem, otrzymanym przez CANOURS'a, jest oczywistą?

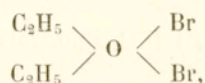
<sup>(1)</sup> *Comptes Rendus*, tom LXXXI, str. 152 i 236, (1875).

<sup>(2)</sup> Porówn. WURTZ, *La Théorie Atomique*, (1879), p. 169, 170, 183.

Trzecim dowodem przeciwko formule drugiej, a za wzorem :

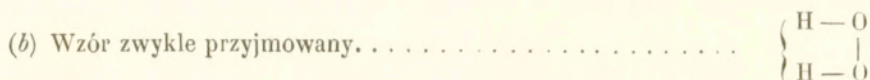
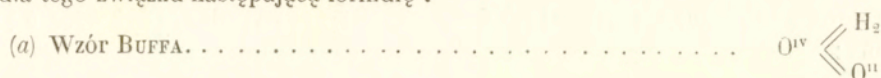


jest podobieństwo ciała tej budowy z połączeniem SCHUETZENBERGER'a



w którym atomy bromu znajdują się na miejscu atomów wodoru i chloru; ponieważ zaś atomy te bromu Br<sub>2</sub>, jako równoważne pod względem chemicznym, muszą być w niem równowarte i w sposób identyczny z atomem tlenu związane, a zatem to samo, wnioskujemy, ma miejsce z atomami H i Cl w (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OHCl.

II. Do związków, w których tlen zdaje się być czterwartym, należy woda utleniona. BUFF podaje <sup>(1)</sup> dla tego związku następującą formułę :



Ponieważ kwestyę cząsteczkowej budowy wody utlenionej wyświetlić można jedynie przez porównywanie jej z analogicznymi tlenkami, przeto nie będziemy tu jeszcze przesądzać, który z dwóch układów jest prawdopodobniejszy; zauważmy tylko, że reakcye wody utlenionej nie wskazują wyraźnie, na której z dwóch przytoczonych hipotez należy się zatrzymać. Łatwe bowiem oddawanie tlenu tłomaczy się równie dobrze za pomocą diagramu



jak dążeniem cząsteczki



do prostszego układu.

III. Szukając więc analogii, zwróćmy się do tlenków Mn<sub>2</sub>, BaO<sub>2</sub>, SrO<sub>2</sub>, za ogólny typ których weźmy RO<sub>2</sub>. Oto trzy <sup>(2)</sup> możliwe kombinacye układu atomów w cząsteczce tych ciał :



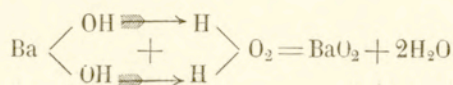
<sup>(1)</sup> BUFF *Grundlehren der Theoret. Chemie*, str. 63, (1866).

<sup>(2)</sup> BUFF, (*Grundl. Theoret. Chem.* str. 62), rozpatruje wzór czwarty: O<sup>I</sup> — Ba — O<sup>I</sup>, nie zasługujący na bliższe roztrząsanie.

<sup>(3)</sup> i <sup>(4)</sup> BUFF, *loco citato*.

<sup>(5)</sup> WURTZ, *La Théorie Atomique*, p. 159, 168.

Porównywając fakta, mogące wyjaśnić budowę cząsteczkową tych ciał, dochodzimy do wniosku, że układy, oznaczone lit. *a* i *b*, są nieprawdopodobne. Tak np. reakcja:

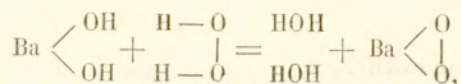


wykazuje niewątpliwie analogię ciał  $\text{BaO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  i pozwala wnioskować, że atomy tlenu w wodzie utlenionej i w tlenkach  $\text{RO}_2$  identycznie są ułożone; wobec tego wzór  $\text{R} \begin{array}{c} \text{O} \\ \llcorner \\ \text{O} \end{array}$  staje się nieprzypuszczalnym, gdyż pociągałby za sobą niemożliwy układ  $(\text{H}_2)^{\text{iv}} \begin{array}{c} \text{O} \\ \llcorner \\ \text{O} \end{array}$ .

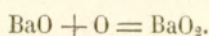
Na podstawie faktu tego odrzucilibyśmy wzór  $\text{R} \begin{array}{c} \text{O} \\ \llcorner \\ \text{O} \end{array}$ .

Rozważywszy przypuszczenie pierwsze, weźmy pod uwagę wzór, oznaczony literą *b*.

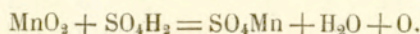
Jeżeli analogia z wodą utlenioną nie stanowi już trudności w tym przypadku, gdyż wzór *b* powyższą reakcję wyjaśnia:



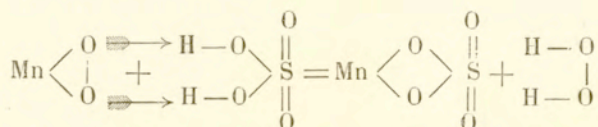
to z drugiej znowu strony przeciwko niemu przemawia zjawisko



Jeżeli bowiem i atom  $\text{Ba}$  i atom  $\text{O}$  są dwuwarte w cząsteczce  $\text{BaO}$ , jeżeli  $\text{BaO}$  stanowi cząsteczkę zupełnie nasyconą, to dążność jej do włączenia pomiędzy siebie jeszcze atomu tlenu i *wytworzenia* za pomocą prostej syntezy (nie zaś pod wpływem podwójnego rozkładu) *łańcucha tlenowego*, byłaby zjawiskiem zupełnie niezrozumiałem i nie dającym się pogodzić z faktem, że wszystkie połączenia, przy badaniu których niektórzy chemicy odwołują się do hipotezy łańcuchów tlenowych, ulegają samowolnemu rozkładowi. Przypuszczenie to natrafia jeszcze na następujący zarzut: gdyby  $\text{MnO}_2$  było zbudowane według wzoru oznaczonego literą *b*, to powinna w następującej reakcji powstawać woda utleniona, nie zaś woda i tlen, jak to ma miejsce:



A mianowicie oczekiwaiby należało:

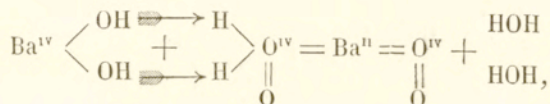


Wreszcie wzór  $\text{R} \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$  przypuszcza możliwość istnienia związków z atomami tlenu związanymi w łańcuchy, którym zrobić można zarzuty, wyżej przytoczone.

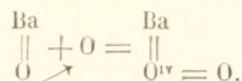
Wzór zaś trzeci (*c*) prowadzi do należytego wyświeślenia zachowania się  $\text{MnO}_2$  z kwasem siarczanym. I rzeczywiście: wzór ten przypuszcza nierównoważność dwóch atomów tlenu, wchodzących w skład cząsteczki  $\text{MnO}_2$ . Na podstawie tego wniosku łatwo teoretycznie przewidzieć, że dwa atomy te nie

będą się zachowywały w reakcyach identycznie. I tak też jest rzeczywiście: gdy jeden atom tlenu wiąże dwa atomy wodoru, drugi, ponieważ nie jest mu równoważny, pozostaje chwilowo wolnym, następnie zaś łączy się z atomem tlenu, powstałym przez oddziaływanie dwóch innych cząsteczek  $\text{SO}_4\text{H}_2$

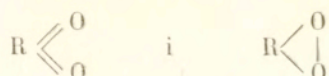
i  $\text{MnO}_2$ . Wreszcie broniony tu diagram  $\begin{matrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{matrix} \text{O}^{\text{IV}}$  nie stoi w sprzeczności ani ze zjawiskiem:



ani z odczynem



Ogół więc faktów nakłania do wniosku, że dla związków  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{SrO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  wzory

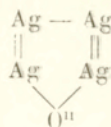


nie dość zadawalająco godzą się z faktami i, że upadając, torują drogę przypuszczeniu budowy:

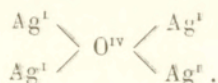


IV. Badając budowę tlenku srebra, odkrytego przez WOEHLER'a <sup>(1)</sup> i mającego formułę  $\text{Ag}_4\text{O}$ , znajdujemy, że tylko dwa sposoby wyrażenia jego struktury są możliwe:

(a)

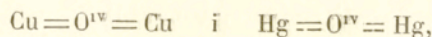


(b)



Układ atomów srebra, wskazany przez formułę (a) byłby faktem najzupełniej niezwykłym i przykładem w zupełności odosobnionym; łańcuch z atomów srebra złożony równie jest nieprawdopodobnym, jak podobny układ atomów w związkach tlenowych. Ponieważ przeto na formułę (a) zgodzić się niemożna, wzór drugi (b) stanowi hipotezę co najmniej prawdopodobną.

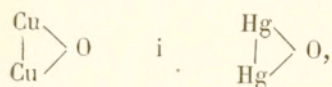
V. Niema już tej względnej pewności w tlenkach  $\text{Cu}_2\text{O}$  i  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Jakkolwiek bowiem analogia ich z  $\text{Ag}_4\text{O}$ , analogia stwierdzona przez reakcyę, w których  $\text{Ag}_2$  wchodzi na miejsce  $\text{Cu}_2$  <sup>(2)</sup>, przemawia za wzorami:



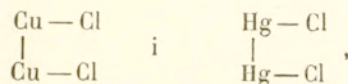
<sup>(1)</sup> Zob. *Ann. Chem. Pharm.* (1839), Bd. XXX, str. 1.

<sup>(2)</sup> A. GEUTHER *Ann. Chem. Pharm.* Bd. CXIV, str. 121.

nie należy jednak zapominać, że wzory :



wobec istnienia chlorków  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  i  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$



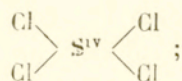
niemniej są możliwe do przyjęcia.

GEUTHER w swym wykładzie chemii <sup>(1)</sup> robi tlen dwu i jednowartym. Nie widzimy podstawy do takiego przypuszczenia.

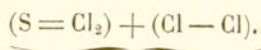
Kończąc o tlenie, wyprowadzamy z powyższych uwag ogólny wniosek, że tlen może być czterowartym, jakkolwiek liczba takich przypadków jest, stosunkowo do ogólnej liczby jego połączeń, dość szczupłą. Z dziewięciu bowiem związków, których wewnętrzną budowę roztrząsaliśmy, czterowartość tlenu w dwóch ( $\text{Cu}_2\text{O}$  i  $\text{Hg}_2\text{O}$ ) jest równie możliwą, jak i przeciwna hipoteza; w siedmiu zaś ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{OHCl}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OBr}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{SrO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Ag}_4\text{O}$ ) jest nadzwyczaj prawdopodobną. Rezultat taki pozwala zaliczyć tlen do grupy siarki, krzemu i węgla, a zatem do szeregu pierwiastków o wartości zmiennej stopniami parzystymi.

Siarka, która będzie typem dla selenu i telluru, jest w bardzo wielu związkach pierwiastkiem dwuwartym: w siarkowodorze  $\text{H}_2\text{S}$  i jego pochodnych, i zawsze tam, gdzie nie jest jądrem cząsteczki, np.  $\text{CS}_2$ ,  $\text{HgS}$  i t. p. Nie będziemy więc rozpatrywali związków, w których siarka jest w minimum swej wartości, zwrócimy raczej wyłączną uwagę na połączenia, zawierające ją jako atom cztero i sześciowarty.

I. Dla oznaczenia wartości danego pierwiastku niezaprzeczenie najlepszym jest środkiem rozważanie połączeń podwójnych, szczególnie, gdy w skład ich wchodzi jednowarte atomy lub atomowe grupy. Takich właśnie związków dla udowodnienia stopniowania wartości siarki posiadamy znaczną liczbę. Najprostszym z nich jest czterochlorek  $\text{SCl}_4$ , odkryty przez MICHAELIS'a. Budowę ciała tego bezwątpienia wyrazić należy przez układ



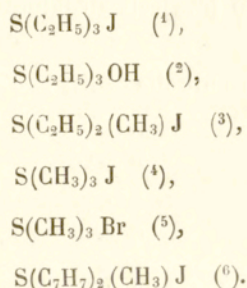
stronniczy jednak zasady połączeń molekularnych, opierając się na łatwej jego rozkładalności, sądzą, że jest to związek dwóch cząsteczek, wzoru



<sup>(1)</sup> A. GEUTHER, *Lehrbuch der Chemie*, 1870, str. 15-16.

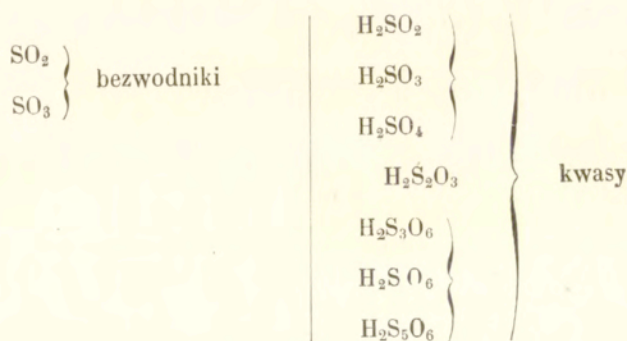


Zwróćmy się więc do innych o wiele stałszych połączeń, których konstytucya wykazana, potwierdzi przez analogię wzór  $S \equiv Cl_4$ . Są niemi :

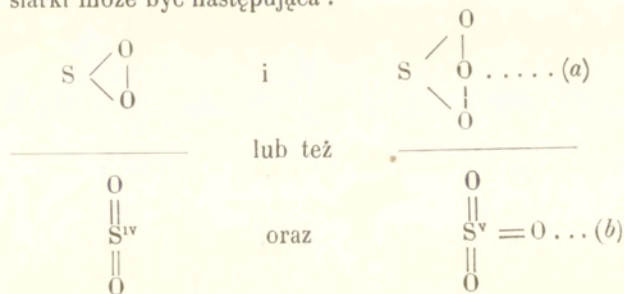


Ciało  $S(C_2H_5)_2 (CH_3)J$  dało powód do dyskusji pomiędzy PP. KRUEGER<sup>(7)</sup> i LOSSEN<sup>(8)</sup>. Pierwszy, opierając się na swych doświadczeniach, przeprowadzonych na wzór badań W. MEYER'a i LECCO<sup>(9)</sup>, uważa je za połączenie molekularne; drugi atoli dowiódł, że doświadczenia KRUEGER'a były bądź niestaranne, bądź niedostateczne.

II. Po odkryciach więc tego rodzaju czterowartość siarki nie może ulegać wątpliwości. Potwierdza ten wniosek rozpatrzenie budowy kwasów tlenowych siarki, których formuły przedstawiają się, jak następuje :



Budowa bezwodników siarki może być następująca :



(1) i (2) OEFELE, *Ann. Chem. Pharm.* Bd. CXXXII, str. 82.

(3) DEHN, *Ann. Chem. Pharm.* Supplbd. IV, str. 83.

(4) DEHN, *l. c.*; CAHOURS, *Comptes Rendus*, tom LX, p. 620; tom LXXX, p. 1317.

(5) CAHOURS. *l. c.*

(6) SCHOELLER, *Berichte d. deutsch. Chem. Ges.* Jahrg. VII. str. 1274 (1874).

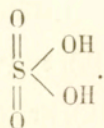
(7) (Kolbés) *Journal für praktische Chemie*, Bd. XIV, str. 193.

(8) (Liebig's) *Annalen für Chemie*, Bd. 186, str. 86.

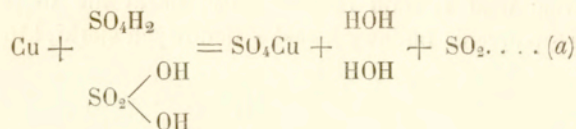
(9) Patrz, w początku niniejszej pracy.

Innych kombinacji niema. Ponieważ zaś przypuszczenie łańcuchów tlenowych nie da się pogodzić z uznaniami w nauce faktami i pojęciami, jakieśmy to już obszernie wyłuszczali, opierając się na wielu dowodach, jedyną więc możliwą do przyjęcia strukturą jest formuła, zawierająca siarkę cztero i sześciwartą.

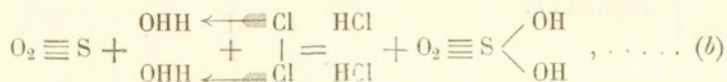
III. Należy teraz usprawiedliwić formułę dla  $\text{SO}_4\text{H}_2$  :



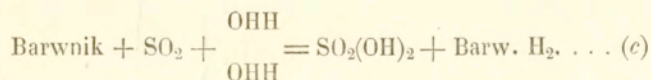
Przypuszczamy w niej istnienie dwóch grup hydroksylowych, gdyż oba atomy wodoru dają się podstawić przez metale; pozostały zaś (dwuwartny) rodnik  $\text{SO}_2$  musi być zbudowany, jak rozważony już bezwodnik siarkawy ( $\text{SO}_2$ ); budowa bowiem kwasów tlenowych siarki ściśle się wiąże z konstytucją jej bezwodników, a mianowicie : do  $\text{SO}_2$  zostają przyłączone grupy hydroksylowe, przyczem atomy tlenu pozostają w  $\text{SO}_4\text{H}_2$  w ten sam, jak w  $\text{SO}_2$ , sposób połączone z S. Okazują to następujące reakcje :



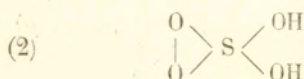
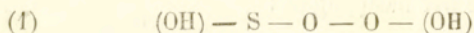
lub też



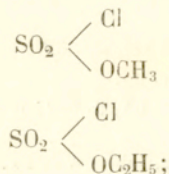
wreszcie działanie bezwodnika siarkowego na barwniki :



Pozostałe dwa, możliwe do zbudowania układy, wyrażające strukturę cząsteczki  $\text{SO}_4\text{H}_2$  :

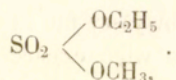
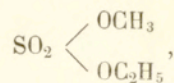


mniej lub więcej wymagają już odrzuconego dziś przez większość chemików przypuszczenia, że tlen łączy się sam ze sobą, tworząc łańcuchy. Pozostaje więc formuła z siarką sześciwartą. Dodajmy, że budowę tę, wyprowadzoną teoretycznie, potwierdzają prace BEHREND'a (<sup>1</sup>), stanowczo przemawiające przeciwko wyłącznej dwuwartości atomu siarki. Przez działanie na chlorek siarkowodoru raz alkoholem metylowym, raz etylowym, otrzymał on metylo i etylo-chlorek siarkowodoru, ciała :

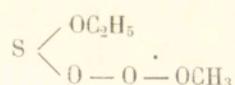
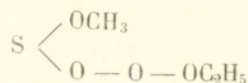


(<sup>1</sup>) *Journal für praktische Chemie*, Bd. XV, str. 39.

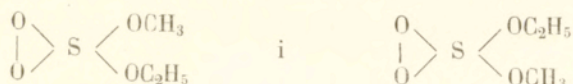
przez traktowanie pierwszego z tych związków alkoholem etylowym, drugiego zaś metylowym, powstały siarczany : metylo-etylowy i etylo-metylowy :



Jeżeliby siarka w kwasie siarczanym była dwuwartą, wynikałaby ztąd nierównoważność atomów wodoru, i otrzymane siarczany powinnyby być rozmaite :



Jeżeli zaś prawdziwą jest hipoteza, że budowie kwasu siarczanego odpowiada wzór, przypuszczający cztero lub sześćwartość atomu siarki, to powstałe związki powinny być identyczne :

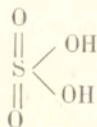


lub :

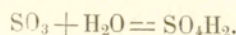


BEHREND, udowodniwszy doświadczalnie tożsamość obu substancyj, tem samem wykluczył z nauki pojęcie wyłącznej dwuwartości siarki. Z dwóch zaś pozostałych wzorów wydaje nam się prawdopodobniejszym ostatni, gdyż diagram pierwszy, opierając się na tak sztucznym środku, jakim jest hipoteza łańcuchów tlenowych, nie uwzględnia przytem stopniowania w składzie kwasów  $\text{S}^{\text{II}}\text{O}_2\text{H}_2$ ,  $\text{S}^{\text{IV}}\text{O}_3\text{H}_2$ ,  $\text{S}^{\text{VI}}\text{O}_4\text{H}_2$ .

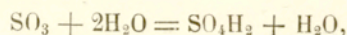
Budowa



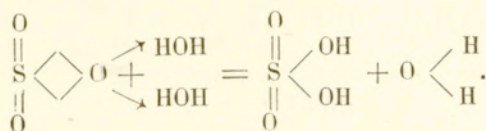
nie zgadza się z szematem, jaki zwykle podają dla objaśnienia syntezy  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , a mianowicie :



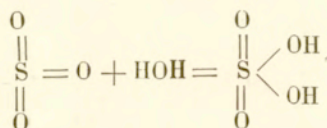
Sądźmy, że reakcję tę należałoby inaczej pojmować :



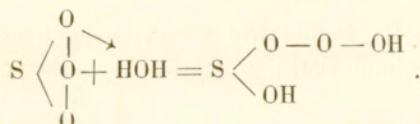
czyli



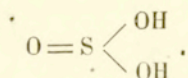
Tym więc sposobem uważamy proces powyższy nie za syntezę, lecz za *metatezę* dwóch grup hydroksylowych na miejsce atomu tlenu; druga więc cząsteczka wody nie pozostaje, jakby się to zdawać mogło, bezczynną, ale wchodzi w reakcję, rozkładając się. Pogląd taki wydaje się racjonalniejszym, gdyż dwie cząsteczki nasycone, jak  $\text{SO}_3$  i  $\text{H}_2\text{O}$  mogą pręcej ulegać metatezie niż syntezie. Zjawisko to byłoby równie niezrozumiałem, czybyśmy kwas siarczany budowali, jak powyżej, czy gdybyśmy doń zastosować chcieli łańcuchy tlenowe :



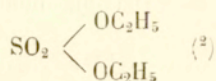
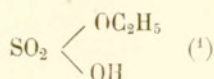
lub



. Na podstawie faktu, że w kwasie  $\text{SO}_3\text{H}_2$  dwa atomy wodoru dają się podstawić przez metale mamy prawo sądzić, że istnieją w nim dwie grupy hydroksylowe, połączone z dwuwartym rodnikiem  $(\text{SO})^{\text{IV}}$ ; atom siarki jest więc w związku tym czterowartym. Z tego wynika, że kwas  $\text{SO}_3\text{H}_2$  ma budowę :

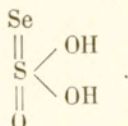


Ze i ten kwas nie powstaje przez syntezę  $\text{SO}_2$  z  $\text{H}_2\text{O}$ , dodawać nie potrzeba. Dwie grupy hydroksylowe podstawiają jeden atom tlenu w  $\text{SO}_2$ ; pogląd taki uzasadniono już powyżej. Ponieważ wreszcie i w kwasie  $\text{SO}_2\text{H}_2$  przyjęte wypada istnienie dwóch grup hydroksylowych, wynika więc ztąd wzór bardzo podobny  $\text{S}(\text{OH})_2$ . W taki sposób liczba połączeń, zawierających siarkę cztero i sześciowartą, staje się stosunkowo znaczną; do nich bowiem, oprócz soli kwasów siarki, będą należały także połączenia organiczne, od nich pochodne. Tak np. :

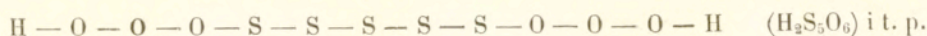


(1) i (2) Patrz BUFF, *Grundlehren*, etc. str. 128.

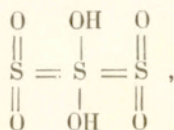
oraz inne związki analogiczne, jak np. odkryty przez RAETHKE'go (1)



V. Co do tak zwanych kwasów tionowych  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ ,  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ,  $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ , « skład ich jest tak problematycznym », jak powiada RAMELSBERG (2), że o wewnętrznej konstytucji kwasów, których reakcje nie wiele znamy, nic pewnego powiedzieć nie można. Nadzwyczaj jednak skomplikowana ich budowa, znaczna liczba atomów, wchodzących w skład ich cząsteczek, pozwalają przypuszczać, że wartość siarki jest w nich stosunkowo wysoka, zwłaszcza, że przypuszczenie jej dwuwartości pociąga za sobą taki np., nader nieprawdopodobny układ :



O wiele prawdopodobniejszą jest formuła, zasadzająca się na wielowartości siarki; tak np. dla  $\text{S}_3\text{O}_6\text{H}_2$  :



którą podajemy jako czystą hipotezę.

Wreszcie jeszcze jeden dowód przekonujący, bo doświadczalny. BUFF w swych poszukiwaniach nad objętością atomową (3) pierwiastków doszedł do wniosku, że objętość atomowa siarki nie jest wielkością stałą; że zmienia się wraz z jej wartością. Na dowód przytacza następujące cyfry :

Obj. at. . . . .	$\text{S}^{\text{II}} = 27,3 - 28,3$
. . . . .	$\text{S}^{\text{IV}} = 22,6$
. . . . .	$\text{S}^{\text{VI}} = 12,0.$

Na równi z objętością atomu siarki zmienia się i ciepłok jego; ciepłok ten dla  $\text{S}^{\text{VI}}$  wynosi 3,8, gdy dla  $\text{S}^{\text{II}}$  5,4 (4). Poszukiwaniom tym przypisujemy rzeczywistą doniosłość; pokazują one bowiem, że istnieje związek pomiędzy własnościami ciał a ich atomową budową, co stanowi początek systematyzacji faktów chemii doświadczalnej; dowodzą one, że wartość jest rzeczywistą własnością atomu, skoro jej stopniowanie pociąga za sobą zmianę fizycznych własności związków; stwierdzają, że wartość jest zmienną prawidłowo; wskazują wreszcie w danym przypadku, że formuły, którymi wyraziliśmy układ atomów w związkach siarki, są prawdziwe. Tak np. w bezwodniku  $\text{SO}_3$  atom siarki posiada obj. = 12,0; jest to więc atom sześciowarty.

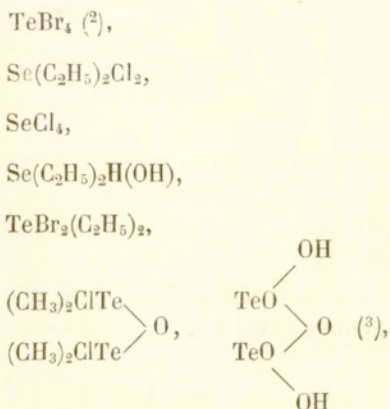
(1) *Bulletin de la Soc. Chim.* 1865, tom IV, p. 347, tom VI (1866). p. 314.

(2) RAMELSBERG, *Grundriss der Chemie*, (1874), 4<sup>e</sup> Aufl. str. 71.

(3) *Berichte der Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte zu Hannover* (1865), str. 134.

(4) BUFF *Ann. Chem. Pharm. Suppl.* IV, str. 169, (1866).

Co się *selenu* i *telluru* tyczy, możemy powiedzieć, że wielowartość ich jest jeszcze widoczniejszą. Obok wielu związków typu  $\text{SeX}_4$  <sup>(1)</sup> a także  $\text{TeX}_4$ , np. :



w których pierwiastki te są niezaprzeczenie czterowarte, istnieją jeszcze połączenia, jak  $\text{TeS}_3$  <sup>(4)</sup>, zbudowane oczywiście w sposób następujący:  $\text{Te} \equiv \text{S}_3$ . WURTZ wymienia jeszcze <sup>(5)</sup> związek  $\text{Se}^{\text{VI}}\text{J}_6$ , którego istnienie niezupełnie jest stwierdzonem.

Do grupy rozpatrzonych tu pierwiastków o wartości parzystej, zaliczyć należy znaczną liczbę metalów. Ogólnie zastosować się do nich daje prawo, że wartość ich wzrasta aż do pewnego maximum; przytem często brak związków, dowodzących stopni krańcowych, co jednak, wobec wybitnie tu występujących analogii ogólności wyprowadzonych praw nie narusza. Metalami o wartości parzystej są : Ba, Ca, Sr, Mg, Zn, Cd, Jn, Mn; Mo, W; Cu, Hg, Pb; Pt, Pd, Ru, Jr, Os, Ti, Th, Zr; Fe, Co, Ni.

O wartości pierwszych metalów dostatecznie świadczą następujące ciała :

Typ $\text{MX}_2$	BaO, BaCl <sub>2</sub> , SrO, Ca(OH) <sub>2</sub> , MoCl <sub>2</sub> , WCl, MgSO <sub>4</sub> , ZnS, i t. p.
Typ $\text{MX}_4$	CaCl <sub>4</sub> , MoS <sub>2</sub> , WCl <sub>4</sub> , MoCl <sub>4</sub> , W(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (RICHE).
Typ $\text{MX}_6$	MoOCl <sub>4</sub> , WCl <sub>6</sub> , MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , MoCl <sub>6</sub> .

ROSCOE, który związki wolframu badał, znalazł jakoby dla jednego z nich formułę  $\text{WCl}_5$ . Sądzymy jednak, że wyliczenia ROSCOE'go wymagałyby sprawdzenia. Jeżeliby było skonstatowanem, że wolfram tworzy związki  $\text{WCl}_4$ ,  $\text{WCl}_5$ ,  $\text{WCl}_6$ , byłby to fakt, chociaż odosobniony, ale nie do pogodzenia z rozwijaną w tej pracy teorią wartości atomów.

Miedź, rtęć, platyna i jej analogi, ołów, cyrkon z pokrewnemi sobie, wreszcie uran, żelazo

(1) A. WURTZ, *Dictionnaire de Chimie*, tom. II, p. 4464.

(2) WURTZ, *l. c.* tom. I, p. 669.

(3) WURTZ, *l. c.*, tom. III, p. 299.

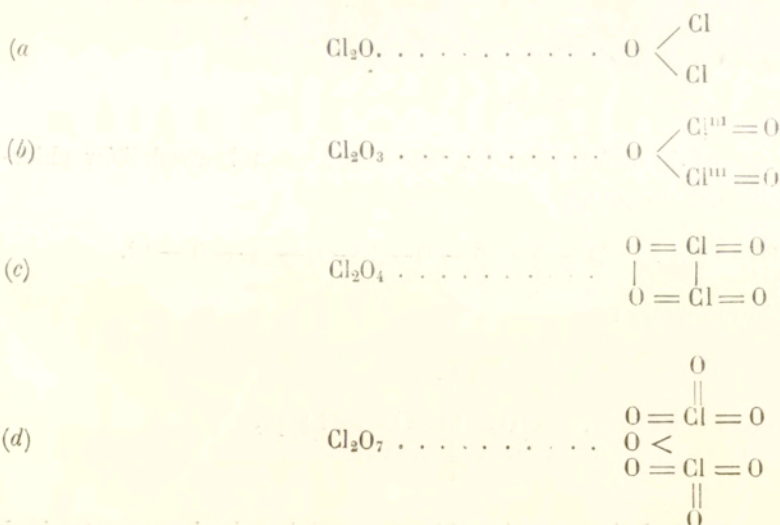
(4) WURTZ, *l. c.*, tom III, p. 300.

(5) « BERZELIUSZ roztrząsał jego istnienie », (WURTZ *l. c.*, tom III, p. 298).

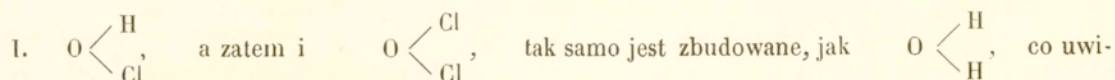
z niklem i kobaltem, tworzą związki prawidłowe, typów :  $MX_2$ ,  $MX_4$ ,  $MX_6$ . Dość przeto będzie je wyliczyć :

Metale.	Ich związki.		Które badali.
Cu	CuCl <sub>2</sub>	CuO <sub>3</sub>	
Hg	HgS		
Mn	Mn(OH) <sub>2</sub>	Mn(OH) <sub>4</sub> MnO <sub>3</sub>	
Pb	PbO		CAHOURS.
	Pb(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	Pb(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	LOEWIG.
Pt	PtO	PtCl <sub>4</sub>	
	PtCl <sub>2</sub>	PtBr <sub>4</sub>	V. MEYER (1880).
		Pt(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	DEVILLE, DEBRAY.
		OsO <sub>2</sub> K <sub>2</sub>	CLAUSS.
Zr	ZrO		
Ti	TiO		
		ZrBr <sub>4</sub>	MELLISS.
		ZrCl <sub>4</sub>	DEVILLE, TROOST.
Fe	FeO	FeS <sub>2</sub>	
Ur	UrO	Ur <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	PELIGOT.

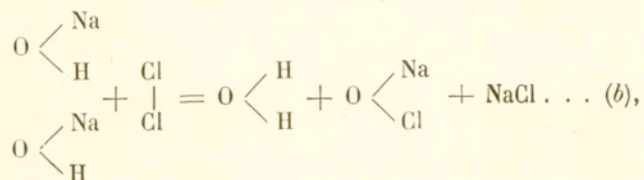
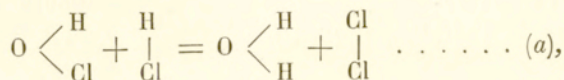
Drugą grupę pierwiastków stanowią ciała proste o wartości nieparzystej atomów. Chlor, brom, jod pod względem wartości są tak do siebie podobne, tak analogiczne tworzą połączenia, że przyjąwszy atom np. chloru za typ, rozważać będziemy tylko połączenia tego pierwiastku. W wielkiej liczbie związków chlor jest jednowarty; lecz zmienność jego wartości występuje i jasno uwiadcza się na tlenkach i kwasach. Połączenia te chloru z tlenem mają zapewne następującą budowę :



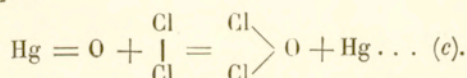
Formuły te, bynajmniej nie dowolne, potwierdzają się przez chemiczne reakcje oraz sposoby powstawania rozpatrywanych związków.



daczniają następujące reakcje :

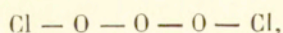


wreszcie sposób powstawania  $Cl_2O$  :

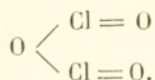


Oddziaływania te dostatecznie, o ile sądzimy, udowadniają formułę  $\begin{matrix} Cl \\ \diagdown \\ \diagup \\ Cl \end{matrix} O$ .

II.  $Cl_2O_3$  otrzymuje się z  $As_2O_3$ . Ponieważ zaś, jak to ogólnie przypuszczają, arsen w tym tlenku jest trójwartwy, tem samem i chlor prawdopodobnie nie jest tu w minimum swej wartości. Gdy dołączymy do tego jeszcze okoliczność, że jedyne inne ugrupowanie atomów, które przedstawić można :



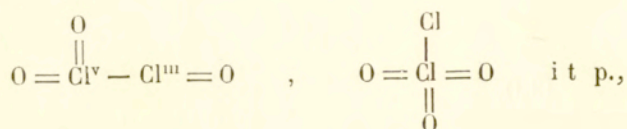
pociągałoby za sobą przypuszczenie łańcuchów tlenowych, sądzimy, że prawdopodobniejszą wyda się budowa



III. Te same uwagi należy stosować do dwóch ostatnich wyrazów szeregu bezwodników chlo-  
rnych  $Cl_2O_4$  i  $Cl_2O_7$  a zarazem odrzucić diagramy



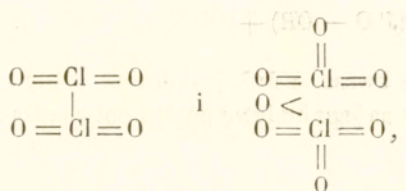
Można wprowadzić jeszcze zbudować wzory :



ale przypuszczają one nierównoważność dwóch atomów chloru, znajdujących się w cząsteczkach

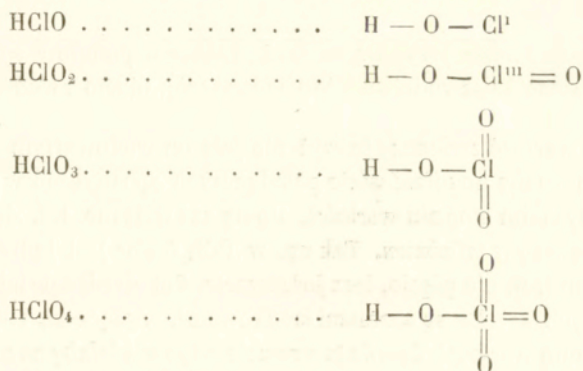


bezwodników chlornych, czego bynajmniej nie potwierdzają reakcje tych ostatnich. Z tego powodu niepodobna się zgodzić na formuły z rozmaitemi wartościami dla atomów chloru. Pozostają więc formuły racjonalne :



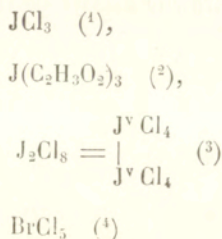
w zupełności zgodne z reakcjami połączeń, którym odpowiadają, o tyle, o ile odczyny te są nam znane.

IV. Wzorum bezwodników chloru odpowiadają następujące formuły dla kwasów jego :



Formuły te zgadzają się z jednej strony z budową już roztrząsnietą bezwodników (gdyż chlor jest jednakowej wartości w każdym kwasie i odpowiadającym mu bezwodniku). Z drugiej zaś, gdy przyjmiemy, że istnieje w powyższych kwasach jedna grupa hydroksylowa, to należy przypuścić, że atom chloru jest bezpośrednio z tą grupą hydroksylową oraz z atomami tlenu związany, co doprowadza wprost do powyżej wypisanych wzorów.

Prócz tego *jod* i *brom*, tak pokrewne z chlorem, tak zbliżone doń chemicznem swem zachowaniem się, tworzą połączenia, w których są bez zaprzeczenia trój i pięciowarte np. :



i wodany (kwasy), w których są jeszcze wyższej wartości (5)



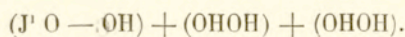
(1) i (2) SCHUETZENBERGER.

(3) KAEMMERER, *Journal f. prakt. Chem.* Bd. LXXXIII, str. 83.

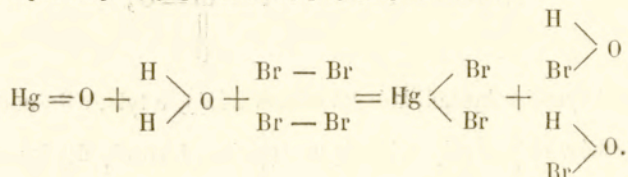
(4) Ad. WURTZ, *Dictionnaire* tom. I, p. 669.

(5) Ad. WURTZ, *Théorie Atomique*, p. 169.

do których hipoteza łańcuchów w zupełności stosować się nie da. Dla uniknięcia prostej hipotezy jodu siedmiowartego, stronnicy stałej wartości przyjmowałyby musieli diagram



Proces wreszcie powstawania kwasu  $HBrO$ , jakkolwiek różny od sposobu powstawania kwasu  $HClO$ , również jednak wyłożony na jego budowę pogląd potwierdza :

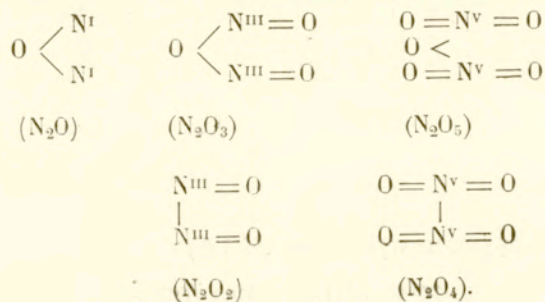


Analogia ta popiera poprzednie nasze przypuszczenia, że i chlor w podobny sposób zmieniać może swoją wartość, że więc w kwasach i bezwodnikach jest jedno, trój, pięć i siedmiowarty.

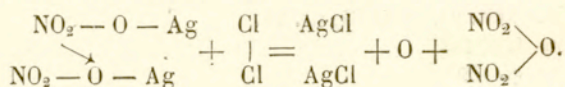
Jeżeli atom chloru np. ma wartość zmienną, to czyż nie jest on wielowartym w  $HCl$ ,  $KCl$ ,  $NH_4Cl$ ,  $PCl_3$  i t. d.? Tak nie jest, i możnaby uogólnić wiele pojedynczych spostrzeżeń w orzeczeniu, że tylko atomy wiążące *moga* być w wysokim stopniu wartości, atomy zaś wiązane t. j. związane bezpośrednio tylko z jednym atomem, są zawsze w *minimum*. Tak np. w  $PCl_5$  fosfor jest jądrem i wiąże wszystkie atomy chloru; są one więc nie trój, nie pięć, lecz jednowarte. Potwierdzenie tej myśli przedstawiają związki  $JCl_3$  i  $BrCl_5$ , w których J i Br są atomami środkowymi, wiążącymi, i są trój i pięciowarte, gdy atomy chloru są w minimum wartości. Zasada ta wreszcie odpowiadałaby na zarzuty przeciwników wartości zmiennej, zasadzające się na tem, że w ciałach np. typu  $RCl_5$ , Cl możnaby zrobić np. pięciowartym, więc R dwudziestopięciowartym.

Zwróćmy się teraz do połączeń *azotu*. Połączenia jego z pierwiastkami jednowartymi okazują, że jest to ciało trój i pięciowarte, lecz że może występować jako jedno lub siedmiowarty pierwiastek. Rozważmy najprzód budowę tlenków azotu; następnie zaś uzasadnimy przypuszczenie jedno i siedmiowartości jego.

Wykazaliśmy już, że wypada podwoić formuły  $NO$  i  $NO_2$ ; opierając się na tem, rozdzielimy związki tlenoazotne na następujące dwa szeregi, pokrewne klasyfikacyi związków chloru :



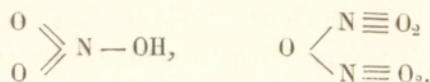
Sposób otrzymywania bezwodnika  $N_2O_5$  wyraźnie okazuje, że cząsteczka jego składa się z dwóch jednowartych rodników  $NO_2$ , połączonych za pośrednictwem atomu tlenu :



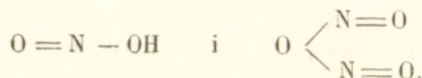
Chodzi więc tylko o określenie układu atomów nie w cząsteczce  $N_2O_5$ , ale w grupie  $NO_2$ . Budowę jej wyświetla kwas azotny  $NO_3H$ , którego cząsteczka, ponieważ zawiera jeden hydroksyl, zbudowaną być musi wedle jednego z następujących diagramów :



Dwa pierwsze pociągają za sobą przyjęcie łańcuchów tlenowych; azot przeto w rodniku  $NO_2$  musi być pięciwartym. Wynikają ztąd dla kwasu azotnego  $NO_3H$ , oraz dla jego bezwodnika  $N_2O_5$  następujące wzory :

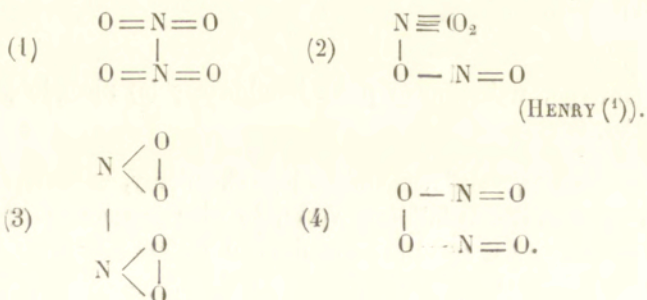


To samo rozumowanie, zastosowane do kwasu  $NO_2H$  i bezwodnika jego  $N_2O_3$ , doprowadza do wzorów analogicznych

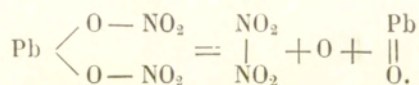


O tlenku  $N_2O$  powiemy dalej.

Biorąc z kolei pod uwagę szereg drugi, zauważmy, że dla ciała  $N_2O_4$  możnaby zbudować cztery wzory :



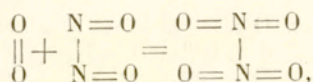
Następujący odczyn wyklucza przypuszczenie HENRY'ego :



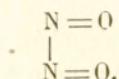
Wzór (2) jest jeszcze dyssymetrycznym, przypuszcza nierównoważność atomów azotu w tej cząsteczce, co by się powinno ujawnić w jej reakcyach; dwa zaś ostatnie diagramy (3, 4) sprzeciwiają się za-

(1) *Revue Scientifique*, 1874, n° 13, p. 301.

sadom, na których opieraliśmy się, omawiając hipotezę łańcuchów tlenowych. Pozostaje więc, jako jedyna prawdopodobna formuła,  $\begin{array}{c} \text{N} \equiv \text{O}_2 \\ | \\ \text{N} \equiv \text{O}_2 \end{array}$ . Ponieważ zaś przez bezpośrednie utlenienie ciała  $\text{N}_2\text{O}_2$  otrzymuje się  $\text{N}_2\text{O}_4$ , znanej nam już budowy :



mamy więc prawo przypuszczać, że cząsteczkowa budowa tych dwóch związków jest analogiczna; z formuły przeto już roztrząsniętej dla  $\text{N}_2\text{O}_4$  wynika dla  $\text{N}_2\text{O}_2$  wzór

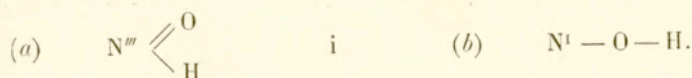


Dodajmy, że powyższa reakcja potwierdza odrzucenie dla  $\text{N}_2\text{O}_4$  diagramów (3) i (4) z tych samych względów, jakie przytoczyliśmy (4) przy rozważaniu budowy tlenku wzoru  $\text{BaO}_2$ .

Nie biorąc chwilowo pod uwagę połączenia tlenoazotnego wzoru  $\text{N}_2\text{O}$ , przechodzimy do krótkiego przeglądu ciał, których chemiczne własności i analogie pozwalają wnioskować, że w ich cząsteczkowych układach zawarty jest azot jako atom jednowarty.

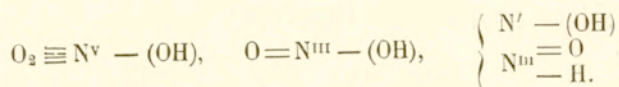
I. Pierwszym przykładem będzie mało jeszcze znany kwas, zwany przez RAMMELBERGA (2) hydro-nitroxylowym, którego skład wyraża się formułą  $\text{NOH}$ .

Możliwemi są w danym przypadku tylko dwie kombinacje :



Ciało układu atomowego, wskazanego przez kombinację (a) nie byłoby kwasem, ale raczej pochodnem od amoniaku.

Wszystkie oddziaływania tego ciała, charakter jego chemiczny, wskazują, że ono należy do szeregu  $\text{NO}_3\text{H}$ ,  $\text{NO}_2\text{H}$ ,  $\text{NOH}$ , że stanowi ostatni jego wyraz, że więc zawiera grupę hydroksylową. Jedynie więc formuła  $\text{N}^i - \text{O} - \text{H}$  jest w zgodzie z chemicznym zachowaniem się *kwasu* nitrohydroksylowego, gdy owszem wzór  $\text{N} \begin{array}{l} \equiv \text{O} \\ - \text{H} \end{array}$  stoi z tą okolicznością w rażącej sprzeczności :

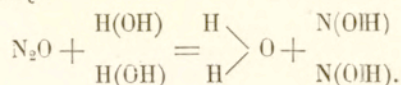


Zresztą powyższe przypuszczenie potwierdza się przez sposób powstawania kwasu nitrohydroksylowego, z którego wynika, że się ciało to tworzy przez podstawienie w wodzie jednego atomu

(1) Patrz str. 38.

(2) RAMMELBERG, *Grundriss der Chemie*, 1874, str. 85. Właściwiej byłoby nazywać go *nitrohydroksylowym*. ( $\text{N} - \text{OH}$ ).

wodoru. Ztąd wniosek wydaje nam się usprawiedliwionym, że atom azotu jest w nim jednowarty i połączony z grupą hydroksylową :



Dla czego przy tłumaczeniu zjawisk tego rodzaju uważamy za niezbędne w ten sposób uzupełnić zwykle w użyciu będący szemat, uzasadniłmy już przy kwasie siarczanym.

II. Że fakt jednowartości azotu nie byłby odosobnionym, łatwo wykazać; potrzeba tylko przypomnieć związek N—O—Cl, zbadany przez GAY-LUSSAC'a i NAQUET'a (1). W związku tym atom chloru zastępuje atom wodoru; hipotezy zatem trójwartości  $\left( \begin{array}{c} \text{Cl} = \text{N} \\ \text{O} \end{array} \right)$  lub pięciowartości jego (N≡Cl=O);

nie można nazwać prawdopodobną; formuła wreszcie  $\begin{array}{c} \text{N} = \text{O} \\ - \text{Cl} \end{array}$  również nie uwzględniałaby analogii z kwasem NOH.

III. Zastanówmy się z kolei, jaką może być budowa bezwodnika kwasu nitrohydroksylowego, ciała N<sub>2</sub>O. Niektórzy chemicy (2), chcąc i tu utrzymać niezmienną wartość atomów azotu, przypisują im zdolność wymiany dwóch przyciągań; inni przypuszczają (3), że azot występuje tu jako pierwiastek jednowa ry :

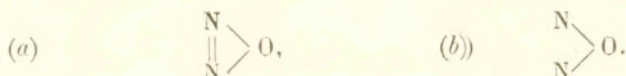
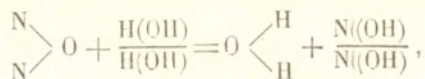
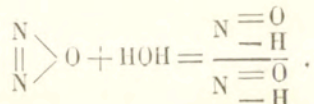


Diagram ostatni uważamy za prawdopodobniejszy, gdyż stosowniej wyraża analogię budowy ciał N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, zwłaszcza, że wraz z jego przyjęciem występują na jaw uderzające analogie i nadzwyczaj proste stopniowania w składzie, własnościach i budowie rozmaitych tlenoazotnych związków. Już okoliczność, że tlenek N<sub>2</sub>O stanowi bezwodnik kwasu nitrohydroksylowego, w którym azot jest,

według wszelkiego prawdopodobieństwa, jednowartym, wskazuje, że wzór  $\begin{array}{c} \text{N} \\ \rangle \\ \text{N} \end{array} \text{O}$  nie jest bez podstawy. Reakcja, w której powstaje kwas NOH, znacznie prościej tłumaczy się za pomocą rozumownego równania :



niż wzorem :



Dalej skład tlenku N<sub>2</sub>O wykazuje, że połączenie to należy zaliczyć do szeregu związków N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>..., to jest do połączeń dwóch atomów azotu z nieparzystą liczbą atomów tlenu; mamy więc prawo przypuszczać, że i molekularna budowa ciała N<sub>2</sub>O jest analogiczną z układem atomów w cząsteczkach

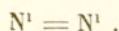
(1) Porównaj *Bulletin Soc. Chim.* (9 Mars 1860) i *Ann. Chem. Pharm.* (1862), Bd. CXXII, str. 5-7.

(2) LOTHAR MEYER, *Ann. Chem. Pharm.* 1867, Suppl. V, str. 147.

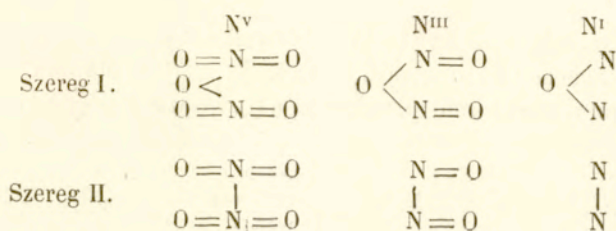
(3) AD. WURTZ, *Théorie Atomique*, p. 188.

$N_2O_5$  i  $N_2O_3$ , z formą tych cząsteczek. Względem tym wzór  $\begin{matrix} N \\ \diagdown \\ O \\ \diagup \\ N \end{matrix}$  czyni zadość, gdy owszem budowa  $\begin{matrix} N \\ || \\ N \end{matrix} \rangle O$  wręcz im się sprzeciwia.

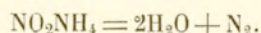
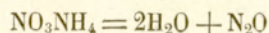
IV. Nowy przykład jednowartości azotu znajdujemy w cząsteczce jego w stanie elementarnym :



W dwóch szeregach tlenowych połączeń azotu ciało  $N_2O_5$  pod względem wartości tego pierwiastku odpowiada związkowi  $N_2O_4$ ; ciało  $N_2O_3$  połączeniu  $N_2O_2$ ; tlenkowi zaś  $N_2O$  odpowiadałaby cząsteczka  $N_2$ , która stanowiłaby dalsze ogniwo łańcucha ciał  $N_2O_4$ ,  $N_2O_2$ , czyli związków dwóch atomów azotu z parzystą liczbą atomów tlenu, posiadałaby zatem taką samą, jak związki te, tylko mniej zupełną budowę. Stopniowania oraz analogie w związkach azotu, które rozpatrujemy, uwydatni najlepiej następujące ich zestawienie :



Pokrewieństwo cząsteczek  $N_2O$  i  $N_2$  uwidacznia analogia sposobów ich powstawania, którą dorzucić możemy do ogólnej liczby faktów, popierających podane diagramy :



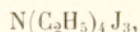
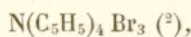
Zresztą chlor, azot, jod, brom, są to pierwiastki w pewnym stopniu podobne, i, jak sądzimy, różnice pomiędzy nimi zacierają się coraz więcej z postępem nauki. Przyjęcie wzoru  $\begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix}$  posunęłoby o krok dalej tę analogię. Cząsteczka bowiem  $N_2$  byłaby najzupełniej analogiczną z cząsteczką  $Cl_2$ ; atomy, tworzące je, byłyby w jednej i drugiej w minimum swej wartości.

V. Piątą grupę przykładów jednowartości azotu stanowi cjan i wszystkie od niego pochodne związki, jedno typu  $CNX$ , gdzie X jest jednowartym atomem lub rodnikiem. Dla cjanu przyjmujemy budowę ( $C'' - N'$ ), jak to przypuszcza BUFF, uzasadniając<sup>(1)</sup> swoje mniemanie dokładnymi pracami nad objętością i ciepłikiem atomów węgla i azotu. Do kwestyi tej powracać już nie będziemy; dodajmy tylko, że obserwowane przez BUFFA różnice są dość znaczne: tak np. ciepłik atomowy azotu w związkach amonu jest 4,3; gdy w cyanie wynosi 7,7.

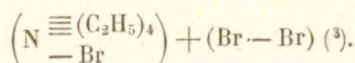
O trójwartości azotu nie mamy potrzeby mówić, gdyż związków, które go w tym stanie zawierają, jest nader wiele a budowa ich jest powszechnie znaną. Ze azot jest pięciowartym w wielkiej liczbie

(1) BUFF, *Grundlehren d. Theoret. Chemie*, str. 172-143; *Lehrbuch der Chemie* (1868), str. 32; *Ann. Chem. Pharm.* Suppl. IV (1866), str. 165; *ibidem*, Bd. CXXXI (1864), str. 375.

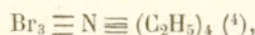
związków, również nie trzeba dowodzić po obszernej dyskusji hipotezy połączeń molekularnych <sup>(1)</sup>. Odkryte przez MARQUARTA ciała :



stanowią wybitny dowód siedmiowartości azotu. Taki sposób zapatrywania się na ich budowę jest daleko, jak sądzimy, prostszym, niż odnośne przypuszczenie KOLBE'GO :

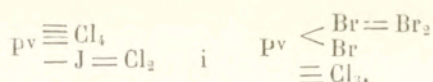


Niepodobna, zdaniem naszym, przyjmując pięciowartość azotu, odrzucając teorię KEKULÉ'go dla ciała  $N(C_2H_5)_4Br$  przyjmować ją dla  $N(C_2H_5)_4Br_3$ . Budowa



będąc więc w danym przypadku jedynie prawdopodobną, wykazuje z drugiej strony analogię azotu i chloru, i uzupełniając tym sposobem pojęcia nasze o wartości azotu, uogólnia rozwijaną tu klasyfikację, czyni systematykę Chemii mineralnej prostszą zarazem i szerszą. Wyjątków nie ma i być nie może; zasady tylko nasze były za ciasne. Rozszerzyć je zgodnie z faktami będzie lepiej niż dowodzić sztucznych hipotez, otwierających wrota teorii *wszelkiego rodzaju wyjątkom*.

Rozważaliśmy już nieraz w ciągu niniejszej pracy kwestyę, czy fosfor i jego analogi są, zarówno jak azot, wyłącznie trójwartę, i czy połączenia typu  $RX_5$ , które tworzą, mogą być uważane za połączenia dwóch cząsteczek  $RX_3 + X_2$ . Sądzimy, że dostatecznie uczyniliśmy prawdopodobnem przypuszczenie pięciowartości fosforu i jego analogów w połączeniach takich, jak  $PF_5$  <sup>(5)</sup>,  $SbJ_5$  <sup>(6)</sup>,  $(C_2H_5)_3AsJ_2$  <sup>(7)</sup>,  $As(CH_3)_4Cl$  <sup>(8)</sup>,  $KBoF_4$  <sup>(9)</sup>, i t. p. Ale wartość tych pierwiastków zmienia się nie tylko w tych granicach; wprawdzie ilość związków, które wykazują ich jedno lub siedmiowartość jest jeszcze niewielką; jednak istnieją fakta, które, poparte przez analogię z azotem, takie przypuszczenie usprawiedliwiają. Tak np. arsen zapewne jest jednowartym w  $As_2O$  <sup>(10)</sup>; fosfor według wszelkiego prawdopodobieństwa siedmiowartym w związkach, odkrytych przez P. PRINVAULT :  $PBr_4Cl_3$ ,  $PCl_6J$  <sup>(11)</sup>, dla których WURTZ <sup>(12)</sup> podaje (zresztą z zastrzeżeniem) następujące wzory :



Jeżeli się jednak przyjmuje, że fosfor może być pięciowartym, niema przyczyny odrzucać jego

<sup>(1)</sup> Porówn. powyżej.

<sup>(2)</sup> *Journal prakt. Chem.* Bd. I (N. F.), str. 434.

<sup>(3)</sup> *Ibidem*, str. 435.

<sup>(4)</sup> Porówn. powyżej.

<sup>(5)</sup> THORPE, *l. c.*  $OPCl_5$  zob. WURTZ *Compt rend.* tom. 76 (1873), p. 601-609.

<sup>(6)</sup> VAN DER ESPT (*Archiv. Pharmac.* (2), tom CXVII, str. 115).

<sup>(7)</sup> CAHOURS et RICHE.

<sup>(8)</sup> *Ann. Chem. Pharm.* (1858), Bd. CVII, str. 257.

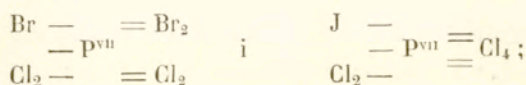
<sup>(9)</sup> BERZELIUSZ : *Pogg. Ann.* Bd. II, str. 131.

<sup>(10)</sup> BONDORFF (porów. A. WURTZ, *Dictionnaire* I, p. 398).

<sup>(11)</sup> *Bulletin Soc. Chim.* (1870), tom XIII, p. 3 i 1872; tom XVI 1.p. 447; tom XVIII, p. 175, porówn. MICHAELIS *Berichte Deutsch. Chem. Ges.* V, str. 411.

<sup>(12)</sup> *Théorie Atomique*, p. 184.

siedmiowartości. Nie przypuszczając wyjątków i zatem idących wyjątkowych praw (jak w tym przypadku: niejednakowej wartości równoważnych atomów tego samego pierwiastku), starając się uczynić zasady naszego systematu jaknajszerszemi i obejmującemi wszystkie połączenia, nadalibyśmy raczej związkom P. PRINVAULT wzory :



porządkujemy je tym sposobem do szeregu związków P. MARQUARTA  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Br}_3$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}_3$ . Do tej także kategorii doliczamy ciała :



wreszcie  $\text{BoH}_2\text{F}_3(\text{OH})_2$ , które wyraźnie wskazują, że arsen, antymon i bor, zarówno jak fosfor i azot, zachowywać się mogą jako pierwiastki siedmiowarte. Nie będziemy tu roztrząsać budowy kwasów fosforynych; klasyczne bowiem prace WURTZA nad temi ciałami wyjaśniły ich strukturę molekularną. Pozostałe zaś związki analogów fosforu, wobec widocznego pokrewieństwa np.  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bo}_2\text{S}_3$ , i t. p. z tlenkami azotu, również nie potrzebują szerszego omówienia.

Przebiegłszy w ten sposób godniejsze uwagi pod względem wartości związku chloru, bromu, jodu, azotu, fosforu, arsenu, bizmutu, boru, antymonu, możemy wyciągnąć z uwag naszych wniosków, że wszystkie należą do jednej grupy pierwiastków, przynajmniej pod względem cząsteczkowej formy połączeń, które tworzą. Możemy więc wobec ogólnej analogii azotu i jodu związki  $\text{J}_2\text{O}_4$  (<sup>2</sup>) i  $\text{N}_2\text{O}_4$  do

jednego zaliczyć szeregu i *a priori* nadać ciału  $\text{J}_2\text{O}_4$  wzór  $\begin{array}{l} \text{J}^{\text{v}} \text{O}_2 \\ | \\ \text{J}^{\text{v}} \text{O}_2 \end{array}$ , a reakcyje jego potwierdzają w zupełności te teoretyczne wnioski.

Rozszerzając więc w tym kierunku zasadę wartości, widzimy, że z ogólnych teoretycznych pojęć wypływają jako ich naturalne następstwa wnioski, dotyczące układu cząsteczkowego danych ciał. Gdy zacieramy różnicę pomiędzy grupami chloru i azotu, wynika ztąd racjonalna klasyfikacya ich związków tlenowych, z niej rodzi się hipoteza o budowie cząsteczki azotu wolnego; związki MARQUARTA i PRINVAULT przestają być wyjątkami; jednym słowem : okazuje się zależność pomiędzy wszystkiemi luźnemi faktami i wyjaśniają się reakcyje badanych połączeń, podporządkowanych pod ogólne zasady.

Zakończmy następującą tablicą związków bardziej znanych metalów o wartości zmiennej stopniami parzystemi z jednowartemi (o ile istnieją) atomami lub rodnikami. Wnioski z niej są widoczne.

Metale te są : K, Na, Cs, Rb, Li, Tl, Ag; Au, Nb, Ta, Di.

Typ :

R' X KCl,  $\text{Na}_2\text{O} \dots$ ;  $\text{Tl}_2\text{O}$ ; TlOH; AgCl; AuCl.

R'' X<sub>3</sub> TlCl<sub>3</sub>; AuCl<sub>3</sub>; Di(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; Di<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

R' X<sub>5</sub> AuCl<sub>5</sub>, NbCl<sub>5</sub>, TaCl<sub>5</sub>, Di<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>5</sub>.

(<sup>1</sup>) WURTZ, *Dictionnaire*, tom. I, p. 4473.

(<sup>2</sup>) MILLON, *Ann. Chim. Phys.* (3), tom XII, p. 332-353.



## IV

Ukończywszy w ten sposób przegląd pierwiastków i ich związków, przejdźmy do ostatniego punktu naszego planu. Rozważmy mianowicie krytykę teorii chemicznej wartości, pochodzącą od dwóch znakomitych uczonych PP. MENDELEJEWA i BERTHELOTA.

P. MENDELEJEW <sup>(1)</sup>, po szczegółowem rozpatrzeniu teorii wartości, doszedł do wniosku, że należy ją zupełnie odrzucić; wniosek to, zdaniem naszym, nie dość uzasadniony. Okaże to rozbiór każdego z kolei zarzutu P. MENDELEJEWA.

Co do hipotezy połączeń molekularnych zgadzamy się z P. MENDELEJEWEM <sup>(2)</sup>, że przypuszczenie to jest sztuczne <sup>(3)</sup>, i że odrzucić je należy, o czem mówiliśmy już szeroko; zwracamy jednak uwagę na to, że P. MENDELEJEW niesłusznie identyfikuje w mowie będące przypuszczenie z całą teorią wartości i chce, by zarzuty postawione hipotezie połączeń molekularnych, ciążyły nad całym tym systematem.

Jako zarzut drugi podnosi P. MENDELEJEW okoliczność <sup>(4)</sup>, że z 63 pierwiastków, tylko 17 łączy się bezpośrednio z wodorem, a wartość określają na podstawie połączeń wodornych. Nie ulega wątpliwości, że jeszcze pewniejszymi byłyby nasze wnioski, gdyby wszystkie pierwiastki łączyły się bezpośrednio z wodorem; nie stanowi to jednak słabej strony teorii wartości. Rzecz ma się podobnie, jak z połączeniami, nie dającymi się doprowadzić do stanu gazowego bez rozkładu, do badania których niepodobna użyć prawa AVOGADRA, których jednak ciężary cząsteczkowe znamy i nie poddajemy ich wątpliwości. Gdy brak wodoru, mamy chlor, brom, jod, fluor, cjan, etyl, metyl, hydroksyl; wreszcie wobec zmiennej wartości mamy zasadę o wartości atomów wiązanych w połączeniach podwójnych. Wreszcie możemy się posługiwać reakcjami każdego połączenia, jego analogiami oraz własnościami. Mniej nam zresztą chodzi o bezwzględną wartość każdego pierwiastku, niż o budowę wewnętrzną jego związków, o zrozumienie ich własności i ustawienie w odpowiednie szeregi.

Zarzut trzeci <sup>(5)</sup>. Teoria wartości nie wykazuje żadnych prawidłowości w związkach tlenowych, skoro w cząsteczkę R — M wstąpić może O, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, ... O<sub>n</sub>. SO<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub> są najzupełniej analogiczne a nadają im rozmaite formuły:  $S \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$  i  $C \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$  i t. p. Zarzuty te, przytoczone już przy rozważaniu przypuszczenia łańcuchów tlenowych, dotyczą systematu wartości stałej; jeżeli się jednak całe to przypuszczenie odrzuca, gdy się uznaje istnienie maximum wartości, gdy się związkom SO<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub> nadaje wzory S ≡ O<sub>2</sub> i C ≡ O<sub>2</sub>, unika się tem samem powyższych niekonsekwencyj.

Wreszcie zwraca się P. MENDELEJEW do stronników wartości zmiennej, twierdząc, że od przyjęcia jej zmienności zaczyna się upadek tej teorii <sup>(6)</sup>. Oto argumentacja P. MENDELEJEWA w głównych zarysach:

Istnieją związki TeCl<sub>4</sub>, MoCl<sub>4</sub>; tellur zaś i molibden są to analogi siarki. Istnieje S(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>J; tu więc

<sup>(1)</sup> Zarzuty te są wyrażone: 1° w *Annalen Chem. Pharm.* 1871, Supplbd. VIII, str. 213-222 (*Annalen*) i 2° w dziele p. t. *Osnowy Chimji (Zasady Chemii)* 1877, 2 tomy (*Osnowy*).

<sup>(2)</sup> *Osnowy*, 620, 1289.

<sup>(3)</sup> *Annalen*, 213.

<sup>(4)</sup> *Annalen*, 214, *Osnowy* 843.

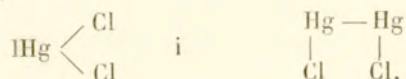
<sup>(5)</sup> *Annalen* 215, *Osnowy* 619-620; por. 846.

<sup>(6)</sup> *Annalen* 217.

siarka byłaby czterowartą. Istnieje  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{SO}_3$ ; tu więc siarka byłaby sześciowartą. Dlaczegożby wartość tlenu lub wodoru nie miała być zmienną? <sup>(1)</sup>. Jeżeli węgiel może być dwu i czterowartym, dlaczegożby nie miał być jedno i trójwartym: wszak rtęć byłaby w  $\text{HgCl}_2$ —2, a w  $\text{HgCl}$  jednowartą. Przyjąć wartość zmienną, jest to to samo, co podkopać całą teorię wartości <sup>(2)</sup>. Jeżeli wartość jest zmienną, to nie można jej uważać za zasadniczą własność atomu <sup>(3)</sup>. Czy  $\text{SO}_2$  odpowiada bardziej ogólnemu typowi  $\text{SX}_4$ ? a związki jego typowi  $\text{SX}_6$ ? Na to można odpowiedzieć i tak, i nie. Tak, w ogólnym sensie, wpływającym z badania większości związków, szczególniej metalów, gdzie RO odpowiadają  $\text{RCl}_2$ ,  $\text{RX}_2$ . Nie, gdyż siarka nie daje ani  $\text{SH}_4$ , ani  $\text{SH}_6$ , ani  $\text{SCl}_4$  (MICHAELIS) ani  $\text{SCl}_6$ , i dla tego stadja  $\text{SX}_4$  i  $\text{SX}_6$  dadzą się spostrzedz tylko w połączeniach tlenowych <sup>(4)</sup>.

Na zarzuty te odpowiemy w tym samym porządku, w jakimśmy je przepisali.

Bardzo słusznie P. MENDELEJEW dowodzi, że siarka i chlor są sześć i siedmiowarte; co się zaś tlenu tyczy, to czterowartość jego usiłowaliśmy wykazać i nie widzimy w niej nic niezwykłego. Sądźmy nawet, że jest to fakt (dla systematu zmiennej wartości bardzo korzystny, gdyż dowodzi ogólności praw jego. Dalej: jeżelibyśmy chcieli wodór uważać za pierwiastek np. dwuwarty, nie mielibyśmy do tego żadnej podstawy; podwojenie zaś wartości wszystkich pierwiastków zachowałyby stosunek pomiędzy nimi nienaruszonym, a zatem i wartość ich niezmienną. Węgiel nie może być ani jedno ani trójwartym, gdyż wartość jego jest parzystą; rtęć również się do tego prawa stosuje, skoro wzorem jej chlorków jest:



nie zaś  $\text{HgCl}$ . Jakkolwiek uznajemy zmienność wartości, sądźmy jednak, że jest kardynalną, zasadniczą własnością atomu; zmienność jej bowiem polega na zupełnym lub niezupełnym jej występowaniu. Rzeczywistą więc wartością atomu jest jej *maximum*. Siarka jest cztero i sześciowartą bynajmniej nie *tylko* w związkach tlenowych: istnieje  $\text{SCl}_4$  (MICHAELIS); istnieją liczne związki typu  $\text{SX}_4$ , odkryte przez CAHOURS'a, DEHIN'a, OEFELÉ'go, SCHOELLERA; możliwości wreszcie istnienia związków typu  $\text{SX}_6$  dowodzi analogia siarki z selenem, tellurem, molibdenem, wolframem.

Na wszystkie nakoniec zarzuty dowolności <sup>(5)</sup> odpowiadać niema potrzeby. Że dowolności niema w rozwiniętym tu systemacie, że ona istnieje raczej w zasadach KERULÉ'go, zwracaliśmy już na to uwagę; że rządzi prawo ścisłe, ogólne i bez wyjątków, świadczy cała niniejsza praca. Oto główne zarzuty P. MENDELEJEW. Zanalizujmy z kolei pomniejsze.

Teoria wartości, powiada <sup>(6)</sup> P. MENDELEJEW, jest to nauka o liczbie atomów w cząsteczce.

Połączenia podwójne zdają się upoważniać do podobnego wniosku; ale czy « nauka o liczbie atomów w cząsteczce » doprowadziłaby do teoretycznej przepowiedni syntezy związków organicznych, do zrozumienia reakcji i własności najzawilszych związków, do szeregowania ich w określone kategorie?

Dalej powiada P. MENDELEJEW <sup>(7)</sup>: « pojęcia o budowie cząsteczek, wypływające z teorii wartości, » są zupełnie niezgodne z pewniejszymi pojęciami o budowie materji i prawach atrakcyi ».

<sup>(1)</sup> *Annalen* 216.

<sup>(2)</sup> *Osnowy* 493.

<sup>(3)</sup> *Osnowy* 580.

<sup>(4)</sup> *Osnowy* 1162-1163.

<sup>(5)</sup> *Por. Osnowy* 1089-1381.

<sup>(6)</sup> *Annalen* 216.

<sup>(7)</sup> *Annalen* 217.

Pole to wprawdzie usiane domysłami i nie daje tej względnej nawet pewności, jaka ma miejsce w *teorii* wartości; pokazać jednak, że pojęcie wartości, i to wartości zmiennej nie jest niezgodnem z naukowemi wyobrażeniami o budowie materji, będzie celem usiłowań naszych w innym ustępie, dalszym ciągu niniejszego studjum.

Szeroko wreszcie wykazuje (<sup>1</sup>) P. MENDELEJEW różnice, zachodzące pomiędzy węglem a innemi pierwiastkami, przeważnie krzemem, powołując się na objętość cząsteczkową ich tlenków, stawiając hipotezy o polimeryzacji  $\text{SiO}_2$  (<sup>2</sup>), porównując wreszcie punkta wrzenia ich chlorków oraz innych związków węgla i krzemu. Różnicy tej, zresztą wcale nie większej niż mp. pomiędzy chlorem i azotem, nie zaprzeczamy; ale nie widzimy w niej dostatecznej podstawy do wniosku, że «teorie, słuszne dla » węgla, nie dadzą się zastosować do innych pierwiastków.» Zwrócić tu należy uwagę na istnienie związków, zawierających węgiel dwu a nawet sześciowarty; na rezultaty rozległych prac FRIEDLA i LADENBURGA (od 1870), dowodzących istnienia chemii krzemowej, jak chemia organiczna jest chemią węglową, dowodzących zatem zupełnej analogii pomiędzy krzemem i węglem. Węgiel, powiada P. MENDELEJEW, nigdy nie tworzy połączeń molekularnych; my sądzimy, że ich żaden pierwiastek nie tworzy.

Przejdźmy do zarzutów (<sup>3</sup>) P. BERTHELOTA.

Wyłożywszy teorię wartości, P. BERTHELOT słusznie wykazuje niedostateczność przypuszczeń szkoły KEKULÉ-go; przechodząc następnie do hipotezy FRANKLANDA, i nazywając ją «elastyczną», zapytuje (<sup>4</sup>): «czyż to wewnętrzne nasycenie się przyciągań atomu nie jest dziwnem?» Zgadza się na to, że hipoteza FRANKLANDA, nie czyniąc wcale wartości atomów zrozumiałą, zaciemnia poniekąd to pojęcie; zwracamy jednak uwagę że P. BERTHELOT nie odgraniczył ściśle *teorii* zmiennej wartości według określonych praw od *hipotezy* FRANKLANDA, która ma być tylko jej objaśnieniem, ma za cel głębiej sięgnąć do przyczyn zmiennej wartości. Jedna od drugiej zupełnie jest niezależną. Wykazując przeto słabe strony hipotezy FRANKLANDA, P. BERTHELOT wcale nie osłabia tych pojęć, które w tej pracy rozwinięto. Co do «elastyczności», która zapewne odpowiada «dowolności» P. MENDELEJEWA, to sądzimy, że ścisłość praw, wynikających z *teorii* prawidłowo zmiennej wartości, dostateczną na ten zarzut jest odpowiedzią. Dalej wraca (<sup>5</sup>) P. BERTHELOT do ciała NO; dziś jednak uznana jest rzeczą, że związkowi temu odpowiada formuła  $\text{N}_2\text{O}_2$ .

Słusznie wreszcie potępia P. BERTHELOT hipotezę WURTZA; lecz jeżeli wykazał, jak ciężkim ulegają zarzutom systemat KEKULÉ-go, oraz hipotezy FRANKLANDA i WURTZA, nie postawił żadnego zarzutu, odnoszącego się do *teorii* prawidłowo zmiennej wartości.

Dodajmy, że P. BERTHELOT powstaje przeciw całej nowoczesnej chemii teoretycznej, którą nazywa «scholastyką» (<sup>6</sup>), subtelnem urojeniem (<sup>7</sup>), której wyrzuca zarozumiałość nazwy (<sup>8</sup>). Wreszcie usiłuje P. BERTHELOT wykazać, że teorie chemii (specjalnie teoria wartości) opierają się na symbolach (<sup>9</sup>) a nie na rzeczywistych zjawiskach (<sup>10</sup>). Tak wprawdzie nie jest; jednakże chemiczne teorie, jeżeli nie

(<sup>1</sup>) *Annalen* 219-221.

(<sup>2</sup>) Dowodziłoby to, że Si staje się sześciowartym. Zob. *Annalen* 221, *Osnowy*, 937-938.

(<sup>3</sup>) *La Synthèse Chimique*, Ed. III, 1879, p. 159-171.

(<sup>4</sup>) *l. c.* 162.

(<sup>5</sup>) *l. c.* 163.

(<sup>6</sup>) *l. c.* 171

(<sup>7</sup>) *l. c.* 164.

(<sup>8</sup>) *l. c.* 154.

(<sup>9</sup>) *l. c.* 167-171.

(<sup>10</sup>) P. BERTHELOT powiada o chem. formułach: «Formuły takie zaciemniają ogólność dedukcyj i rzeczywiste \* naukowe doktryny za pomocą symbolizmu urojonego i częstokroć nieuzasadnionego. (*Ann. de Chim. et de Phys.* 1877, Ser. V, tom XII, p. 440.)

są mylne, jak twierdzi P. BERTHELOT, to przynajmniej są niezupełne; badają bowiem tylko jedną stronę chemicznych zjawisk: liczbowe ich stosunki. Jakościowa ich strona, własności związków, ich wzajemny stosunek i zależność od chemicznego składu i cząsteczkowej budowy, pozostały dotąd nie wyjaśnione. I w tym kierunku pracować należy. Ale nie dowodzi to, by dotychczasowe teorie nie były pięknym gmachem; owszem, tylko niezupełnym. Nie należy go burzyć, ale dobudować to, czego jeszcze niema.

Kończąc, zauważmy że jakkolwiek i P. BERTHELOT i MENDELEJEW odmawiają teorii wartości zarówno wszelkiej zasługi, jak i wszelkiego znaczenia, pomimo to obydwaj się nią posługują. P. BERTHELOT nie zaprzeczy, że najpiękniejsze w latach ostatnich odkrycia w dziedzinie syntezy organicznej, której jest jednym z najdzielniejszych promotorów, zawdzięczać należy wskazówkom teorii, którą potępia; że się dokonały pod jej przewodnictwem. Nie możemy się także powstrzymać od dopatrzania się w teoretycznych pracach P. MENDELEJEWĄ wpływu teorii wartości; zarówno w systemacie pierwiastków, jak i w prawach połączeń chemicznych: prawo granicy (predielów) redukuje się do pojęcia maximum wartości, przyczem pozostaje nieobjaśnionem, dla czego fosfor np. tworzy  $PX_3$ ,  $PX_5$ ,  $PX_7$ , a nigdy  $PX_2$ ,  $PX_4$ ,  $PX_6$ ? Prawo podstawień wypływa również z teorii wartości i wyraża to samo, co teoria działania i powstawania rodników<sup>(1)</sup>. Przytem stosunki ogólne, które P. MENDELEJEW prawami nazywa, a przeto pozostawia nieobjaśnionemi, teoria wartości odnosi do własności samego atomu, przenosząc zagadnienie do dziedziny statyki i dynamiki chemicznej, a właściwie atomowej.

## V

Celem pracy naszej było zrobić choć krok naprzód w usystematyzowaniu faktów chemii mineralnej po drodze dość odmiennej od tej, którą kroczy dotychczasowe jej nauczanie. Przekonani, że zasada wartości atomów jeszcze nie ukończyła swego zadania, i że wiele owoców jeszcze wydać może, jak każda teoria, obejmująca ogół faktów, staraliśmy się zwrócić systemat wartości ku wskazanej wyżej drodze. Droga to może nie zupełnie nowa, ani też systemat zupełnie oryginalny; ale sądzimy, że nikt nam z tego zarzutu nie uczyni. Nie chcieliśmy stwarzać systematu wartości, lecz wybrać go; gdy jednak w dotychczasowej teorii wartości odpowiedniego faktom systematu nie znaleźliśmy, kombinowaliśmy wiele znanych pomysłów, uzupełniając je własnymi poglądami i szukając zasad, najzgodniejszych z prawdą. Ten pierwszy cel naszej pracy stał się w jej dalszym ciągu środkiem ku poznaniu budowy mineralnych połączeń, ku uchwyceniu wzajemnych pomiędzy nimi stosunków. Ztąd dwojakie są rezultaty naszej pracy, jak podwójnem było nasze założenie. Pierwsze posłużyły do wyświetlenia drugich; drugie, jak sądzimy, dowodzą prawdziwości pierwszych.

Czy formuły i wzory, które przedstawiliśmy, mają cechę pewności? Nie postępowalibyśmy w duchu nowoczesnej nauki, twierdząc, że są stanowczo udowodnione; nie będzie jednak zbyt przesadzoną ich ważność, gdy powiemy, że są prawdopodobne i że nic do odrzucenia ich nie upoważnia.

Nie chcemy przez to powiedzieć, żeby się jeszcze na tem polu nie dało wiele zrobić. Niewątpliwie można znaleźć inne jeszcze metody, na podstawie których sądzić można o budowie cząsteczek rozpatrywanych związków. Jedną z takich metod widzimy w pilnem porównywaniu dobrze określonych ich fizycznych własności, opartem na zależności tych ostatnich od cząsteczkowych i atomowych warunków. Czy metoda ta potwierdzi dotychczasowe nasze poglądy i wywody, odpowiedź na to pozostawiamy do innej pracy, zbadanie wymienionego właśnie przedmiotu mającej za zadanie.

(1) Wyłożona w AD. WURTZ'a, *La Théorie Atomique*, 1879, p. 190-194.