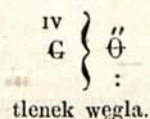
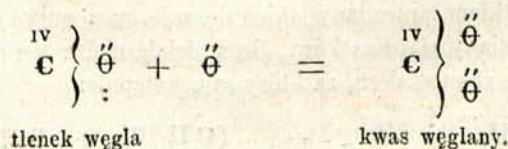
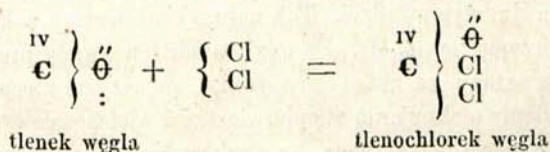


Atomowość rodników wyprowadzona ze związków nasyconych. Przy uwzględnieniu atomowości pierwiastków i rodników, największa część spraw chemicznych uważać się daje jako sprawy podwójnej wymiany. Drogi prowadzące do formuł racjonalnych. Skupianie się pierwiastków wieloatomowych. Wzory szematyczne.

Chcąc oznaczyć atomowość pierwiastków, zastanawialiśmy się nad związkami gazowymi, w których wszystkie jednostki powinowactwa danych pierwiastków były zubożnione; szukaliśmy bowiem, jak dopiero co powiedzianem było, granicy ich nasycalności. Nienależy jednak sądzić, aby związki nie zupełnie nasycone, istnieć nie mogły w stanie wolnym. Owszem, znamy pewną liczbę związków nie nasyconych. Tak na przykład w tlenku węgla ( $\text{C}\Theta$ ) z czterech jednostek powinowactwa jakie węgiel posiada, dwie tylko przez jeden atom tlenu zostały zubożnione, dwie drugie jednostki pozostają wolne.



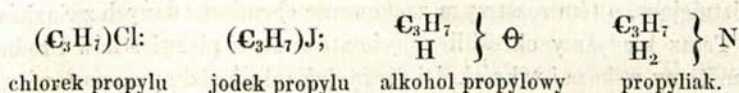
Ten stan rzeczy jest przyczyną, że tlenek węgla łączy się chciwie już pod wpływem światła z dwoma atomami chloru, lub w wyższej temperaturze z jednym atomem tlenu; w pierwszym razie na tlenochlorek węgla, w drugim razie na kwas węglany—związki nasycone:



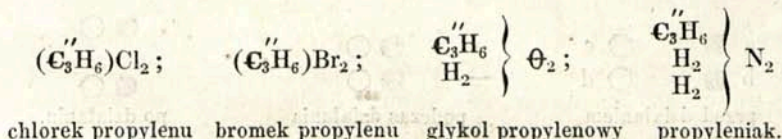




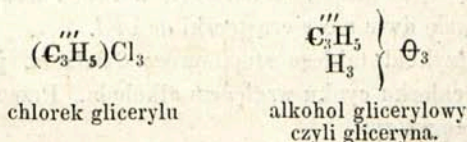
Węglowodór ten zachowuje się więc w tym razie jako woderek grupy  $\text{C}_3\text{H}_7$ , jako  $(\text{C}_3\text{H}_7)\text{H}$ . Związek  $(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Br}$  utworzony działaniem bromu, zachowuje się jako bromek rodnika  $\text{C}_3\text{H}_7$  zwanego *propylem*. Rodnik ten okazuje się jednoatomowym przez samo porównanie z pierwotnym węglowodorem, lub z bromkiem propylu, z których się wyprowadzić daje. Stosownie do tego, czy go z pierwszym czy z drugim związkiem nasyconym porównywać będziemy, zawsze niedostaje mu jednego atomu wodoru lub jednego atomu bromu, jednego zatem atomu pierwiastku jednoatomowego czyli jednej jednostki powinowactwa. Rzeczywiście łączy się on z jednym atomem chloru, jodu, lub zastępuje jeden atom wodoru w wodzie, w amoniaku lub w innych związkach:



Od tego samego związku nasyconego, to jest od propylowodoru wyprowadzić się daje także rodnik zwany *propylenem*:  $\text{C}_3\text{H}_6$ . Rodnik ten (znany w stanie odosobnionym) zawiera dwa atomy wodoru mniej niż związek nasycony. Łączyć się musi z dwoma atomami pierwiastków jednoatomowych dla wydania związków nasyconych. Propylen jest też rodnikiem dwuatomowym i zastępuje dwa atomy wodoru w związkach:



Znamy dalej w związkach rodnik  $\text{C}_3\text{H}_5$ , który zawiera trzy atomy wodoru mniej, niż propylowodór, związek pierwotny nasycony. Rodnik ten zwany *glicerylem* ma trzy jednostki powinowactwa wolne, jest rodnikiem trójatomowym:



W ostatnich nareszcie czasach otrzymano węglowodór:  $\text{C}_3\text{H}_4$ , zwany *allylenem*, który według zachowania swego jest rodnikiem czteroatomowym.

Ponieważ węglowodory nasycone z powodu parzystej atomowości węgla, zawierają parzystą liczbę atomów wodoru, więc ogólnie wynika



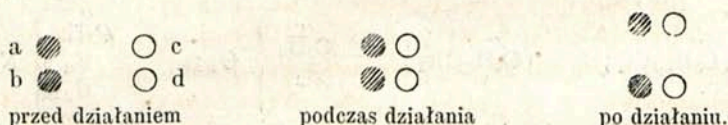
z tego, że węglowodory nienasycone zawierające parzystą liczbę atomów wodoru, są rodnikami parzystoatomowymi, a zawierające nieparzystą liczbę atomów wodoru, rodnikami nieparzystoatomowymi.

Z każdego związku nasyconego, przez odjęcie jednego atomu pierwiastku jednoatomowego pozostaje grupa, która może odgrywać rolę rodnika jednoatomowego, bo ma jedną jednostkę powinowactwa wolną, przez zobojętnienie której przechodzi w związek nasycony. Przez odjęcie dwóch atomów pierwiastków jednoatomowych pozostaje grupa, która może odgrywać rolę rodnika dwuatomowego i t. d.; ale czy grupy te w rzeczywistości mogą być przyjęte jako rodniki prawdopodobnie w tych związkach istniejące, o tém rozstrzyga zachowanie chemiczne danych związków.

Teraz kiedyśmy określili pojęcie atomowości pierwiastków i rodników, możemy wskazać w krótkości drogę, jaką dochodzimy do postawienia formuł racjonalnych.

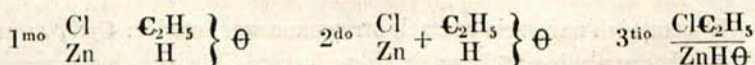
Zastanówmy się najprzód nad tém, w jaki sposób dokonywa się najprostsza przemiana chemiczna.

Jeżeli dwie cząsteczki  $ab$  i  $cd$ , z których każda złożona jest z dwóch atomów lub dwóch rodników:  $a$  i  $b$ ,  $c$  i  $d$ , działają na siebie: to sprawa chemiczna jaka między nimi zachodzi, polega prawie zawsze na wzajemnej wymianie pierwiastków lub rodników:



Przyciąganie rodnika  $a$  cząsteczki  $ab$  do rodnika  $c$  cząsteczki  $cd$ , i powinowactwo rodnika  $b$  cząsteczki  $ab$ , do rodnika  $d$  cząsteczki  $cd$  sprawia, że spójność między rodnikami  $a$  i  $b$  z jednej strony a rodnikami  $c$  i  $d$  z drugiej, zmniejsza się; rodniki te oddalają się od siebie, a rodniki  $a$  i  $c$  i  $b$  i  $d$  przybliżają się do siebie, aż nareszcie z dwóch dawnych cząsteczek  $ab$  i  $cd$  utworzą się dwie nowe cząsteczki  $ac$  i  $bd$ .

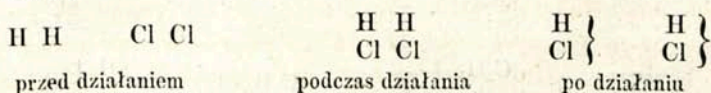
Piękny przykład takiego stopniowego działania, przedstawia nam zachowanie się chlorku cynku względem alkoholu. Przemianę tę uwydatniają następujące wzory:



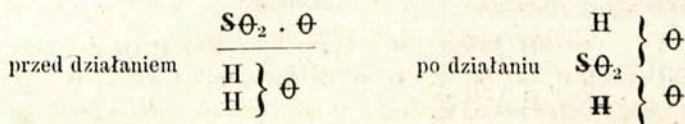
Najprzód działaniem wzajemném tych dwóch ciał, tworzy się za zbliżeniem ich do siebie związek krystaliczny, wyrażony wzorem  $2^{\text{gim}}$ ; za

ogrzaniem związek ten rozpada się na chlorek etylu i wodan cynku, w skutek wymiany cynku za etyl \*).

Ten rodzaj działania na siebie związków chemicznych znany pod nazwą podwójnej wymiany, jest rzeczywiście najczęstszy. Bardzo rzadko, jak na przykład przy łączeniu się tlenku węgla z chlorem, następuje proste połączenie, zsummowanie. Niektóre nawet, dawniej za zsummowanie uważane działania, mogą być wytłumaczone jako podwójne wymiany. Tak np. łączenie się chloru z wodorem, pojąć się daje w sposób następujący:



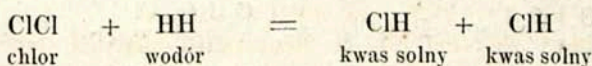
Podobnież gdy bezwodnik siarczany łączy się z wodą na kwas siarczany, prawdopodobnie nie jest to proste zsummowanie, ale zmiana układu w skutek wymiany zachodząca:



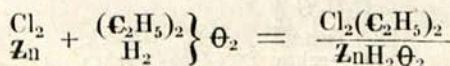
Rozkłady chemiczne, powtarzamy to, mogą być uważane z małym wyjątkiem, jako sprawy podwójnej wymiany. Wiedzieć jednak i pamiętać o tem należy, że pierwiastki lub rodniki mogą być jedno lub wieloatomowe, i że jeden atom pierwiastku lub rodnika wieloatomowego wymieniać się musi za odpowiednią ilość atomów pierwiastków jednoatomowych.

Następujące przykłady objaśnia lepiej te stosunki:

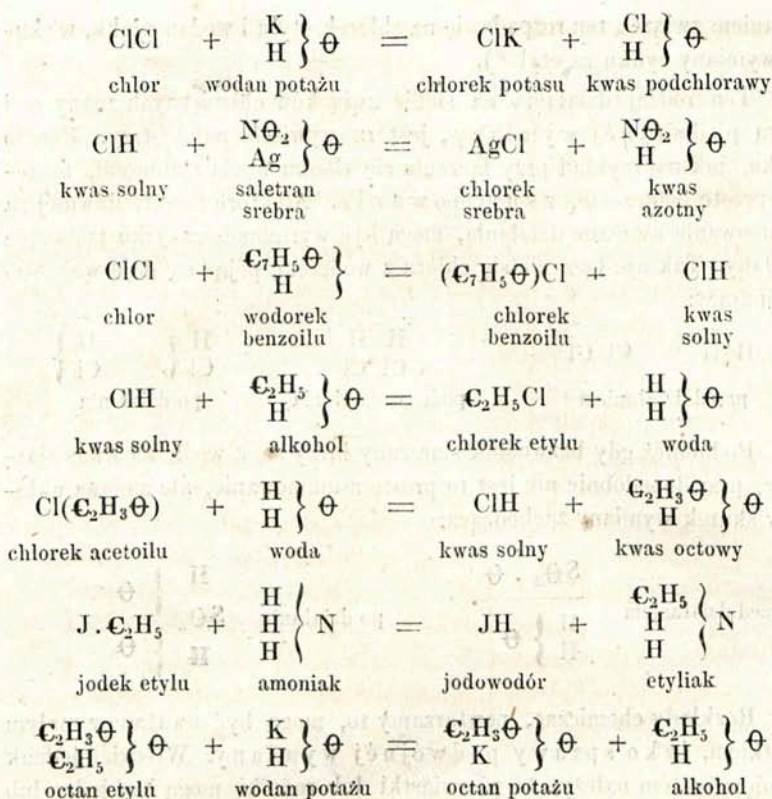
A. Wymiana pierwiastków i rodników jednoatomowych za pierwiastki i rodniki jednoatomowe:



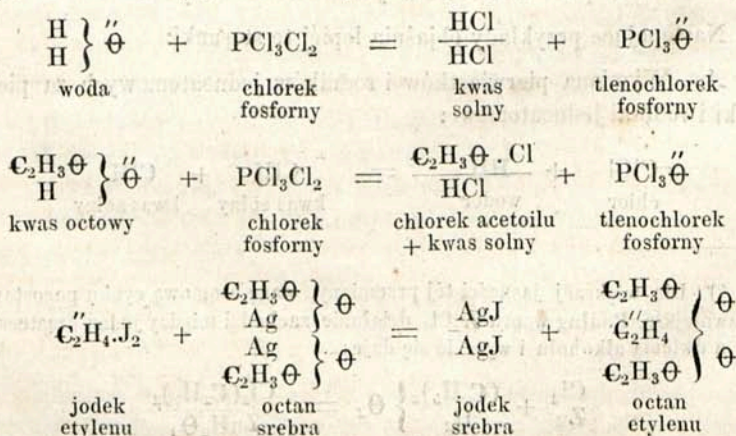
\*) Dla większej jasności tej przemiany, wagę atomową cynku pozostawiłem dawniejszą. Podług wzoru  $\text{ZnCl}_2$  działanie zachodzi między jedną cząsteczką  $\text{ZnCl}_2$  a dwiema alkoholi i wyrazić się daje:

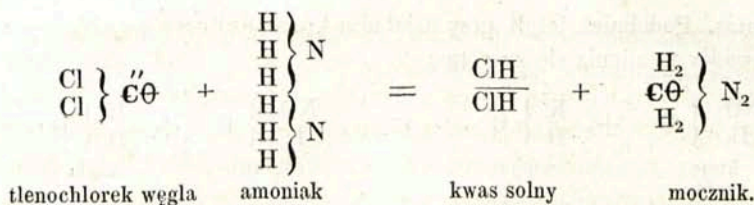




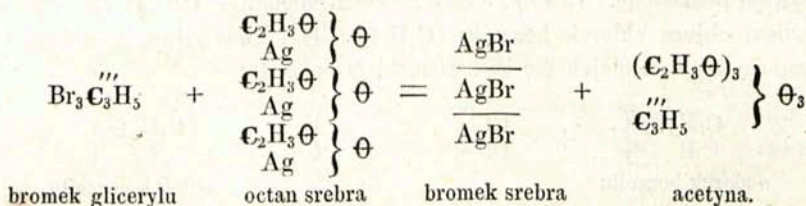
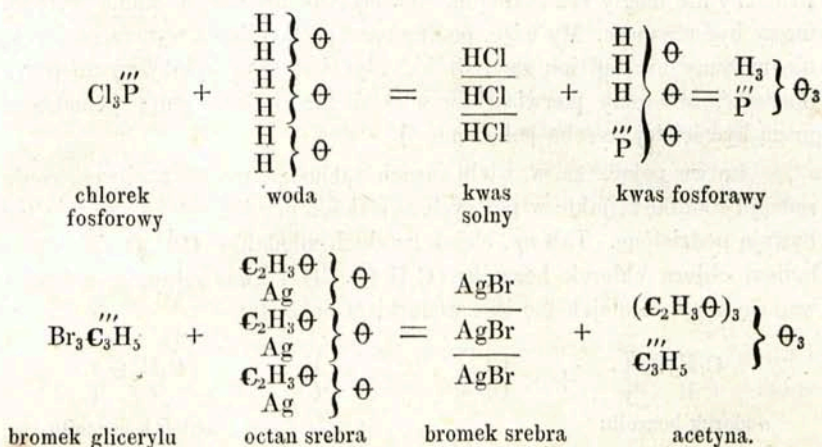


B. Wymiana jednego atomu rodników i pierwiastków dwuatomowych za dwa atomy jednoatomowych:



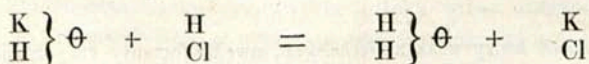


C. Wymiana jednego atomu pierwiastków lub rodników trzyatomowych za trzy atomy jednoatomowych:



Widzimy z powyższych przykładów, że pewne grupy atomów zachowują się jako całość i wymieniają się za pierwiastki, tak jakby były ciałami pojedynczymi. Jeżeli grupy takie pozostają obok tego nienaruszone w wielkiej liczbie przemian, których dany związek doznać może, to uważamy pierwiastki w nich istniejące za ściślej ze sobą połączone, nazywamy grupy te rodnikami, i opieramy na nich formułę racjonalną danego związku.

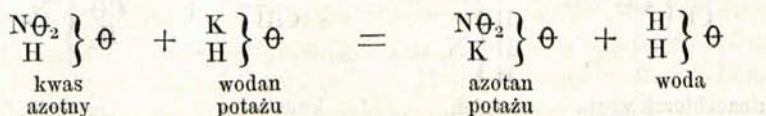
Chemicy, którzy chcą usunąć wszelkie hipotezy, uważają (jak to wspominaliśmy) formuły racjonalne jedynie za streszczenie pewnej liczby przemian poprzednio zbadanych, nazywają rodnikami wszelkie reszty, które formuła jako wymieniałe się za pierwiastki wskazuje. I tak np., jeżeli przy działaniu wodoru potażu na kwas solny wymienia się wodór za potas:



to podobnież uważać można, że reszta wodoru potażu  $H\Theta$  wymieniła się za chlor; ta reszta  $H\Theta$  jest dla nich tak samo rodnikiem wodoru potażu

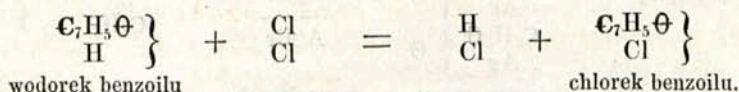


jak potas. Podobnie jeżeli przy działaniu kwasu azotnego na wodań potażu wodór wymienia się za potas:

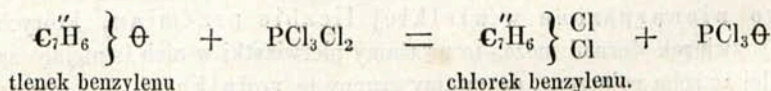


to powiedzieć można, że grupa  $\text{N}\Theta_2 \} \Theta$  kwasu azotnego wymienia się za resztę  $\text{H}\Theta$  wodań potażu. Grupy wszakże takie jak  $\text{N}\Theta_2 \} \Theta$  nigdy istniećby nie mogły bez rozkładu. O otrzymaniu ich w stanie wolnym mowy być nie może. My więc, podług naszego określenia wyrazu rodniak, nie możemy uważać ich za rodniaki, gdyż śmieszna byłoby rzeczą przypuszczać, że atomy pierwiastków w skład tego rodzaju grupp wchodzące, mogą być ściślej ze sobą połączone \*).

Łatwo pojąć, że w wielu razach zachodzić może wątpliwość co do rodzaju rodniaków, jakie w pewnych związkach przyjąć należy. Zdania też bywają podzielone. Tak np. olejek gorzkich migdałów  $\text{C}_7\text{H}_5\Theta$  daje działaniem chloru chlorek benzoilu ( $\text{C}_7\text{H}_5\Theta \cdot \text{Cl}$ ) i kwas solny, co wskazywać się zdaje że olejek ten jest wodorkiem benzoilu:



Ten sam olejek gorzkich migdałów, daje działaniem pięciochloru fosforu chlorek benzylenu i tlenochlorek fosforowy, co wskazywać się zdaje, że jest tlenkiem benzylenu:



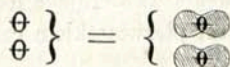
Dotychczas trudno jest w takich razach rozstrzygnąć, która z dwóch formuł racjonalnych, ma większe prawdopodobieństwo za sobą; dla łatwiejszego więc wyjaśnienia danej przemiany, użyć można to jednej, to drugiej formuły, pozostawiając nierozstrzygniętem, której z nich pierwszeństwo dać należy.

\*) *Kekulé* który wraz z *Gerhardtem*, uważa formuły racjonalne za rozkładowe a nie układowe, nie daje jednak resztom takim jak  $\text{N}\Theta_3$  nazwy rodniaków i zachowuje tę nazwę dla tych tylko reszt, które w wielkiej liczbie przemian nie doznają rozkładu. Tu więc już od konsekwencji ściślej odstępuję.



Przykłady spraw podwójnej wymiany wyżej przytoczone, tak jak i uwagi poprzednie co do sposobu w jaki rodniki wyprowadzić się dają od odpowiednich związków nasyconych, wskazały nam środki, jakimi posługiwać się można w celu ocenienia atomowości rodników. Atomowość jednak rodników wyprowadzić się daje często i z samego ich składu, jeżeli tylko odniesiemy ją do atomowości samych pierwiastków w skład danego rodnika wchodzących i jeżeli zastanowimy się nad tém, w jaki sposób układać się mogą obok siebie a raczej skupiać ze sobą w większej liczbie, atomy jednych i tych samych pierwiastków.

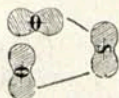
Dwa atomy pierwiastków jednoatomowych, jeżeli łączą się ze sobą na cząsteczkę, nie mogą się między sobą różnie ułożyć, chyba żeby odległość między nimi pozostała różną. Inaczej się rzecz ma z pierwiastkami wieloatomowymi. I tak, dwa atomy pierwiastków dwuatomowych, na przykład dwa atomy tlenu, mogą się tak ze sobą skupić, że zubożenią wzajemnie wszystkie jednostki powinowactwa im właściwe, jak to przedstawia następujący szemat:



Albo téż z czterech jednostek powinowactwa im właściwych, dwie tylko zostają zużyte na skupienie się ich ze sobą, a dwie inne pozostają wolne:



Pierwsze ułożenie przyjąć można w cząsteczce tlenu wolnego, drugie przedstawia nam niejako rodnik tlen, który może połączyć się z pierwiastkiem dwuatomowym jak siarka, i dopiero przez to połączenie zubożnić swoje wolne dwie jednostki powinowactwa.



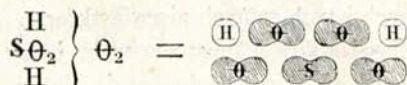
Układ taki wyobraża nam bezwodnik siarkawy. Ale i te trzy atomy pierwiastków dwuatomowych, mogą się tak skupić ze sobą, że z sześciu jednostek powinowactwa im właściwych, cztery tylko zostaną zużyte na utrzymanie ich obok siebie, a dwie jeszcze pozostaną wolne; cała grupa w takim razie przejęłaby funkcję rodnika dwuatomowego:



Przykład takiego ułożenia daje nam rodnik sulfuryl. Rodnik ten łączyć się może z dwoma atomami chloru, na znany związek  $\text{S}\Theta_2\text{Cl}_2$ :



Sulfuryl zastępować może dwa atomy wodoru w dwóch cząsteczkach wody, przez co tworzy się kwas siarczany, który wyobrazić sobie możemy następującym szematem:

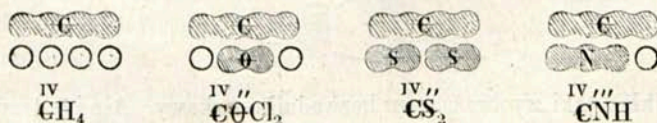


To samo da się zastosować do pierwiastków trójatomowych, jak azot, fosfor, arsen i t. p. Tylko tu liczba kombinacji już jest większą. Najlepiej jednak wszystkie te stosunki objaśnić się dadzą na związkach czteroatomowego węgla, które obok tego specjalnie nas obchodzą.

Najprostsze związki węgla zawierające jeden atom tego pierwiastku przekonywają, że węgiel jest pierwiastkiem czteroatomowym. Na dowód przytaczamy:

Metylowodór	$\text{CH}_4$
Chlorek metylu	$\text{CH}_3\text{Cl}$
Chloroform	$\text{CHCl}_3$
Chlorek węgla	$\text{C}\Theta\text{Cl}_4$
Kwas węglany	$\text{C}\Theta_2$
Tlenochlorek węgla	$\text{C}\Theta\text{Cl}_2$
Siarek węglany	$\text{CS}_2$
Kwas pruski	$\text{CNH}$
Chlorek cyanu	$\text{CNCl}$ i t. d.

Związki te szematycznie przedstawić się dają w następujący sposób:



Jeżeli związek zawiera dwa atomy węgla, wówczas zwykle na skupienie tych dwóch atomów węgla między sobą, zużytem zostaje po jednej jednostce powinowactwa z każdego atomu węgla, tak że z ośmiu jednostek powinowactwa obu atomom właściwych, sześć pozostaje wolnych. Skupienie tego rodzaju, zachodzące wyraźnie we wszystkich związkach



kach, wyprowadzających się od ciał tłuszczowych, daje się wyrazić szematem:



Na dowód tego skupienia przytaczamy kilka przykładów:



$C_2H_6$  etylowódór  
 $C_2H_4Cl_2$  chlorek etylenu  
 $C_2Cl_6$  półtorochlorek węgla



$C_2H_4O$  aldehyd  
 $C_2H_3ClO$  chlorek acetoilu  
 $C_2Cl_3HO$  chloral

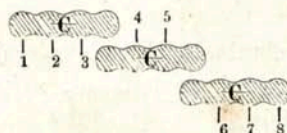


$C_2H_5N$  octazotyd

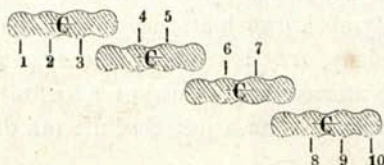


$\left. \begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix} \right\}$  cyan

Trzy atomy węgla skupić się mogą w ten sam sposób:



Z dwunastu pierwotnie istniejących jednostek powinowactwa pozostaje osiem wolnych. Związki takie jak propylowódór ( $C_3H_8$ ), jodek propylu ( $C_3H_7J$ ), bromek propylenu ( $C_3H_6Br_2$ ), azotyd kwasu propionowego ( $C_3H_5N$ ) i t. p., stanowią przykłady tego rodzaju skupienia. Podobnie cztery atomy węgla skupić się mogą tak, że z pierwotnych szesnastu jednostek powinowactwa dziesięć pozostaje wolnych.

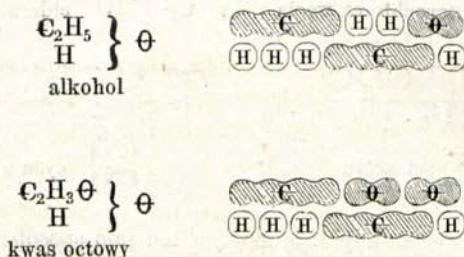


Widzimy więc, że przy tego rodzaju skupieniu, z każdym nowo przystępującym atomem węgla przybywają dwie jednostki powinowactwa. Ogólnie więc przy  $n$  atomach węgla, ilość wolnych jednostek powinowactwa czyli atomowość grupy, da się wyrazić wzorem:  $2n + 2$  (to

jest:  $2n +$  dwie osobno jeszcze w rachunek wchodzące jednostki pierwszego atomu węgla).

Zwrócić jednak należy na to uwagę, że jeżeli związek jaki oprócz węgla zawiera i inne pierwiastki wieloatomowe, w takim razie często część pierwiastków jednoatomowych może być w połączeniu bezpośredniem z węglem, część zaś z innymi pierwiastkami wieloatomowymi, jeżeli ich powinowactwa nie zostały przez węgiel zupełnie wyczerpane.

Tak na przykład alkohol i kwas octowy dadzą się najlepiej szematycznie wyrazić w sposób następujący:



Tego rodzaju wyobrażenia chociaż polegające zupełnie jeszcze na przypuszczeniu, dają nam jednak doskonałe wyjaśnienie całego zachowania odpowiednich związków.

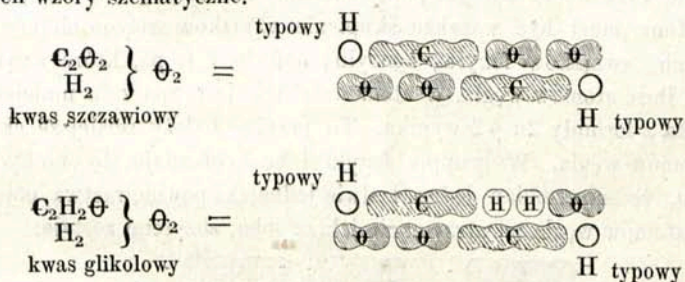
Weźmy za przykład kwas octowy, dopiero co przytoczony.

Kwas ten zawiera cztery atomy wodoru, ale z zachowania jego wiadomo, że wartość tych czterech atomów wodoru jest zupełnie różna. Jeden z nich z łatwością zastąpiony być może przez metale lub rodniki do nich podobne, trzy inne nie dają się przez metale zastąpić, ale łatwo wymieniają się za chlor, brom lub jod. Różnice te doskonale tłumaczy wzór szematyczny, który wyżej podaliśmy. Jeden atom wodoru, o którym najprzód mówiliśmy, leży obok dwóch atomów tlenu i dla tego łatwo za metal może być wymieniony, trzy inne atomy wodoru złączone są bezpośrednio z grupą dwóch atomów węgla i mają też bardzo naturalnie odmienne zachowanie. Różnice te wyraża już, choć nie tak dokładnie, sam wzór typowy  $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\Theta \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$ , który jest niejako streszczeniem powyższego szematu. Są jednak wypadki, gdzie wzór typowy nie daje objaśnienia dla pewnych ważnych różnic w zachowaniu, które dopiero wyraźnemi się stają przy porównaniu wzorów szematycznych. Tak na przykład znamy kwasy organiczne, które należą podług wzoru typowego do typu po-

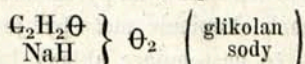


dwójnego wody, które więc zawierają dwa atomy typowego wodoru, ale te dwa atomy posiadają odmienne zachowanie. Jeden tylko z nich daje się łatwo zastąpić przez metale, a drugi tylko przez rodniki kwasowe. Takie kwasy nazywamy dwuatomowymi a jednozasadowymi. Wzór szematyczny doskonale wyjaśnia, dlaczego zachowanie obu atomów wodoru jest różne w tego rodzaju kwasach, kiedy w kwasach dwuzasadowych zwyczajnych jest zupełnie jednakowe.

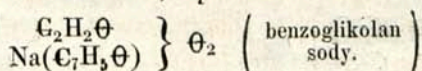
Porównajmy na przykład dwa kwasy: kwas szczawiowy  $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \Theta_2$  który jest dwuatomowym i dwuzasadowym, którego więc dwa atomy wodoru mają wartość jednaką, i kwas glikolowy  $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \Theta_2$  który jest dwuatomowym a jednozasadowym, którego dwa atomy wodoru typowego mają wartość różną. Kwas glikolowy różni się od kwasu szczawiowego t $\acute{e}$ m, że zamiast jednego atomu tlenu zawiera w rodniku dwa atomy wodoru. Przez utlenienie kwas glikolowy przechodzi w kwas szczawiowy. Oto ich wzory szematyczne:



Widzimy z szematu kwasu szczawiowego, że oba atomy wodoru typowego, są zupełnie symetrycznie położone obok dwóch atomów tlenu. Ta symetryczność jest przyczyną jednakowej ich wartości, a sąsiedztwo tlenu że się tak wyrazimy, przyczyną łatwości z jaką wymienić się dają za metale. W kwasie glikolowym jeden atom wodoru typowego położony jest tak jak w kwasie szczawiowym obok dwóch atomów tlenu; ten atom wodoru wymienia się łatwo za metale, np.



Drugi atom wodoru typowego położony jest obok jednego atomu tlenu i dwóch atomów wodoru, ten nie daje się wymienić za metale, ale za rodniki kwasowe, np.





Z dwóch więc typowych atomów wodoru w kwasie glikolowym zawartych, jeden atom okazuje zachowanie takie jak wodór typowy alkoholu, drugi takie jak wodór typowy kwasu octowego. Porównanie wzorów szematycznych kwasu glikolowego, alkoholu i kwasu octowego wykazuje, że w kwasie glikolowym jeden atom wodoru typowego jest położony tak jak wodór typowy alkoholu obok dwóch atomów wodoru i jednego atomu tlenu, a drugi atom wodoru typowego jest położony tak jak wodór kwasu octowego obok dwóch atomów tlenu.

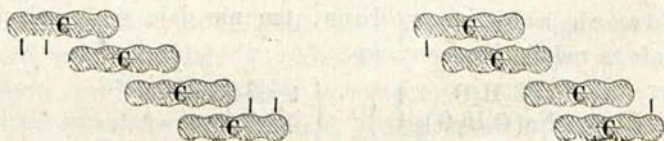
W związkach wyprowadzić się dających od ciał tłuszczowych, a zatem w alkoholach z temi ciałami spokrewnionych, w kwasach z tych alkoholów wytworzyć się dających, w amoniakach, amidach, azotydach i w ogóle wszelkich związkach z rodników alkoholowych lub kwasowych tej grupy powstałych — skupienie atomów węgla pomiędzy sobą wyraźnie jest takie jak wyżej widzieliśmy, to jest że na utrzymanie dwóch atomów węgla ze sobą, z ośmiu pierwotnych jednostek powinowactwa, dwie zużyte zostają. Atomowość tych grup, o ile sam tylko węgiel na nią wpływa, wyrazić się daje jak powiedzieliśmy formułą ogólną:  $2n+2$ .

Inne musi być wszakże skupienie związków szeregu olejków eterycznych, związków fenylu, benzylu, naftyłu i t. p., które zawierają wielką ilość atomów węgla, a atomowość ich jest znacznie mniejszą od tej, jaka z formuły  $2n+2$  wynika. Tu przyjąć należy ściślejsze skupienie atomów węgla. W grupie fenylu i benzylu zdaje się ono być tego rodzaju, że naprzemian jedna i dwie jednostki powinowactwa pojedynczych atomów węgla na utrzymanie ich ze sobą, zużyte zostają:



Grupa taka chociaż z sześciu atomów węgla złożona, będzie miała sześć tylko jednostek powinowactwa wolnych, gdyż dwie krańcowe zużyte jeszcze zostają na spojenie dwóch krańcowych atomów węgla ze sobą. Za przykład najprostszemu związków tego rodzaju służyć może fenylene:  $C_6H_6$ . Taki sam układ przyjąć się daje w alkoholu fenylowym, w anilinie, w toluolu, kumolu, kwasie benzoowym, pyrogallasowym, toluilowym i t. d.

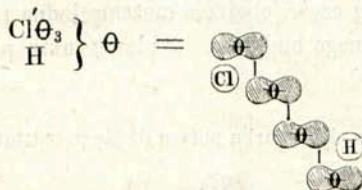
W innych związkach skupienie może być jeszcze ściślejsze, i wyobrazić sobie nie trudno, że następujące układy lub różne między nimi i poprzednimi układami kombinacje są możliwe:



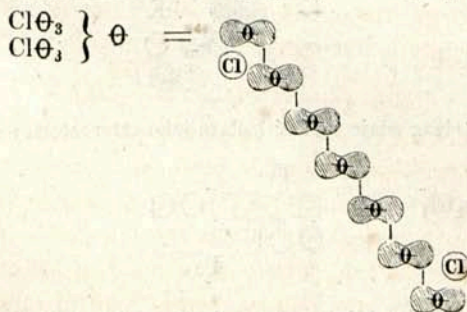


Rzeczą jest godną uwagi, że już związki szeregu olejków eterycznych, nie dają się otrzymać przez zwykłe przemiany chemiczne ze związków ciał tłuszczowych, że mają odmienny zupełnie charakter, że daleko trudniej podlegają zupełnemu rozkładowi działaniem rozmaitych czynników, że wreszcie tworzą się ze związków tłuszczowych prawie wyłącznie tylko pod wpływem wysokiej temperatury, która owe ściślejsze skupienie atomów węgla prawdopodobnie sprowadza (\*).

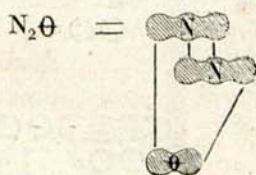
(\*) Rozumie się, że skupienia większej liczby atomów, tak jak je dopiero co opisaliśmy, zachodzić mogą nie tylko przy łączeniu się atomów węgla, ale i wszelkich innych pierwiastków wieloatomowych między sobą. Poprzednio już mówiliśmy o układzie wewnętrznym rodnika kwasu siarczanego, w którym dwa atomy tlenu prawdopodobnie spojone są za pomocą dwóch jednostek powinowactwa z pierwotnych czterech im właściwych. W związkach mineralnych napotykałyśmy widocznie na podobne łańcuchy skupienia jak w związkach węgla. Tak np. układ wewnętrzny kwasu nadchlornego ( $\text{Cl}\Theta_4\text{H}$ ) przedstawiony być winien w sposób następujący:



Układ bezwodnika nadchlornego jest jeszcze więcej skomplikowany:



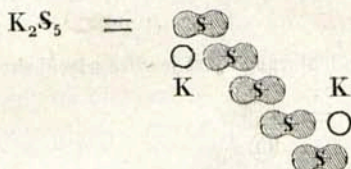
Układ tlenku azotu jest jak się zdaje:



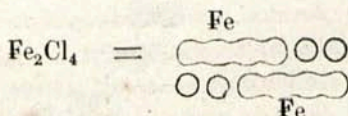
Widzieliśmy wyżej, jak pożyteczne mogą być wzory szematyczne. Nie należy jednak zapominać, że wzory te, mniej jeszcze niż formuły racjonalne, mogą być uważane za wierny obraz wewnętrznej budowy związków chemicznych. Nie mówiąc bowiem już o tym że oparte są tylko na prawdopodobieństwie, że nie mamy jeszcze środków, za pomocą których moglibyśmy sprawdzić jakie jest ułożenie wewnętrzne, to z góry da się powiedzieć, że żaden szemat na płaszczyźnie wykonany, nie może być dokładnym przedstawieniem ułożenia jakie w przestrzeni zachodzi.

Formuły nasze racjonalne oparte są dotychczas jedynie na rozkładach i na syntezach. Rozkłady i syntezy nie mogą dać miary istotnego ułożenia atomów. Przemiany te bowiem dają różne wypadki, stosownie do działających czynników i stosownie do warunków działania. Raz jedna, raz druga grupa pierwiastków jest zaczepiona, raz jedna, raz druga się odrywa. Z tego powodu staramy się wnioskować o układzie wewnętrznym z takich głównie przemian, gdzie nie cały związek się rozpada, lecz gdzie tylko pewne jego części zostają przez inne zastąpione. Wymieniając to jedną, to drugą część, obejrzć możemy jedną po drugiej wszystkie grupy składowe danego budynku. Badanie takie prowadzi do wnio-

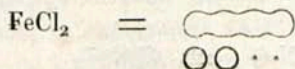
Budowa wewnętrzna pięciosiarku potasu da się przedstawić szematem:



Układ chlorku żelaza zdaje się być (żelazo jako czteroatomowe):



lub jeżeli przyjmiemy, że chlorek żelaza jest związkiem nienasyconym:



Układ chlorniku żelaza:





sków bardzo prawdopodobnych, ale jeszcze nie do stanowczych prawd, gdyż z produktów rozkładu lub z części syntezą związanych, a zatem zawsze z części istniejących przed działaniem lub po działaniu, wnosimy o całości. Ocenienie rzeczywistego ułożenia atomów w związkach chemicznych będzie możliwe, skoro zbadamy lepiej wpływ, jaki ułożenie wewnętrzne wywiera na własności fizyczne związku i skoro wpływ ten określić będziemy w możności za pomocą liczb. Pierwszy krok na tej drodze, jak zobaczymy niżej, zdaje się być zrobiony, co najmniej powiedzieć można, że badania *Koppa* nad objętością właściwą dają nam wskazówkę, jakiego rodzaju prace do tego celu prowadzić mogą.