

Krytyka systemu dualistycznego i hipotezy elektrochemicznej. Fakta podstawienia. Pojęcie typu. Typ amoniaku. Odniesienie alkoholów, eterów, kwasów i bezwodników do typu wody. Uogólnienie tych wyobrażeń. Atomowość pierwiastków. Cztery typy główne. Znaczenie formuł typowych. Granica nasycalności.

Formuły używane dotąd zwykle przy opisie związków mineralnych oparte są na zasadach tak zwanego systemu dualistycznego. System ten zrodził się w skutek prac *Lavoisiera* nad tlenem. Kiedy *Lavoisier* wykazał ważność tego pierwiastku, wszędzie szukano tlenu, a mniej zwracano uwagi na inne pierwiastki, które uważano jako resztę z tlenem połączoną. Rozumowano w sposób następujący. Związki tlenowe najpospolitsze, okazują głównie dwojakiego rodzaju charakter. Tlenki ciał niemetalicznych, jeżeli rozpuszczają się w wodzie, mają zwykle smak kwaśny i czerwienią lakmus. Tlenki metali rozpuszczające się w wodzie mają smak ługowy i lakmusowi zeczerwienionemu przywracają napowrót kolor niebieski. Oba te rodzaje związków pierwszego rzędu (z których pierwszy zwano kwasami, drugi zasadami), przyprowadzone z sobą w zetknięcie, zobojętniają wzajemnie swe własności i wydają sole, które na papier odczynnikowy nie wywierają żadnego działania. Sole są związkami drugiego rzędu, powstającami z połączenia kwasu i zasady, dwóch związków pierwszego rzędu. Te związki drugiego rzędu mogą się łączyć z sobą na sole podwójne, na związki trzeciego rzędu. Dalej już siła powinowactwa ustaje.

Zobaczmy później, że zapatrywania te na naturę kwasów, zasad i soli są nieścisłe, bo nieodpowiadające istocie rzeczy. Jednak zyskały one poparcie w spostrzeżeniach nad działaniem prądu elektrycznego na związki chemiczne. Przekonano się, że związki złożone z dwóch pierwiastków rozkładają się działaniem prądu w ten sposób, iż jeden z tych pierwiastków zbiera się u bieguna dodatniego, drugi u bieguna ujemnego. Z objawów zachodzących przy rozkładzie soli, sądzić można było, że związek drugiego rzędu rozpada się na dwa związki pierwszego rzędu, gdyż przy użyciu roztworów wodnych, kwas zbiera się rzeczywiście u bieguna

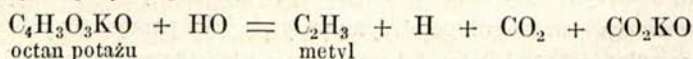
dodatniego, a zasada u bieguna ujemnego. Fakta te wywołały hipotezę postawioną przez *Berzeliusza*, a znaną powszechnie pod nazwą hipotezy elektro-chemicznej. Według téj hipotezy, która stanowiła odtąd podstawę systemu dualistycznego, atomy pierwiastków obdarzone są na dwóch swych biegunach różnoimiennymi elektrycznościami, z których jedna przeważa, tak że pierwiastek jest albo elektrododatni, albo elektroujemny. To napięcie elektryczne atomów jest przyczyną ich przyciągania wzajemnego, przyczyną powinowactwa chemicznego. W skutek nastąpienia połączenia, elektryczności różnoimienne atomów różnorodnych zubożniają się częściowo lub zupełnie. Metale są pierwiastkami elektrododatnimi, ciała niemetaliczne elektroujemnymi. Pierwiastki elektrododatnie wydają z tlenem po największej części zasady, które są jeszcze związkami elektrododatnimi; pierwiastki elektroujemne wydają z tlenem po największej części kwasy, które są związkami elektroujemnymi. Przez zubożnienie elektrochemicznych własności zasad i kwasów, powstają sole. *Berzeliusz* ułożył następnie wszystkie pierwiastki w szereg elektrochemiczny. Szereg ten zaczynał się od pierwiastków najwięcej dodatnich, kończył na najbardziej ujemnych. Miał on być obrazem stopniowej różnicy w elektrochemicznych własnościach pojedynczych pierwiastków, i stopniowego wzrastania ich wzajemnego powinowactwa, które między najbliższymi ogniwami tego szeregu jest słabe, a rośnie w miarę ich oddalania się od siebie.

Streściliśmy tu w krótkich słowach znane powszechnie zasady systemu dualistycznego i teorii elektrochemicznej dla tém jaśniejszego wykazania różnic jakie zachodzą pomiędzy tym systemem, a systemem unitarnym, o którym teraz mówić mamy. System dualistyczny i teoria elektrochemiczna bardzo długo utrzymywały się jako panujące wyobrażenia w nauce dlatego, że bardzo dobrze dają się użyć do wytłumaczenia najzwyczajniejszych przemian jakich doznają związki mineralne. Zgodność ich jednak z dziedziną faktów jest więcej pozorna niż rzeczywista, i przy bliższém rozpatrzeniu się, łatwo dostrzedz, że system dualistyczny nie wytrzymuje krytyki.

Przedewszystkiem nadmienić tu wypada, że uważanie kwasów i zasad tlenowych jako związków pierwszego rzędu jest fałszywe. Bezwodniki kwasów i bezwodniki zasad nie są kwasami, ni zasadami. Własności te zyskują dopiero w połączeniu z wodą. Każdy kwas tlenowy zawiera trzy pierwiastki, to jest tlen, wodór i odpowiedni pierwiastek niemetaliczny. Dany kwas różni się więc od soli swoich tém tylko, że zamiast metalu zawiera wodór. To samo da się powiedzieć o zasadach z tą różnicą, że zamiast wodoru zasady, przy tworzeniu się soli wstępuje rodnik kwasowy.

Zwróćmy się teraz do teorii elektrochemicznej.

Prawdą jest, że pod wpływem prądu elektrycznego wszystkie związki układają się polarnie, to jest na jedną część bardziej ku biegunowi dodatniemu, drugą ku ujemnemu przyciąganą; ale nie idzie za tćm, aby te części, które się pod wpływem prądu rozdzielają, rzeczywiście stanowiły w danym związku bliższe części składowe. Doświadczenie obok tego przekonało, że bardzo często rozkład jest zupełnie inny, niż go przyjmuje hipoteza elektrochemiczna. Tak np. siarczan miedzi nie rozkłada się na kwas siarczany i tlenik miedzi, ale na bezwodnik siarczany i tlen, które zbierają się u bieguna dodatniego, i na miedź metaliczną, która osiada przy biegunie ujemnym. Taki sam jest w gruncie rzeczy rozkład siarczanu sody naprzykład, tylko że przy użyciu roztworów wodnych sod wydzielony przy biegunie ujemnym rozkłada tam wodę, tworzy się soda gryząca i wywiązuje się wodór, przy biegunie dodatnim uchodzi tlen z rozkładu soli pochodzący, a bezwodnik siarczany działaniem wody przechodzi w kwas siarczany. W ostatecznym więc rezultacie wydaje się, że siarczan sody rozłożony został na kwas i zasadę i że obok tego woda rozkłada się na tlen i wodór; kiedy w rzeczywistości siarczan sody rozłożony został na bezwodnik siarczany, tlen i sod, a rezultat ostateczny jest dalszych rozkładów wynikiem. Kwas chromny nie rozkłada się na chrom i tlen, ale na tlenik chromu i tlen, kwas molibdensny podobnie na dwutlenek molibdenu i tlen. Związki organiczne doznają działaniem prądu rozkładów częstokroć bardzo skomplikowanych i rozpadają się przytem na większą liczbę związków. Tak naprzykład octan potażu rozpada się na metyl i wodór zbierające się przy biegunie ujemnym— i na kwas węglany i węglan potażu, pozostające przy biegunie dodatnim:



Jeżeliby atomy pierwiastków były obdarzone z góry pewnemi napięciami elektrycznymi, to powinnyby jedne z nich mieć stanowczo charakter ujemny, drugie dodatni. Tymczasem rzecz się ma wprost przeciwnie, i jak to wyjaśnia szereg elektrochemiczny, każdy pierwiastek jest dodatnim względem poprzedzających go w szeregu, ujemnym względem następujących po nim. Tak np. siarka, która jest tak elektroujemną względem potasu, staje się elektrododatnią względem tlenu. Niepodobna także pogodzić z hipotezą elektrochemiczną takiego naprzykład faktu, że powinowactwo elektroujemnej siarki do elektroujemnego tlenu, do pierwiastków elektroujemnych jak chlor, fosfor i t. p., jest bez porównania większe, niż powinowactwo do elektrododatniego wodoru, z którym nawet siarka nie łączy się wcale bezpośrednio.

Przykładów takich wykazujących wątpliwość hipotezy elektrochemicznej możnaby przytoczyć wiele, ale zbijanie jej w ten sposób stało się zbyt łatwe od chwili, kiedy tak zwane fakta podstawienia wykryte przez *Dumasa* i *Laurenta*, stanęły w zupełnej z tą hipotezą sprzeczności. Chemicy francuscy wykazali, że chlor działając na związki organiczne, może w pewnych razach zastępować wodór w tych związkach atom po atomie, przyczem własności danego związku bardzo małej i tylko stopniowej ulegają zmianie, pomimo że wodór elektrododatni zastąpiony został przez chlor służący mogący za pierwowzór pierwiastków elektroujemnych.

Widzieliśmy już między przykładami poprzednio przytoczonymi, że działaniem chloru na kwas octowy ($C_2H_4O_2$) powstaje kwas chlorooctowy ($C_2H_3ClO_2$). Kwas ten zawierający jeden atom chloru zamiast jednego atomu wodoru w pierwotnym kwasie octowym, okazuje takie podobieństwo do kwasu octowego, jak kwas bromowodórny (BrH) do kwasu solnego (ClH). Pierwszy różni się od kwasu octowego tem, że zawiera chlor zamiast wodoru; drugi od kwasu solnego tem, że zawiera brom zamiast chloru. W pierwszych pierwiastki przeciwnych własności, w drugich nadzwyczaj zbliżonych własności zastąpiły się wzajemnie, a w obu razach utrzymało się podobieństwo w własnościach i w zachowaniu. Działaniem chloru na chlorek etylenu ($C_2H_4Cl_2$) można otrzymać następujący szereg związków: (C_2H_3Cl) Cl_2 , ($C_2H_2Cl_2$) Cl_2 , (C_2HCl_3) Cl_2 i (C_2Cl_4) Cl_2 , które wszystkie są nadzwyczaj podobne do siebie; jedynie ostatni związek znacznie różni się. Co więcej, zasady takie jak aniliak: C_6H_7N , nie tracąc swych własności zasadowych przez wstąpienie jednego lub dwóch atomów chloru. Chloroaniliak (C_6H_6ClN) i dwuchloraniliak ($C_6H_5Cl_2N$) są tak dalece do aniliaku podobne, że z trudnością wzajemnie odróżnione być mogą. Dwuchloraniliak różni się od aniliaku tem, że zawiera dwa atomy elektrododatniego wodoru mniej i dwa atomy elektroujemnego chloru, więcej. Aniliak więc przy tej przemianie zachowuje swój charakter elektrododatni, pozostaje zasadą pomimo straty dwóch atomów pierwiastku elektrododatniego i przybytku dwóch atomów pierwiastku elektroujemnego. Ten sam aniliak działaniem kwasu solnego (ClH) przechodzi w ciało obojętne, w sól zwaną chlorkiem anilinu (C_6H_7N, HCl). Tu więc aniliak traci swój charakter elektrododatni, pomimo że zamiast utraty dwóch atomów elektrododatniego wodoru, jak przy poprzedniej przemianie, zyskał jeden atom wodoru, a zamiast przybytku dwóch atomów elektroujemnego chloru, połączony został z jednym tylko atomem tego pierwiastku.

Fakta tego rodzaju, które następnie ciągle się mnożyły, wykazały bezzasadność hipotezy elektrochemicznej *Berzeliusza*, i naruszyły jedno-

cznie podstawy systemu dualistycznego. Zastąpienie wodoru przez chlor, bez zmiany niemal własności elektrochemicznych pierwotnego związku jest wprost przeciwne hipotezie *Berzeliusza*. Z drugiej strony, ten rodzaj reakcji jaki zachodzi między związkami takimi jak kwas octowy i aniliak, a pierwiastkiem jak chlor, nie ma w sobie nic dualistycznego. Przeciwnie, występuje tu grupa pierwiastków jako całość, z której jeden lub dwa atomy wodoru wyjęte, a w którą jeden lub dwa atomy chloru wprowadzone zostały. Nowo utworzony związek okazuje wielkie podobieństwo w własnościach, zupełną niemal analogią w zachowaniu ze związkiem pierwotnym; gdyż układ w obu związkach pozostał jednaki. Kwas octowy i kwas chlorooctowy to dwa budynki jednakowego ustroju; materiały ku budowie ich użyte nie są całkowicie te same, ale ich rozmiar, ich układ, ich wartość jest jedna i ta sama. „Kwas chlorooctowy, kwas trychlorooctowy“ powiada *Laurent* „należą do jednego typu chemicznego z kwasem octowym, są jednakowo zbudowane, mają jednakie ułożenie wewnętrzne, chlor zastępujący częściowo wodór kwasu octowego, miejsce jego i rolę jednocześnie przejmuje.“

W ten sposób pojawia się po raz pierwszy w nauce pojęcie typu, jako pewnej całości, jako jednostki, w której pojedyncze pierwiastki lub pojedyncze części składowe mogą być zastąpione przez inne pierwiastki lub części składowe, bez zmiany atomowego układu, z zachowaniem więc dla obu związków podobieństwa własności i analogii zachowania. Pojęcie to jak zobaczymy stanowi podstawę systemu unitarnego.

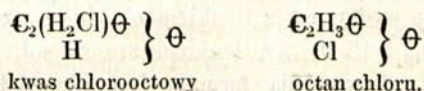
Kiedy następnie przekonano się że nie tylko chlor, ale i brom, jod i czterotlenek azotu mogą podstawiać się za wodór, a siarka, selen mogą podstawiać się za tlen w związkach organicznych, i że wszystkie związki tego rodzaju okazują wielkie do siebie podobieństwo; wówczas niektórzy chemicy francuzcy, przywiązując zbyt wielkie znaczenie do ważności tych odkryć, wypowiadać i bronić poczęli krańcowego wyobrażenia, jakoby własności związków chemicznych prawie wyłącznie zależały od budowy wewnętrznej, a prawie wcale od własności samych pierwiastków w skład ich wchodzących *).

*) W Niemczech panowała wówczas niechęć ogólna ku tym nowym pojęciom. Aby dać wyobrażenie jakiego rodzaju było usposobienie chemików niemieckich, dość przytoczyć fakt znany, że kiedy *Dumas* objawił (nieuzasadnione w samej rzeczy) zdanie, że i węgiel związków organicznych uleży może podstawieniu, *Rozniki Liebiga* w odpowiedzi na to ogłosiły korespondencją z Paryża, w której niby najpoważniej donoszono, że udało się przez traktowanie octanu manganu chlorem, podstawić wszystkie pierwiastki, wodór, tlen, mangan i węgiel, atom po atomie, przez chlor; otrzymany produkt chociaż z samego chloru złożony, okazywał główne własności octanu manganu. W przypisku korespondent dodawał, że w magazynach paryżskich znajdują się już rozmaite tkaniny z chloru.

Pojęcia tego rodzaju są nieuzasadnione. Własności związków chemicznych są wypadkową własności pierwiastków w skład ich wchodzących i wzajemnego tych pierwiastków ułożenia.

Rozróżniać również, zdaniem mojem należy podstawienie (Substitution) w ścisłym znaczeniu tego wyrazu od zwyczajnego zastąpienia, to jest od wymiany w ogóle jednych pierwiastków za drugie. Podstawienie jest tylko pewnym szczególnym przypadkiem zastąpienia. Jest to zastąpienie przez inne pierwiastki, pierwiastków samego rodnika, owęj grupy, która pozostaje nienaruszoną w wielkiej liczbie przemian, jakich związek doznać może. W tym tylko razie charakter chemiczny pierwotnego związku nie doznaje zmian ważniejszych. Tak np., kiedy działaniem pięciochloru fosforu na aldehyd: $(C_2H_3\Theta)H$, (woderek acetoilu) wprowadzamy chlor za wodór, ale za wodór po za rodnikiem i w skutek tego tworzy się chlorek acetoilu: $(C_2H_3\Theta)Cl$, to przemianę tę nazywamy zastąpieniem. Jeżeli zaś działaniem chloru na aldehyd tworzy się chloral (woderek trychloroacetoilu): $(C_2Cl_3\Theta)H$, to zastąpienie to wodoru rodnika przez chlor nazywamy podstawieniem.

Różnicę skutków wywartych przez zastąpienie lub przez podstawienie, bardzo pięknie wykazują: kwas chlorooctowy i tak zwany octan chloru, związek odkryty przez *Schützenbergera*:



Dwa te związki są jednoskładowe, oba powstały z kwasu octowego $(C_2H_3\Theta)H$ przez wymianę jednego atomu wodoru za jeden atom chloru; ale w pierwszym wprowadzono chlor w miejsce wodoru rodnika, w drugim w miejsce wodoru po za rodnikiem. Kwas chlorooctowy okazuje wielkie podobieństwo w własnościach i w zachowaniu z kwasem octowym; z potażem na zimno wydaje chlorooctan potażu, sól do octanu potażu podobną. Octan chloru jest cieczą żółtawą, wybuchającą gwałtownie w temperaturze wody wrzącej, rozkładającą się już w zwyczajnej temperaturze na chlor, tlen i bezwodnik octowy; z potażem daje octan potażu i podchloryn potażu. Octan więc chloru ma własności zupełnie odmienne.

Kiedy we Francyi, w skutek odkryć któreśmy wyżej przytoczyli wyrabiałoby się pojęcie typu, w Niemczech wkrótce potem przyjęto pewne nowe wyobrażenia, zgodne ze spostrzeżeniami, ale niezgodne z systemem dualistycznym. Tę niezgodność niepostrzegano jednak wcale, tych fak-

tów nowych, podobnie jak faktów podstawienia nie starano się tłumaczyć, a system dualistyczny powszechnie za jedynie uzasadniony był uważany.

Mamy tu na myśli wyobrażenia o naturze kwasów wielozasadowych.

W fosforanach zasadowych, jak na przykład w fosforanie wapna zasadowym, rozbiór chemiczny wykazał trzy atomy wapna (CaO) na ilość kwasu fosforowego, która wyrażoną być musi przez wzór PO_3 , niepodzielny przez trzy. Obok tego poznano sole takie, jak $\text{PO}_3, \text{HO}_2\text{CaO}$ i $\text{PO}_3, \text{CaO } 2\text{HO}$. Skład tych soli, własności ich, skład i własności samego kwasu fosforowego ($\text{PO}_3, 3\text{HO}$) prowadziły koniecznie do wniosku, uczynionego przez *Graham'a*, że kwas fosforowy zawiera trzy atomy wody zasadowej, które mogą być stopniowo, częściowo lub całkowicie przez zasady zastępywane.

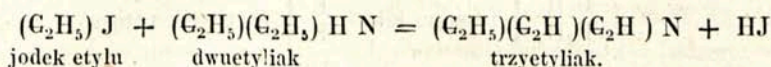
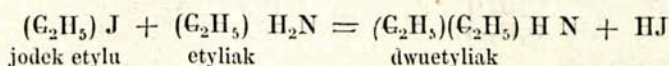
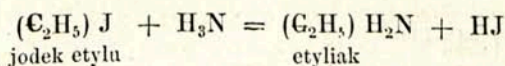
Cóż tego rodzaju wyobrażenie ma wspólnego z systemem dualistycznym? Gdzie są tu owe dwie bliższe części składowe, układające się obok siebie? Jakiego rzędu to związek, fosforan wapna zasadowy: $\text{PO}_3, 3 \text{CaO}$? Czy raczej, nie możnaby powiedzieć, że wszystkie te sole należą do typu kwasu fosforowego?

Zupełnie taki sam stan rzeczy wykazał się następnie co do soli niektórych kwasów organicznych. Tak na przykład, kwas cytrynowy zupełnie wysuszony ma skład $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{14}$. Wnosząc z soli jego z tlenkiem ołowiu składu: $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_{13} \text{PbO}$, zdawałby się mieć w stanie wolnym skład $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_{13}, \text{HO}$; ale wydaje on z tlenkiem ołowiu jeszcze jedną sól, która ma skład $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12} 2 \text{PbO}$, a z tlenkiem srebra sól, która ma skład $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11} 3 \text{AgO}$. Ta ostatnia formuła jest niepodzielną przez trzy, a skład wszystkich soli kwasu cytrynowego pojąć się daje tylko, jeżeli uważać go będziemy za kwas trzypasadowy i przyjmujemy dlań w stanie wolnym wzór $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11} 3 \text{HO}$, a dla powyższych związków wzory: $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11} \text{PbO } 2\text{HO}$; $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11} 2\text{PbO}, \text{HO}$ i $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11} 3 \text{AgO}$.

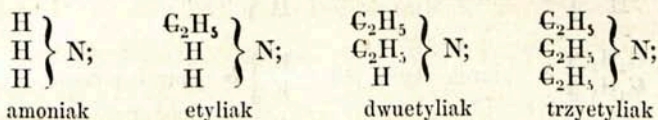
Tego rodzaju fakta wprowadziły do nauki pojęcie kwasów wielozasadowych, urobione najprzód przez *Liebiga*, określone następnie dokładniej przez *Gerhardta* i *Laurenta*. Nawet kwasy, które nie posiadają wyżej wzmiankowanej cechy niepodzielności formuły związków solnych, uważamy teraz za wielozasadowe, jeżeli wydają łatwo sole kwaśne, jeżeli wydają sole podwójne z zasadami bardzo podobnymi do siebie, jak np. z potażem i sodą, jeżeli wydają dwa lub więcej eterów, jeżeli wydają dwa lub więcej amidów.

W roku 1849 *Wurtz* odkrył amoniaki organiczne, a wkrótce potem *August Wilhelm Hofmann* wskazał sposoby prawidłowego otrzymywania amoniaków, w których jeden, dwa lub trzy atomy wodoru są zastąpione

przez rodniki alkoholowe. Okazało się, że działaniem jodku etylu na amoniak tworzy się jodowódór i etyliak, działaniem jodku etylu na etyliak, tworzy się jodowódór i dwuetyliak, działaniem jodku etylu na dwuetyliak tworzy się jodowódór i trzyetyliak:



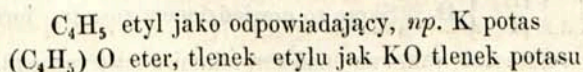
Związki te, których wzory w następujący sposób najlepiej zestawic można:



okazują takie podobieństwo we własnościach, i taką analogią w zachowaniu z amoniakiem, że je organicznemi odtworzeniami amoniaku nazwaćby można. Łączą się z kwasem solnym na odpowiednie salmiaki, dają z chlornikiem platyny podobnych własności chloroplatyniany; ich zapach, reakcyja, przemiany chemiczne, wszystko to z pewnemi stopniowemi zmianami ukształtowane jest wedle zachowania i własności amoniaku.

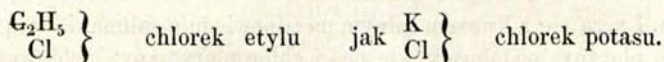
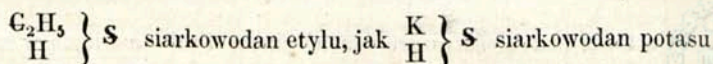
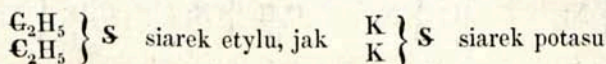
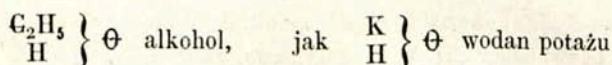
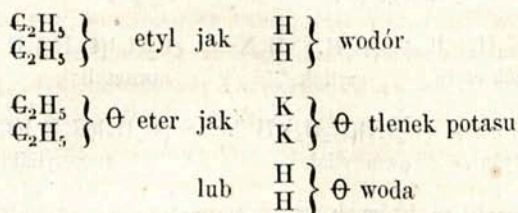
Do wytłumaczenia tych faktów zapatrywania dualistyczne nie wystarczają, co więcej, są z niemi niezgodne. Mimowoli nawet przyznać należało, że związki te należą do typu amoniaku, że mają jednakie z nim ułożenie, że azot jest tu niejako rodnikiem trzyatomowym, który trzy atomy wodoru, lub podobnych do wodoru rodników alkoholowych, w jedną grupę spoić jest w stanie.

Podobne powyższym przemiany chemiczne i oparte na nich rozumowania spowodowały *Gerhardta* do wyrażania wody formułą $\text{H}_2\Theta$ i wyprowadzania od typu wody największej liczby kwasów, alkoholów, eterów, bezwodników i t. p. związków. Tak na przykład, dla związków organicznych, w których etyl jako rodnik przyjmujemy, używane były dwa rodzaje wzorów chemicznych. Dualiści pisali:

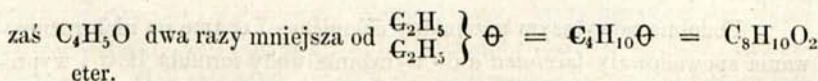
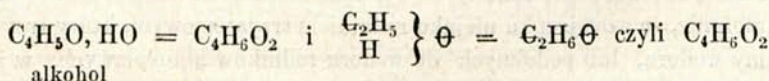


(C₄H₅)O, HO alkohol, woda tlenku etylu jak KO, HO woda potażu
 (C₄H₅)Cl chlorek etylu, jak KCl chlorek potasu
 (C₄H₅)S siarek etylu, jak KS siarek potasu
 (C₄H₅)S, HS siarkowodan etylu, jak KS, HS siarkowodan potasu.

Gerhardt zaś pisał:



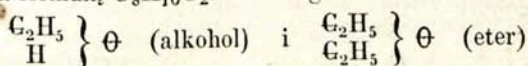
Jeżeli porównamy z pomiędzy tych formuł *Gerhardta* dwie najważniejsze, to jest formuły alkoholu i eteru z dawniejszemi, to widzimy, że formuła alkoholu jest co do wielkości jednakowa z dualistyczną, przeciwnie zaś formuła eteru dwa razy większa od dawniej używaney:



Stronnicy systemu unitarnego starali się wykazać, że formuła eteru powinna być pisaną C₈H₁₀O₂, to jest że stosunek między eterem i alkoholem nie może być wyrażany wzorami (C₄H₅)O i (C₄H₅)O,HO, ale $\left. \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{O}_2$ i $\left. \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$. Skoro to dowiedzionem zostało, formuły typowe zyskały ostatecznie przewagę nad formułami dualistycznymi. Przy-

toczmy tu kilka ważniejszych względów, które za podwójną formułą eteru przemawiają.

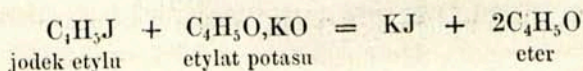
Już powody, któreśmy poprzednio, przy zastanawianiu się nad nowymi wagami atomowymi podali, powody które skłoniły nas do podwojenia wagi atomowej tlenu, sprzeciwiają się naturalnie wyrazowi C_4H_5O , gdyż wyraz ten zawiera tylko połowę naszego dzisiejszego atomu tlenu i przy zastosowaniu nowych wag atomowych wypadłby ułamkowy: $C_2H_5\Theta^{1/2}$. Względ ten jednak sam przez się nie jest stanowczy, ponieważ formuła eteru mogłaby być właśnie jednym z przeciwdowodów, dla twierdzenia że waga atomowa tlenu jest 16, a nie 8. Na korzyść wzoru $C_8H_{10}O_2$ przemawia także ciężar właściwy pary eteru, bo dopiero ilość tym wzorem wyrażona, wypełnia w stanie pary taką objętość, jaką wypełniają dwa atomy wodoru. Wzór więc $C_8H_{10}O_2$ jest wzorem cząsteczkowym eteru. Podobnie stosunek jaki zachodzi między punktami wrzenia alkoholu i eteru przemawia za formułą $C_8H_{10}O_2$. Według formuł:



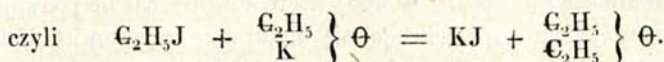
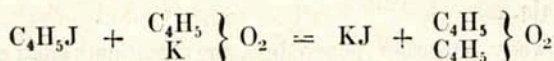
między temi dwoma związkami taki sam zachodzi stosunek, jak między jakimkolwiek kwasem a jego eterem złożonym, jak na przykład między kwasem octowym: $\left. \begin{matrix} C_2H_3\Theta \\ H \end{matrix} \right\} \Theta$ a eterem octowym $\left. \begin{matrix} C_2H_3\Theta \\ C_2H_5 \end{matrix} \right\} \Theta$. Tu eter złożony różni się od kwasu tém, że jeden atom wodoru został zastąpiony przez etyl; tam eter zwyczajny różni się od alkoholu zwyczajnego także tém, że jeden atom wodoru zastąpiony został przez etyl. Otóż między każdym kwasem tego rodzaju jak kwas octowy, a jego eterem złożonym zachodzi różnica punktów wrzenia o 44° ; kwas octowy wre w 118° , eter octowy wre w 74° . Tę samą różnicę znajdujemy między punktami wrzenia alkoholu i eteru; alkohol wre w 78° , eter zwyczajny w 34° .

Daleko jednak bardziej stanowcze w rozstrzygnięciu tej kwestyi są fakta z zachowania chemicznego zaczerpnięte, fakta przez *Williamsona* odkryte.

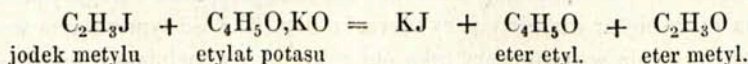
Działaniem jodku etylu: C_4H_5J na związek zwany etylatem potasu tworzy się jodek potasu i eter zwyczajny. Etylatowi potasu dualiści dają wzór C_4H_5O , KO, zaś stronnicy formuł unitarnych wzór $\left. \begin{matrix} C_4H_5 \\ K \end{matrix} \right\} O_2$ czyli $\left. \begin{matrix} C_2H_5 \\ K \end{matrix} \right\} \Theta$. Sprawę chemiczną, o której mowa, wyrażają pierwsi formułami:



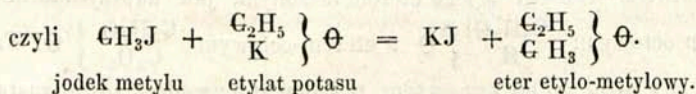
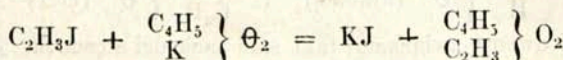
drudzy zaś



Jeżeliby pierwszy sposób wyrażania téj przemiany był sprawiedliwy, w takim razie działaniem jodku *metrylu*, na etylat potasu, tworzyłoby się powinny dwa eter: eter etylowy i eter metylowy:



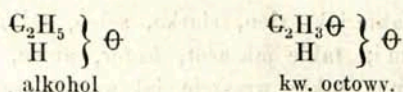
Tymczasem *Williamson* wykazał, że w tego rodzaju przemianach tworzy się zawsze jeden związek, jedna grupa wspólna, tak zwany eter mieszany:



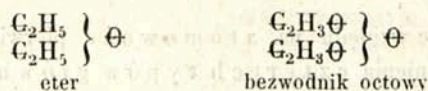
Rozkład ten przez samą analogią najwyraźniej przekonywa, że tworzenie się eteru z jodku etylu i etylatu potasu zachodzi podług formuł przez system unitarny przyjętych, i że formuła eteru jest dwa razy tak wielka niż dawniej używana.

Później zobaczymy, że punkta wrzenia eterów mieszanych przemawiają także bardzo za wyobrażeniem, podług którego w eterach pojedynczych zawarte są dwa atomy rodników alkoholowych. Tak *np.* eter metylo-etylowy: $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} \right\} \Theta$ wre w temperaturze + 11°, zaś eter zwyczajny: $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} \right\} \Theta$ w + 34°. W całej grupie związków zawierających rodniki alkoholowe jednoatomowe, różnicy składu o CH_2 odpowiada różnica punktu wrzenia o mniej więcej 20°. Między dwoma wyżej przytoczonymi związkami różnica jest 23°. Podobnie eter etylo-amyłowy $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_5\text{H}_{11} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} \right\} \Theta$ wre w 112°, eter zaś amyłowy $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_5\text{H}_{11} \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \end{smallmatrix} \right\} \Theta$ w 176°, różnica 64° odpowiadająca mniej więcej 3 CH_2 , to jest $3 \times 20^\circ$.

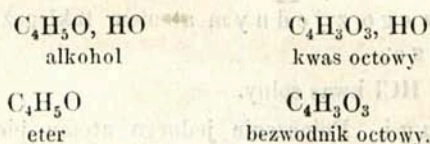
Gdy alkohole określone zostały jako związki, dające się wyprowadzić od cząsteczki wody $\left(\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \Theta$, w której j e d e n atom wodoru zastąpiony został przez rodnik alkoholowy, a etery jako związki dające się wyprowadzić od cząsteczki wody, w której o b a atomy wodoru zastąpione zostały przez rodniki alkoholowe, wówczas *Wiliamson* zastosowując to zastępowanie do kwasów, wskazał na to że kwasy organiczne podobnie jak alkohole dadzą się odnieść do typu wody, z tą różnicą że jeden atom wodoru zastąpiony jest przez rodniki kwasowe tlen zawierające, zamiast przez rodniki alkoholowe:



Wychodząc z tego punktu widzenia *Wiliamson* wypowiedział już wówczas, że zastąpienie drugiego atomu wodoru przez rodnik kwasowy, spowoduje utworzenie związków, które będą bezwodnikami kwasów i znajdować się będą w tym samym stosunku do samych kwasów, jak etery do alkoholów:



podług dawniejszych formuł:



W roku 1852 udało się rzeczywiście *Gerhardtowi* otrzymać bezwodniki kwasów organicznych na drodze przez *Wiliamsona* wskazanej. W skutek tego odkrycia obok typu amoniaku, stanął typ wody i następnie rozwijać i przyjmować się zaczęła teoria typów, tak jak ją teraz, po tym historycznym wstępie, bliżej określić się postaramy.

Pierwiastki takie jak chlor, brom, jod i fluor łączą się w jednym tylko stosunku z wodorem, w stosunku jednego atomu na jeden atom: ClH; BrH; JH; FH. Przez połączenie z jednym atomem wodoru, siła ich powinowactwa została wyczerpana, dążność do łączenia się n a s y c o n ą. Pierwiastki te: wodór, chlor, brom, jod i fluor nazywamy pierwiastkami j e d n o a t o m o w e m i.

Jeżeli porównamy związki innych pierwiastków z powyższemi pierwiastkami jednoatomowemi, związki takie, w których znajduje się jeden tylko atom tych obcych pierwiastków, (związki które istnieć mogą bez rozkładu w stanie gazu), to na pierwszy rzut oka spostrzeżemy, że pewne pierwiastki łączyć się mogą z dwoma, inne z trzema, inne jeszcze z czterema atomami tych pierwiastków jednoatomowych. I tak np.:

- a. H_2O ; H_2S ; H_2Se ; H_2Te ; Cl_2Hg ; Br_2Hg ; HJ_2g
- b. NH_3 ; PH_3 ; PCl_3 ; AsH_3 ; SbCl_3 ; BiCl_3
- c. CH_4 ; CCl_4 ; SiCl_4 ; TiCl_4 ; SnCl_4 .

Pierwiastki takie jak: tlen, siarka, selen, tellur, rtęć nazywamy dwuatomowemi; takie jak azot, fosfor, arsen, antymon, bizmut trójatomowemi: takie wreszcie jak węgiel, krzem, tytan, cyna czteroatomowemi. Zdolność łączenia się pierwiastków dwuatomowych wyczerpaną zostaje dopiero przez połączenie się z dwoma, trzyatomowych z trzema, czteroatomowych z czterema atomami pierwiastków jednoatomowych. Przy przemianach chemicznych wymieniają się one stosownie do atomowości za dwa, trzy lub cztery atomy pierwiastków jednoatomowych.

Tak więc ze względu na atomowość pierwiastków, przychodzimy do rozróżnienia czterech typów głównych dla związków chemicznych.

Typ pierwszy. Połączenie jednego atomu pierwiastku jednoatomowego z jednym atomem takiegoż pierwiastku jednoatomowego:

$\text{I} + \text{I}$ np. HCl kwas solny.

Typ drugi. Połączenie jednego atomu pierwiastku dwuatomowego, z dwoma atomami pierwiastków jednoatomowych:

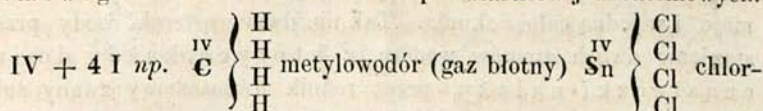
$\text{II} + 2\text{I}$ np. $\left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$ woda $\left. \begin{matrix} \text{K} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$ wodań potażu *).

Typ trzeci. Połączenie jednego atomu pierwiastku trójatomowego z trzema atomami pierwiastków jednoatomowych:

$\text{III} + 3\text{I}$ np. $\left. \begin{matrix} \text{N} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right\}$ amoniak $\left. \begin{matrix} \text{P} \\ \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix} \right\}$ trójtłorek fosforu.

*) Kreski nad znakiem pierwiastku lub rodnika oznaczają jego atomowość.

Typ czwarty. Połączenie jednego atomu pierwiastku czterooatomowego z czterema atomami pierwiastków jednoatomowych:



nik cyny.

Miejsce pierwiastków w tych czterech typach głównych, zastępować mogą rodniki złożone, które jak później zobaczymy, stosownie do swęj natury, są jedno, dwu, trzy lub czteroatomowe. Tak np.:

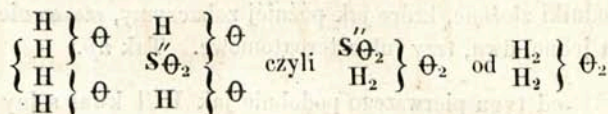
od typu pierwszego podobnie jak HCl kwas solny
wyprowadzają się: $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ chlorek etylu
 $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}$ etylowodór i t. p.

od typu drugiego jak $\left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \ominus$ woda
wyprowadzają się: $\left\{ \begin{array}{l} \text{N}\ominus_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \ominus$ kwas azotny
 $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right\} \ominus$ alkohol
 $\left\{ \begin{array}{l} \text{N}\ominus_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \ominus$ azotan etylu
 $\left\{ \begin{array}{l} \text{N}\ominus_2 \\ \text{K} \end{array} \right\} \ominus$ azotan potażu
 $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_3\ominus \\ \text{H} \end{array} \right\} \ominus$ kwas octowy
 $\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_4\text{N} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{S}$ siarkowodan amonu i t. p.

od typu trzeciego jak $\left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\}$ amoniak
wyprowadzają się: $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$ etyliak
 $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$ etylofenyliak
 $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_5\text{H}_{11} \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \end{array} \right\} \text{N}$ trzyamyliak i t. p.

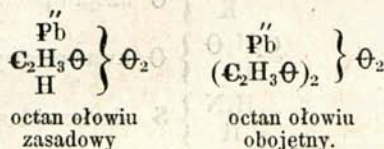
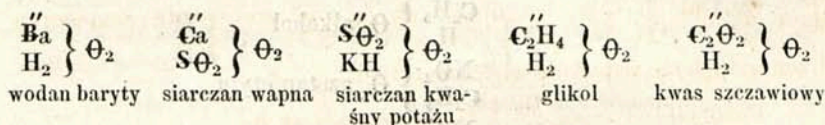
Z dwóch lub większej liczby cząsteczek pojedynczych jednego i tego samego typu, powstać może cząsteczka złożona typu wielokrotnego

przez wstąpienie pierwiastku lub rodnika wieloatomowego, który z powodu swój wieloatomowej natury te pojedyncze cząsteczki razem utrzymuje i w jedną całość skupia. Tak np. dwie cząsteczki wody przez zastąpienie dwóch atomów wodoru z których każdy do innej cząsteczki należy, przez rodnik dwuatomowy zwany siarcyfem, przechodzą w cząsteczkę kwasu siarczanego wyprowadzić się dającą od podwójnej cząsteczki wody:

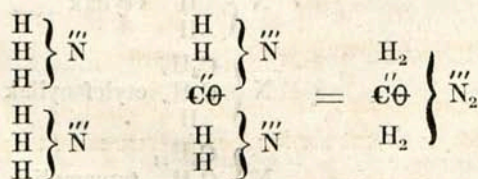


kwas siarczany:

podobnie wyprowadzają się od $\left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$ czyli $\left\{ \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \Theta_2$ inne związki
jak np.:

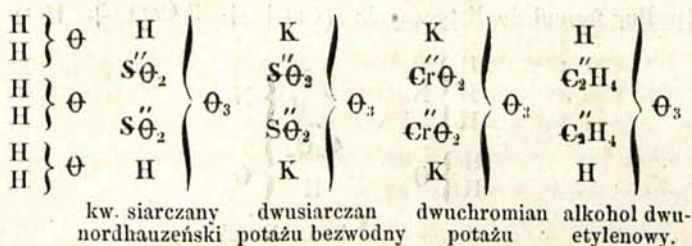
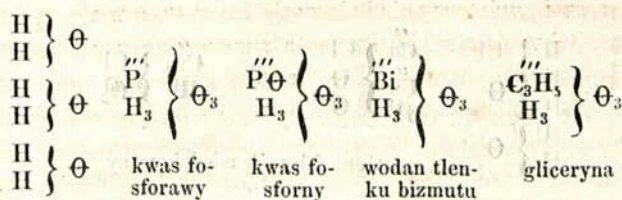


Tak samo dwie cząsteczki amoniaku spojone być mogą na jedną cząsteczkę mocznika przez wstąpienie rodnika dwuatomowego karboilu (tlenku węgla) za dwa atomy wodoru, z których każdy do innej cząsteczki amoniaku należy:

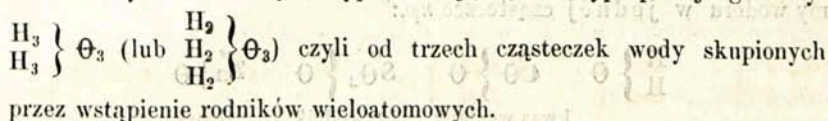


mocznik.

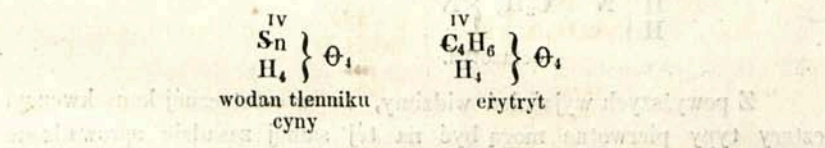
Tak samo fosfor spaja trzy cząsteczki wody na kwas fosforawy, a rodnik fosforyl spaja trzy cząsteczki wody na kwas fosforowy i t. p.



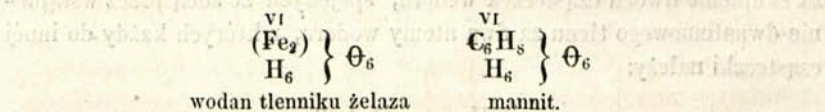
Wszystkie te związki wyprowadzają się od typu potrójnego wody:



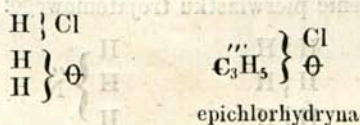
Podobnie od typu $\left. \begin{array}{c} \text{H}_4 \\ \text{H}_4 \end{array} \right\} \Theta_4$ wyprowadzają się:

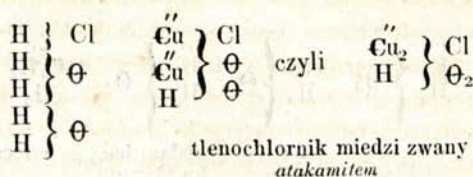


Od typu $\left. \begin{array}{c} \text{H}_6 \\ \text{H}_6 \end{array} \right\} \Theta_6$:

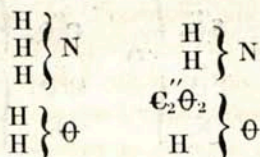


Rodniki wieloatomowe spajać mogą cząsteczki do różnych typów należące, przez co tworzą się tak zwane typy mieszane, np.:



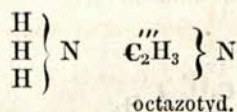
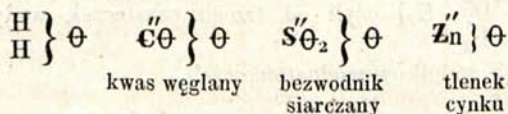


(podług formuł dualistycznych: $(\text{CuCl} + 3 \text{CuO} + \text{HO})$)

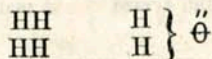


kwasy oksamidowy.

Rodniki wieloatomowe mogą naturalnie zastępować wszystkie atomy wodoru w jednej cząsteczce np.:



Z powyższych wyjaśnień widzimy, że w ostatecznej konsekwencji cztery typy pierwotne mogą być na tej samej zasadzie sprowadzone wszystkie do jednego tylko typu. I tak wodę $\begin{array}{l} \text{H} \} \ominus \\ \text{H} \} \end{array}$ możnaby uważać za skupienie dwóch cząsteczek wodoru, spojonych ze sobą przez wstąpienie dwuatomowego tlenu za dwa atomy wodoru, z których każdy do innej cząsteczki należy:



Typ trzeci można uważać za skupienie trzech cząsteczek wodoru, dokonane przez wstąpienie pierwiastku trójatomowego:



Związki więc chemiczne, powiada *Kekulé*, uważane być mogą, jako pewna ilość cząsteczek wodoru, które przez wstąpienie pierwiastków lub rodników wieloatomowych, spojone zostały na większe grupy.

Wniosek dopiero co wypowiedziany daje już sam przez się miarę tego, jakie jest znaczenie formuł typowych. Związki do jednego typu głównego należące mają jedynie wspólną, pod niektórymi względami symetryczność w rozkładach chemicznych, ale mogą mieć zupełnie przeciwne własności. Symetryczność w pewnych rozkładach, spowodowana jest tém, że związki do jednego typu głównego należące zawierają pierwiastki jednaki i w ilości, nadające typowi niejako jego kształt zewnętrzny. Własności zaś związku zależne są od natury pierwiastków w skład jego wchodzących, i od wzajemnego tych pierwiastków ułożenia; własności więc samych pierwiastków i rodzaj grup ściślej ze sobą połączonych, rodzaj rodników, jakie pierwiastki te przez ułożenie wzajemne wytworzyły, orzekają przeważnie o własnościach danego związku.

Typy główne dadzą się porównać do systematów krystalograficznych. Kształt ciał należących do jednego systematu jest wspólny, wspólne są nawet pewne własności fizyczne, zależne od rodzaju i ilości osi krystalograficznych, ale natura ciał równokształtnych, może być bardzo różna.

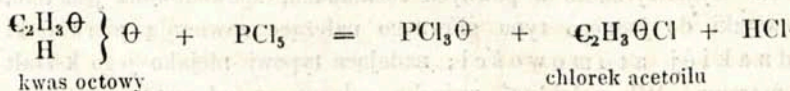
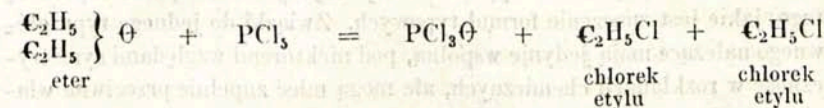
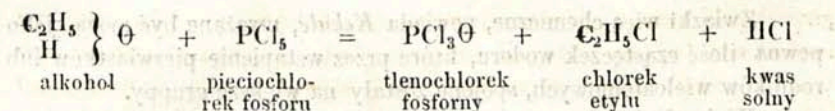
Saletra chilijska (NO_3NaO lub $\left. \begin{matrix} \text{N}\Theta_2 \\ \text{Na} \end{matrix} \right\} \Theta$) i szpat wapienny (CO_2CaO

lub $\left. \begin{matrix} \text{C}\Theta \\ \text{Ca} \end{matrix} \right\} \Theta_2$) krystalizują oba w romboedry, kamfora ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\Theta$) i jo-

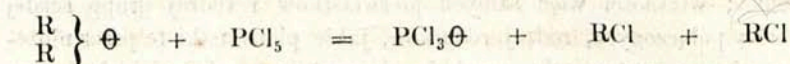
dek srebra (AgJ) w piramidy sześciokątne, a jakże różne są własności chemiczne tych ciał. Kwas octowy i eter należą do typu wody, trójklorek fosforu i arsenowodor do typu amoniaku, a jak odległe są te związki od siebie pod względem chemicznym.

Powiedzieliśmy wyżej, że związki do jednego typu głównego należące, odznaczają się pewną symetrycznością rozkładów. Za przykład tej symetryczności posłużyć nam może działanie pięciochlorku fosforu na związki typu wody.

Działanie to jest tego rodzaju, że tlen typowy wymieniony zostaje za dwa atomy chloru pięciochlorku fosforu, a każdy z tych dwóch atomów chloru łączy się z pierwiastkiem lub rodnikiem na miejscu wodoru typowego będącym:



czyli ogólnie:



Główna wartość formuł typowych polega na tej symetryczności rozkładów, której przykład teraz podaliśmy. Z tego też powodu, najbardziej zawiłe przemiany chemiczne, dają się często przedstawić z wielką prostotą i jasnością, przez użycie formuł typowych.

Kończąc rzecz o typach głównych i atomowości pierwiastków, nie możemy pominąć pomimo szczupłych ram tego wykładu, jednej kwestyi ostatecznie jeszcze nie rozstrzygniętej.

Przy ustanawianiu typów głównych wprowadziliśmy azot, fosfor, arsen i antymon, jako pierwiastki trójatomowe. Związki jednak takie jak przytoczony wyżej pięciochlorek fosforu: PCl_5 świadczą, że nasycalność fosforu nie jest wyczerpaną przez połączenie się z trzema atomami chloru, że fosfor posiada zdolność łączenia się jeszcze z dwoma atomami pierwiastków jednoatomowych, czyli że posiada w ogóle pięć jednostek powinowactwa. Łączenie się amoniaku (NH_3) z kwasem solnym (HCl) na salmiak (NH_4Cl), przekonywa również, że azot w pewnych razach połączyć się może z pięcioma atomami pierwiastków jednoatomowych. Antymon wreszcie daje z chlorem związek: SbCl_5 odpowiadający pięciochlorowemu fosforu.

Fakta dopiero co przytoczone, doprowadziły różnych chemików do różnych wniosków. Jedni jak *Cowper*, *Naquet*, uważając że atomowość pierwiastków oznaczoną jest przez bezwarunkową granicę ich nasycalności przyjmują, że azot, fosfor, arsen i antymon są pierwiastkami pięciatomowymi. Drudzy, jak *Wurtz*, a z pomiędzy naszych chemików prof. *Czyrniański*, uważają że atomowość jest rzeczą zmienną i jeden i ten sam

pierwiastek, może być raz trzy, raz pięcioatomowym, raz dwu, raz czteroatomowym, byleby tylko pozostał parzysto lub nieparzysto atomowym.

Na żadne z tych zapatrywań godzić się nie możemy; zdaniem naszym jedynie *Lothar Meyer* (w broszurze swojej: *Die modernen Theorien der Chemie. Breslau 1864*) kwestyą tę sprawiedliwie ocenił, choć nie dość jasno i treściwie przedstawił.

Wszystkie związki azotu, fosforu i antymonu z pięcioma atomami pierwiastków jednoatomowych, są w zwyczajnej temperaturze stałe albo ciekłe. Przeprowadzone w stan gazowy zajmują objętość dwa razy tak wielką jak dwa atomy wodoru, z powodu że rozpadają się w wyższej temperaturze na dwie cząsteczki, które po oziębieniu napowrót się ze sobą łączą. Już *Mitscherlich* wykazał że pięciochlorok antymonu rozpada się za ogrzaniem na SbCl_3 i 2Cl . *Gladstone* dowiódł tego samego dla pięciobromku fosforu, a doświadczenia *Pebala*, *Wanklyn*a, *Robinson*a, *Thana*, a naostatek *Fittig*a przekonują ostatecznie, że salmiak, o czym przez długi czas powątpiewano, rozkłada się również w wyższej temperaturze (na amoniak i kwas solny). Przy samém już gotowaniu roztworu salmiaku i zbieraniu cieczy przekroplonej, otrzymuje się w odbieralniku ciecz alkaliczną od amoniaku, a w naczyniu pierwotném ciecz kwaśną od kwasu solnego (*Fittig*).

Tak więc związki, w których azot, fosfor i antymon okazują się pierwiastkami pięcioatomowymi, nie mogą istnieć bez rozkładu w stanie gazu. Wszystkie zaś wywody nasze dotychczasowe, polegały na badaniu związków gazowych, na badaniu własności pierwiastków w związkach gazowych. Cały systemat nasz oparty jest na zasadniczym przypuszczeniu, że równe objętości gazów, w równych warunkach pod względem ciśnienia i temperatury, zawierają równą ilość cząsteczek materyalnych. Nie można zaprzeczyć że azot, fosfor, antymon, w związkach stałych lub ciekłych występować mogą jako pierwiastki pięcioatomowe, że przechodząc ze stanu gazowego w stan stały lub ciekły, pozyskują jeszcze dwie jednostki powinowactwa; ale dla ciał stałych i ciekłych nie posiadamy nawet dotąd środków ocenienia wagi cząsteczkowej, ciał więc tych nie możemy jeszcze wprowadzać w zakres naszych rozumowań, bez utraty stałej podstawy, którąśmy dla związków gazowych pozyskali. W dzisiejszym więc stanie nauki przyjąć należy, że atomowością pierwiastków nazywamy granicę ich nasycalności w związkach gazowych. Łączenie się związków gazowych nasyconych, z pewną jeszcze liczbą pierwiastków jednoatomowych, na związki ciekłe i stałe, uważać można za skutek podobnego rodzaju przyciągania, jak to, które sprawia, że sól jaka będąca związkiem nasyconym, łączy się jeszcze z wodą kry-

stalizacji. Atomowość więc pierwiastków będzie ściśle rzecz biorąc, inną w stanie gazowym a inną i zawsze wyższą w stanie ciekłym lub stałym. Gdybyśmy ją chcieli wyprowadzać z granicy nasycalności w związkach stałych zauważanej, dane tym sposobem osiągnięte, byłyby bardzo małej wartości. Wielka liczba, słabém wprawdzie powinowactwem złączonych, ale istniejących jednak, soli podwójnych (*np.* $\text{AgJ} + 2\text{KJ}$) lub soli pewną ilość cząsteczek wody zawierających (*np.* $\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$) spowodziłaby zupełne zamieszanie w pojęciu atomowości.

Uważanie atomowości jako rzeczy zmiennej, stosownie do natury związków przez dane pierwiastki utworzonych, wydaje nam się zupełnie niewłaściwém. Całe pojęcie atomowości zostaje tym sposobem spaczone. Atomowość jako zdolność łączenia się, jako nasycalność pierwiastków, musi być z natury rzeczy ich własnością stałą, przyrodzoną. Uważanie jej za rzecz zmienną, prowadzi w ostatecznym rezultacie do jej zaprzeczenia.
