

Szeregi związków jednobudowych. Prawidłowości w własnościach fizycznych przy jednakiem ułożeniu. Wpływ ułożenia atomów i wpływ indywidualnego charakteru pierwiastków na własności związków chemicznych. Badania *Koppa* nad objętością właściwą cieczy.

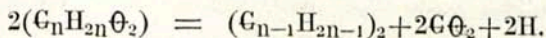
Bliższe rozpatrzenie znaczenia i wartości formuł typowych przekonało nas, że odniesienie danego związku chemicznego do jednego z typów głównych, nie daje jeszcze dostatecznego pojęcia o jego własnościach chemicznych. Lecz jeżeli zamiast odnosić związki organiczne tylko do typów głównych, wybierzemy sobie dla nich jako pierwowzory, jako typy pochodne, pewne związki dobrze znane, a mające podług wszelkiego prawdopodobieństwa, zupełnie podobne ułożenie pierwiastków lub rodników; w takim razie nieraz za pomocą jednego wyrazu określić można całą naturę chemiczną danego związku. Tak na przykład jeżeli powiadaemy że kwas masłowy należy do typu pojedynczego wody, nie wiele z tego jeszcze o zachowaniu kwasu masłowego wnioskować można; ale jeżeli powiemy że kwas masłowy należy do typu kwasu octowego, lub co lepiej do typu kwasów tłuszczowych ogólnego wzoru $C_nH_{2n}O_2$: to już w tych kilku wyrazach wszystkie jego ważniejsze własności będą zawarte. Wy tłumaczmy to bliżej:

Mówiąc o faktach podstawienia przez *Dumas'a* i *Laurent'a* odkrytych, widzieliśmy już jak wielki jest wpływ jednakiego ułożenia na własności związków organicznych. Wpływ ten daleko lepiej jeszcze ocenić się daje na szeregach tak zwanych związków jednobudowych (homologe Reihen), o których teraz mówić chcemy.

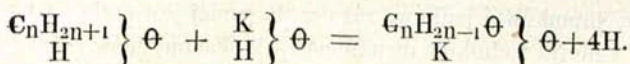
Chemik niemiecki *Schiel* zwrócił pierwszy uwagę uczonych na to, że związki do jednego typu głównego należące, jeżeli różnią się w składzie chemicznym o jeden atom węgla i dwa wodoru czyli o grupę CH_2 , lub o iloczyn tych atomów, to jest o pewną wielokrotną tych grup, czyli o $n(CH_2)$, okazują często najzupełniejszą analogią w zachowaniu chemicznym i w produktach rozkładu, a obok tego stopniową zmianę własności tak fizycznych jak i chemicznych, w miarę zwiększania się współczyn-

nika n. Dziś znaczna już liczba takich szeregów jest znana. Najzupełniejszym z nich jest szereg kwasów tłuszczowych ogólnego wzoru $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_n\text{H}_{2n-1}\Theta \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \Theta = \text{C}_n\text{H}_{2n}\Theta_2$. Szereg ten zaczyna się od kwasu mrówkowego $\left. \begin{smallmatrix} \text{CH}\Theta \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \Theta$ a kończy na kwasie melisynowym $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_{30}\text{H}_{59}\Theta \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \Theta$.

Zachowanie chemiczne związków jednobudowych do jednego szeregu należących, jest jak powiedzieliśmy zupełnie analogiczne. I tak np. wszystkie kwasy szeregu wyżej przytoczonego, rozkładają się działaniem prądu, podług ogólnego wzoru:



Wszystkie alkohole szeregu $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \Theta$ rozkładają się działaniem wodanu potażu w odpowiednich warunkach podług ogólnego wzoru:



Wysokość punktu wrzenia związków jednobudowych, rośnie zwykle stopniowo, w miarę zwiększania się współczynnika n. Tak np. w szeregu kwasów tłuszczowych, różnica w składzie chemicznym o CH_2 pociąga za sobą różnicę w punkcie wrzenia o mniej więcej $19^\circ - 20^\circ$, tak że znając punkt wrzenia jednego związku w danym szeregu, z góry można przepowiedzieć jaki jest punkt wrzenia innych związków tego szeregu już znanych, lub jaki będzie punkt wrzenia związków jeszcze w szeregu brakujących, skoro te odkrytymi zostaną. I tak:

| | | |
|---------------|---|------------------|
| kwas mrówkowy | $\left. \begin{smallmatrix} \text{CH}\Theta \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \Theta$ | wre w 90° |
| „ octowy | $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_3\Theta \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \Theta$ | „ w 118° |
| „ propionowy | $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_3\text{H}_5\Theta \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \Theta$ | „ w 137° |
| „ masłowy | $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_4\text{H}_7\Theta \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \Theta$ | „ w 156° |
| „ waleryanowy | $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_5\text{H}_9\Theta \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \Theta$ | „ w 175° |

Podobnie w szeregu alkoholów odpowiadających powyższym kwasom;

| | | | |
|---------|-----------|--|-----------|
| alkohol | metylowy | $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{matrix} \} \theta$ | wre w 59° |
| „ | etylowy | $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H} \end{matrix} \} \theta$ | „ w 78° |
| „ | propylowy | $\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \\ \text{H} \end{matrix} \} \theta$ | „ w 97° |
| „ | butylowy | $\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{H} \end{matrix} \} \theta$ | „ w 116° |
| „ | amylowy | $\begin{matrix} \text{C}_5\text{H}_{11} \\ \\ \text{H} \end{matrix} \} \theta$ | „ w 135° |

Różnice w punkcie wrzenia nie są jednak zupełnie te same dla wszystkich związków rodniki alkoholowe zawierających. Różnica o 19 do 20° najstałej się okazuje w szeregu alkoholów jednoatomowych, w szeregu kwasów i eterów złożonych od nich wyprowadzić się dających. Dla chlorków, bromków i jodków, różnica ta mniej jest stałą i wynosi od 20 do 30°. Chlorki rodników dwuatomowych okazują znów różnicę 20°, ale ich bromki tylko 15°. Bezwodniki kwasów okazują różnicę tylko 12—13°, a w punktach wrzenia tak zwanych glikolów, to jest alkoholów dwuatomowych, nie można dopatrzyć żadnej dotąd prawidłowości.

Obok punktu wrzenia, zwykle i inne własności fizyczne jak stan skupienia, rozpuszczalność, topliwość, zmieniają się stopniowo w miarę przybywania grupy CH_2 . Ogniwa jednego szeregu, tuż obok siebie będące jak np. kwas mrówkowy i octowy są tak podobne do siebie, że je rozróżnić i rozdzielić trudno; ogniwa bardziej oddalone jak kwas mrówkowy (CH_2O_2) i kwas stearowy ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$) mają już bardzo różne własności fizyczne. Najniższe ogniwa są łatwo lotne, najwyższe nie dają się ulotnić bez rozkładu, niższe są cieczami, wyższe ciałami stałymi i tym trudniej topliwymi, im większy jest współczynnik n ; niższe są łatwo rozpuszczalne w wodzie, wyższe nie rozpuszczalne, a wszystko to zmienia się stopniowo, wyraźnie podług pewnej prawidłowości *).

*) Wagi atomowe związków jednobudowych obok siebie w szeregu będących różnią się o 14. Fakt ten przywodzi na myśl znane prawidłowości w wagach atomowych pierwiastków do jednej grupy należących. I tak np. wiadomą jest rzeczą, że wagi atomowe tlenu, siarki selenu i telluru w następującym są do siebie stosunku:

$$\text{O} = 16; \quad \text{S} = 16+16; \quad \text{Se} = 16+4 \times 16; \quad \text{Te} = 16+7 \times 16.$$

Podobny stosunek wag atomowych zachodzi między kwasami: mrówkowym, octowym, waleryanowym i kaprynowym; pierwszy ma wagę atomową 36,

Odkrycie szeregów związków jednobudowych jest dla nauki bardzo wielkiej wagi. Odkrycie to daje nam w własnościach fizycznych, kontrolę chemicznego rozbioru a po części i wewnętrzny układu. Wprawdzie nie możemy jeszcze wyrzec stanowczo, że budowa wewnętrzna któregoś z tych związków, kwasu mrówkowego na przykład jest ściśle taką, jak ją nasze formuły racjonalne przedstawiają; ale powiedzieć możemy, że ułożenie atomów we wszystkich kwasach tłuszczowych jest takie same jak w kwasie mrówkowym. Odkrycie szeregów jednobudowych upraszcza znakomicie poznanie całej nauki. Gdyby już dziś wszystkie związki węgla, mogły być ułożone w szeregi tego rodzaju, dościsłyby było znać jeden związek w każdym szeregu, aby być obeznanym z nauką zupełnie. Ale dotychczas stosunkowo mało jeszcze w tym względzie zrobionem być mogło. Ilość związków znanych jedynie ze składu procentowego jest dziś jeszcze bardzo wielka. Pomiedzy temi mało znanymi związkami, napotykamy takie, które są pierwszorzędного znaczenia w sprawach życia roślinnego i zwierzęcego.

Przyszłość chemii organicznej leży w przeniknięciu ułożenia atomów w związkach organicznych, w ugrupowaniu związków jednobudowych w odpowiednie szeregi, i nakoniec w zbadaniu praw, według których następują stopniowe zmiany chemicznych i fizycznych własności związków do wspólnego szeregu należących. Tak daleko zaszedłszy, będziemy mogli z łatwością przeprowadzać związki spokrewnione z sobą jedne w drugie, a chemia organiczna zajmie właściwe dopiero miejsce między naukami ścisłymi.

Własności związków chemicznych są, jak już kilkakrotnie to wypowiedzieliśmy, wypadkową natury samych pierwiastków w skład ich wchodzących i wzajemnego tych pierwiastków ułożenia.

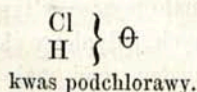
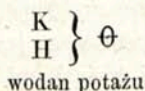
To cośmy powyżej o własnościach związków jednobudowych powiedzieli, wraz z faktami podanymi poprzednio o własnościach związków otrzymanych przez podstawienie, daje nam już możność dokładnego ocenienia wpływu, jaki wywiera ułożenie wewnętrzne na własności związków chemicznych. Teraz więc winniśmy określić bliżej wpływ, jaki z drugiej strony na własności związków wywiera indywidualność samych pierwiastków. Porównanie połączeń mających podobne lub jednakie ułożenie, a pewne pierwiastki odmienne, da nam odpowiednie w tej mierze wskazówki.

drugi $36+14$, trzeci $36+4 \times 14$, czwarty $36+7 \times 14$. Analogia ta wywołuje mimowoli myśl, że dzisiejsze pierwiastki nie są ciałami prostymi, ale składają się z jednej i tej samej, tylko różnie skupionej materii.

Wpływ indywidualnej natury pierwiastków jest tém większy, im skład związku jest prostszy; tém mniejszy, im układ jego jest bardziej zawiłany. Wykaże się to jasno, gdy porównamy najprzód związki mineralne do wspólnego typu głównego należące, następnie związki organiczne w tym samym stosunku względem siebie będące, nareszcie związki organiczne zawierające jednakie rodniki i mające jednakie ułożenie.

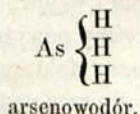
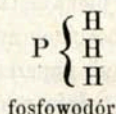
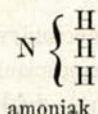
Nie możemy tu podawać wszystkich własności związków, które dla porównania przytoczymy. Zwrócim tylko uwagę na cechy najwybitniejsze. Dla znających te związki samo ich zestawienie jest dostatecznym do ocenienia wpływu i znaczenia indywidualności pierwiastków w skład ich wchodzących.

Wodan potażu i kwas podchlorawy należą oba do typu wody.



Wodan potażu powstaje w skutek zastąpienia jednego atomu wodoru przez potas, kwas podchlorawy w skutek zastąpienia jednego atomu wodoru przez chlor. Te dwa związki są tak różne od siebie, jak różne są dwa pierwiastki główne, cechujące je. Przez wstąpienie jednego atomu potasu za jeden atom wodoru wody, drugi atom wodoru staje się łatwo wymiennym za rodniki kwasowe do chloru podobne; przez wstąpienie jednego atomu chloru za jeden atom wodoru wody, drugi atom wodoru staje się łatwo wymienny za pierwiastki metaliczne do potasu podobne. Pierwszy związek jest zasadą, drugi jest kwasem.

Amoniak, fosfowodór i arsenowodór należą wszystkie do typu trzeciego:



Amoniak łączy się łatwo z wszystkimi kwasami w ogóle, a z kwasami wodornymi w szczególności na związki solne; w zetknięciu z wodą stanowi silną zasadę. Fosfowodór łączy się tylko, i to z trudnością z kwasem bromowodornym i jodowodornym. Arsenowodór z żadnym kwasem się nie łączy. Z trzech powyższych związków, amoniak jest najtrwalszym, arsenowodór najmniej trwałym, w pośrodku stoi fosfowodór. Te wszystkie różnice wynikają z różnic w charakterze indywidualnym trzech pierwiastków głównych. Azot okazuje większe powinowactwo do wodoru i metali, fosfor i arsen do pierwiastków do chloru podobnych. Związku azotu

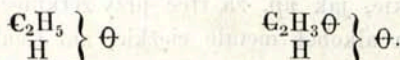
z chlorem prawie nie znamy, tak trudno go otrzymać; tak gwałtownie i łatwo się rozkłada; związki fosforu i arsenu z chlorem są daleko trwalsze niż związki ich z wodorem. Jeżeli ustawimy te trzy pierwiastki zwyczajnym porządkiem:



to powinowactwo do wodoru słabnie począwszy od azotu na prawo, powinowactwo do chloru słabnie począwszy od arsenu na lewo.

Porównajmy teraz związki węgla do jednego typu głównego należące, i odpowiadające powyższemu związkowi mineralnemu.

Alkohol i kwas octowy należą oba do typu wody:



Kwas octowy różni się od alkoholu, że rodnik jego zamiast dwóch atomów wodoru zawiera jeden atom tlenu. To zastąpienie wodoru przez tlen spowodowało odpowiednie zmiany w własnościach tych związków. Zmiany te są podobne do zmian, jakieśmy zauważyli przy wodanie potażu i kwasie podchlorawym; bo wodór typowy alkoholu łatwiej się wymienia za rodniki kwasowe, a wodór typowy kwasu octowego za metale — ale zmiany te są już słabsze niż w powyższych związkach mineralnych.

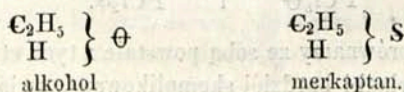
Etyliak i octamid należą oba do typu amoniaku.



Różnica między ich rodnikami jest ta sama co między rodnikami alkoholu i kwasu octowego. Etyliak zachowuje się zupełnie jak amoniak. Octamid z trudnością tylko łączy się z kwasami wodornymi. W etyliaku niepodobna prawie zastąpić wodoru przez metal. Octamid pod tym względem zachowuje się po części jako kwas i z łatwością oddaje swój wodór w zamian za metale. Z zasadowego więc etyliaku przez częściowe wstąpienie tlenu za wodór, wytworzył się związek słabo kwasowy, chociaż jeszcze do typu amoniaku należący.

Porównajmy teraz związki te same rodniki zawierające.

Merkaptan różni się od alkoholu tym, że zamiast tlenu typowego, zawiera zbliżającą się do tlenu w wielu własnościach siarkę:

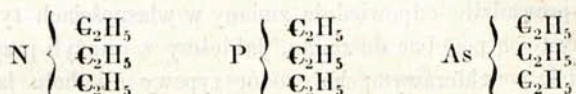


Te dwa związki są w tym samym stosunku do siebie jak siarkowódór i woda:

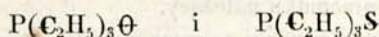


Podobieństwo w ich własnościach jest daleko większe, niż w własnościach siarkowodoru i wody. Okazują one zupełną niemal analogią w rozkładach, a różnice jakie są, wyraźnie spowodowanemi zostają indywidualnym charakterem tlenu i siarki. Wiadomo że siarka ma większe powinowactwo do metali niż tlen, że wodór siarkowodoru łatwiej się za metale wymienia niż wodór wody. To też i merkaptan oddaje swój wodór za metale ciężkie, jak *np.* za rtęć przy zetknięciu z tlenkiem rtęci; gdy tymczasem na alkohol metale ciężkie, ani tlenki tych metali nie działają wcale.

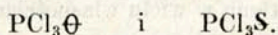
Trzyetyliak, trzyetylofosforiak i trzyetyloarseniak, zawierają te same rodniki alkoholowe i mają jednakie ułożenie:



Trzy te związki okazują, jak w części specjalnej zobaczymy, daleko większe podobieństwo niż amoniak, fosfowódór i arsenowódór; ale jednak indywidualny charakter pierwiastków głównych, odzwierciedla się znowu w ich zachowaniu. Wszystkie trzy są cieczami lotnemi, nierozpuszczalnemi w wodzie, łączącemi się łatwo z jodkiem etylu na jodki odpowiednich czteretylinów, do typu szalmiaku należące. Trzyetyliak wszakże łączy się chciwie z kwasem solnym $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{HCl}]$, lecz nie łączy się z chlorem; trzyetyloarseniak nie łączy się wcale z kwasem solnym, lecz łączy się z chlorem $(\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_2)$; trzyetylofosforiak stoi w pośrodku, tak jak fosfowódór między amoniakiem i arsenowodorem, łączy się on z kwasem solnym i z chlorem na związki: $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{HCl}$ i $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$. Własności indywidualne fosforu i arsenu są przyczyną, że trzyetylofosforiak i trzyetyloarseniak łączą się podobnie jak z dwoma atomami chloru, z jednym atomem tlenu lub siarki, jak *np.*

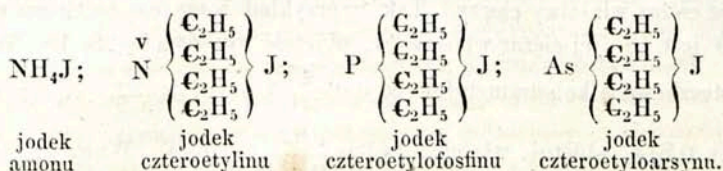


Związki te odpowiadają tlenochlorkowi i siarkochlorkowi fosforemu.

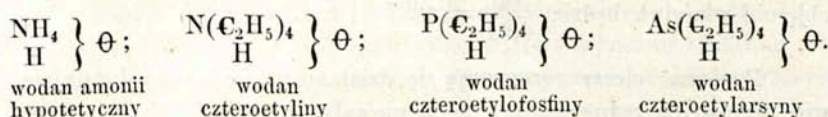


Jeżeli teraz porównamy ze sobą powstałe z tych etyliaków, fosforiaków i arseniaków związki bardziej skomplikowane, związki wyższego je-

szcze rzędu, to wpływ indywidualności pierwiastków więcej się zaciera. Mówiliśmy wyżej, że przytoczone dopiero co związki łączą się z jodkiem etylu na jodki odpowiednich czteroetylinów:



Jodki te można przeprowadzić działaniem tlenku srebra w odpowiednie zasady, należące do typu wodoru potażu:



Zasady te okazują wszystkie wielkie podobieństwo do wodoru potażu; stanowią massy stałe, rozpuszczające się na powietrzu, przyciągające chciwie kwas węglany z powietrza, mające smak i odczyn mocno alkaliczny i t. d. Wpływ indywidualnego charakteru pojedynczych pierwiastków jest tu daleko mniej widoczny niż w związkach prostszego składu.

Pozostaje nam teraz tylko dać czytelnikowi wyobrażenie o rezultatach prac *Koppa* nad objętością właściwą cieczy. Rzecz ta dopiero po określeniu związków jednobudowych wyjaśnić się daje, a chociaż badania nad objętością właściwą nie doprowadziły jeszcze do odkrycia ogólnego prawa, to jednak mają one z tego względu wielką wartość, że służyć mogą za wskazówkę, na jakiej drodze dojść możemy do formuł racjonalnych, rzeczywisty układ wewnętrzny wyobrażających.

Stosunek między wagami cząsteczkowymi związków chemicznych a ciężarami właściwymi ich par, jest jak widzieliśmy bardzo prosty, zawsze jeden i ten sam; gdyż obie te wielkości, są właściwie jedną i tą samą wielkością: różnią się tylko dla tego, że są do odmiennych jednostek odniesione. Stosunki między wagami cząsteczkowymi, a ciężarami właściwymi związków chemicznych w stanie cieczy, są więc zawikłane. Jednak i tu wyraźna jest pewna prawidłowość, wskazująca że istnieje ogólne jakieś prawo, które tylko odrzebać należy.

Prawidłowości, o których mowa, występują najwyraźniej przy porównaniu tak zwanych *objętości właściwych* danych cieczy. Objętością właściwą nazywamy objętość zajmowaną przez tę ilość cieczy na wagę,

która odpowiada wadze cząsteczkowej. Jest to stosunkowa przestrzeń przez cząsteczkę w stanie cieczy zajmowana. Objętość właściwa daje się wyrazić przez iloraz wynikły z podzielenia wagi cząsteczkowej przez ciężar właściwy cieczy. Tak na przykład waga cząsteczkowa wody H_2O jest 18, jej ciężar właściwy 1, objętość właściwa będzie 18. Waga cząsteczkowa alkoholu metylowego jest $\left. \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} \right\} O = 32$, ciężar wła-

ściwy 0,814, objętość właściwa będzie $\frac{32}{0,814} = 39,3$. Waga cząstecz-
kowa eteru octowego jest $\left. \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix} \right\} O = 88$, ciężar właściwy 0,91, objętość właściwa będzie $\frac{88}{0,91} = 96,7$ i t. d.

Ponieważ ciecze rozszerzają się działaniem ciepła niejednostajnie, więc w różnych temperaturach mają nie tylko różne, ale nie jednakowo zmienione ciężary właściwe, a zatem dadzą i różną objętość właściwą. Chcąc więc otrzymywać wypadki, któreby mogły być porównywane, należy oznaczać ciężar właściwy cieczy w warunkach jednakowych pod względem zajmowanych przez nie przestrzeni, a zatem w temperaturach, w których pary ich jednakie posiadają prężenie, jak na przykład przy punktach wrzenia. Ponieważ jednak niepodobna jest za pomocą doświadczenia oznaczyć ciężar właściwy w punkcie wrzenia, trzeba znać ciężar właściwy w jakiegokolwiek temperaturze, mieć dokładnie oznaczony punkt wrzenia i znać rozszerzalność cieczy od temperatury spostrzeżenia aż do punktu wrzenia. Te warunki konieczne dla otrzymania wypadków jakąś wartość mających, obok trudności nieraz otrzymania danych związków w stanie zupełnej czystości chemicznej—czynią doświadczenia w celu oznaczenia objętości właściwej stosunkowo mozolnemi.

Z porównania objętości właściwych cieczy okazało się przedewszystkiem, że objętości właściwe ciał ciekłych są bardzo różne, czyli że stosunek między wagami cząsteczkowymi a ciężarami właściwymi ciał ciekłych nie jest stały i jednakowy jak u gazów. Równe więc objętości cieczy, nie zawierają równych ilości cząsteczek jak równe objętości gazów, ale zawierają różne ilości cząsteczek.

Okazało się wszakże z porównania wielkiej liczby cieczy, że u związków jednobudowych, jednakiej różnicy między wagami cząsteczkowymi odpowiada stała różnica między objętościami właściwymi. Tak na przykład w szeregu alkoholów, w szeregu kwasów tłuszczowych i w szeregach eterów złożonych, różnicy wagi cząsteczkowej o $HC_2 = 14$, odpowiada ró-

znica objętości właściwej 22. Różnice te są niejednostajne dla związków odmiennéj natury, zupełnie do innych familii należących.

Okazało się dalej, przez porównanie związków mających pewną ilość atomów węgla mniej, a za to podwójną ilość atomów wodoru więcej, lub na odwrót, że związki takie mają jednakową objętość właściwą, czyli że jeden atom węgla i dwa atomy wodoru mają w związkach ciekłych tę samą objętość właściwą. Ponieważ wyżej widzieliśmy, że różnicy w składzie o CH_2 odpowiada różnica w objętości właściwej o 22, a objętość atomu węgla równa jest objętości dwóch atomów wodoru, a zatem jeden atom węgla (C) sprowadza różnicę w objętości właściwej o 11, a jeden atom wodoru o 5,5.

Z tych danych możemy obliczyć objętość właściwą tlenu. Jeżeli bowiem oznaczymy przez doświadczenie objętość właściwą związków złożonych z węgla, wodoru i tlenu, i obliczymy część podług powyższych liczb na węgiel i wodór przypadającą; to reszta przypadnie na tlen, i resztę tę podzielić tylko będzie trzeba przez ilość atomów tlenu w danym związku, aby otrzymać objętość właściwą tlenu.

Weźmy tu za przykład alkohol zwyczajny.

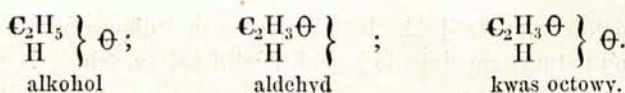
Objętość właściwa alkoholu z doświadczenia, w punkcie wrzenia obliczona, jest 61,4. Formuła alkoholu jest $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Na dwa atomy węgla przypada 22, na 6 atomów wodoru 33, razem 55; pozostaje 6,4, co stanowi objętość właściwą jednego atomu tlenu. Taka sama liczba wypada z obliczenia, przy wszystkich alkoholach i ich eterach.

Inną jednak liczbę otrzymujemy, jeżeli obliczenie wykonamy na aldehydzie. Objętość właściwa aldehydu z doświadczenia jest 56,2. Formuła aldehydu jest $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Na dwa atomy węgla przypada 22, na 4 atomy wodoru 22. Pozostaje na jeden atom tlenu $56,2 - 44 = 12,2$.

Inną jeszcze liczbę otrzymamy z kwasu octowego. Objętość właściwa kwasu octowego z doświadczenia jest 52,4. Formuła kwasu octowego jest $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Na dwa atomy węgla przypada 22, na cztery atomy wodoru 22, pozostaje więc na dwa atomy tlenu $52,4 - 44 = 18,4$, czyli na jeden atom 9,2. Wszystkie kwasy tłuszczowe jednobudowe z kwasem octowym dają ten sam rezultat.

Tak więc otrzymaliśmy trzy różne wartości dla jednego atomu tlenu, stosownie do tego czy wyprowadziliśmy wartość tę z formuły alkoholów, aldehydów lub kwasów tłuszczowych.

Niezgodność ta jest pozorną. Zamienia się ona w zupełną harmonią, skoro uwzględnimy formuły racjonalne tych trzech związków. Formuły te są:



W alkoholu cała ilość tlenu jest po za rodnikiem. Objętość właściwa takiego tlenu jest 6,4.

W aldehydzie cała ilość tlenu jest w rodniku. Objętość właściwa takiego tlenu jest 12,2.

W kwasie octowym jeden atom tlenu jest po za rodnikiem; objętość jego będzie 6,4. Drugi atom tlenu jest w rodniku; objętość jego będzie 12,2. Na oba więc atomy tlenu przypadnie 18,6, a w przecięciu na każdy z nich 9,3, co stanowi rezultat bardzo bliski tego, jaki z doświadczenia osiągnięty został.

Na podstawie takich wywodów, *Kopp* podaje następującą regułę do obliczania objętości właściwych ciał płynnych z ich formuł:

| | | |
|----------------|---|-----------|
| Objętość atomu | węgla | C = 11 |
| „ | „ wodoru | H = 5,5 |
| „ | „ tlenu w rodniku | Θ = 12,2 |
| „ | „ „ po za rodnikiem | Θ = 6,4 |
| „ | „ siarki w rodniku | S = 28,6 |
| „ | „ „ po za rodnikiem | S = 22,6 |
| „ | „ chloru | Cl = 22,8 |
| „ | „ bromu | Br = 27,8 |
| „ | „ jodu | J = 37,5 |
| „ | „ azotu w amoniakach | N = 2,3 |
| „ | „ „ w cyanie | N = 17 |
| „ | „ „ w grupie nitrowej (NΘ ₂) | N = 8,6 |

Gdyby reguła *Koppa*, na dopiero co przytoczonych zasadach wprowadzona, i objętość właściwą każdego z osobna pierwiastku podająca, była czémś więcej niż w samej rzeczy jest; gdyby była prawem określającym stosunki wagi cząsteczkowej do ciężaru właściwego ciał w stanie ciekłym, mielibyśmy w niej środek do sprawdzania formuł racjonalnych. Tego rodzaju odkrycia, doprowadzić mogą do zbadań rzeczywistego układu wewnętrznego atomów, i do nadania formułom racjonalnym wartości prawdziwych formuł układowych. Dziś jednak nie należy przeceniać wartości tych danych. Pewne prawidłowości w objętościach właściwych ciał ciekłych, są wyraźne. Również zdaje się być pewnem, że objętości właściwe są zależne nie tylko od ilości i jakości ato-

mów, ale i od ich wzajemnego ułożenia. Jednak samo głębsze zastanowienie nad regułą *Koppa* wskazuje, że reguła ta nie może być jeszcze uważana za wyraz rzeczywiście istniejącego prawa. I tak: objętość właściwa jest stosunkiem między wagą cząsteczkową a ciężarem właściwym. Ciężar właściwy ciał płynnych jest zależny z jednej strony od ciężaru właściwego cząsteczek, to jest od ich wagi i objętości, z drugiej strony od stosunku miejsc próżnych między cząsteczkami do przestrzeni przez cząsteczki wypełnionej. Reguła *Koppa* wyprowadzona jest z porównania objętości właściwych w tém przypuszczeniu, że odległości stosunkowe między cząsteczkami są te same i jednakowo między pojedyncze pierwiastki rozdzielone. Ponieważ to jednak jest zupełnie nieprawdopodobne, więc otrzymane dwie różne wartości dla pewnych pierwiastków, pochodzą zapewne nie z różnej ich objętości właściwej, ale z różnego stosunku, jaki w odmiennego rodzaju związkach zachodzi między wielkością samych cząsteczek, a miejscami próżnymi nie wypełnionymi przez nie.
