

naukowe, lecz przedewszystkiem ogrom materiału: gdy bowiem liczba związków, wytworzonych przez pierwiastki, z wyłączeniem węgla, dochodzi do 40.000, to związków organicznych znamy obecnie przeszło 200.000; w tem nietylko ciała, spotykane w przyrodzie, lecz i całe szeregi w niej nie spotykanych. Ten obfity materiał wzrasta jeszcze nieustannie; powstał on w swej części przeważającej i powstaje obecnie dzięki coraz więcej udoskonalanym i wysubtelnianym metodom pracy syntetycznej. Pod względem swej jakości, obok związków kwasowych, zasadowych i o charakterze soli — a więc analogicznych do połączeń innych pierwiastków, — zawiera on jeszcze klasy związków o właściwościach chemicznych specjalnych, jak np. aldehydy lub ketony. Co do znaczenia nie brak tu połączeń ważnych teoretycznie, jednak w olbrzymiej mierze przeważają związki o niepospolitej wartości użytkowej, jak np. tłuszcze, węglowodany, białka, barwniki, środki lecznicze i wiele innych.

## ANALIZA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH.

W badaniach związków chemicznych rolę pierwszorzędną odgrywa analiza, której rezultatem jest poznanie ich składu jakościowego i ilościowego. W praktyce poprzedza analizę oczyszczenie związku, oddzielenie towarzyszących mu domieszek, to jest innych połączeń. Miarą czystości są stałe fizyczne. W chemii organicznej bywają stosowane różnorodne metody oczyszczania związków, zależne od charakteru fizycznego i chemicznego tak samego produktu, jak i jego domieszek. Do najczęściej stosowanych, bądź pojedynczo, bądź w kombinacjach, należą metody następujące: substancje gazowe przepuszczamy przez odpowiednio dobrane ciecze lub ciała stałe, pochłaniające domieszki; produkty ciekłe i stałe oczyszczamy za pomocą destylacji, aż do uzyskania stałej temperatury wrzenia pod stałym ciśnieniem; sama zaś destylacja może być prowadzona pod ciśnieniem zwykłym, lub zmniejszonym, bądź też z parą wodną. Powszechnie używa się również dla oczyszczania ciał stałych krystalizacji, czasami sublimacji; suszenia dokonywa się z udziałem ciał pochłaniających parę wodną, np.  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,84),  $\text{P}_2\text{O}_5$ , albo za pomocą ogrzewania do odpowiedniej temperatury.

## Analiza jakościowa.

Doświadczenie uczy, że skład jakościowy ogromnej większości związków węgla jest bardzo ubogi: począwszy bowiem od węgla i wodoru w wypadkach najprostszych, przez węgiel, wodór i tlen, dochodzimy do skonstatowania obecności, obok poprzednich pierwiastków, jeszcze i azotu; rzadziej wchodzi w skład połączeń organicznych chlorowce albo siarka, jeszcze rzadziej fosfor, arsen, lub kilka innych pierwiastków.

### Wykrywanie węgla:

1. Przez prażenie badanej substancji na blaszce platynowej lub szpadlu. W razie obecności węgla pozostaje on po odpowiednim przeprażeniu jako czarna bezkształtna masa; gdyby powstała wątpliwość, czy pozostałość jest to istotnie węgiel, należy ją prażyć w atmosferze tlenu — powinna spalić się całkowicie na  $\text{CO}_2$ . Próba ta nie jest ogólna, gdyż nie nadaje się do ciał łatwo lotnych, jak np. eter, alkohol i w. in.

2. Sposób ogólny polega na prażeniu produktu zmieszanego z ciałami łatwo oddającymi tlen, przeważnie z tlenkiem miedzi, i przepuszczaniu powstałych gazów przez roztwór wodorotlenku wapnia lub baru; w razie obecności węgla w produkcie, gazy zawierają dwutlenek węgla, ten zaś tworzy odpowiedni węglan w postaci zmętnienia roztworu albo osadu.

### Wykrywanie wodoru:

Do tego celu służy próba poprzednia; gdy wodór wchodzi w skład związku badanego, to, spalając się, tworzy parę wodną, która, przechodząc w ciecz, osiada w postaci kropelek na chłodniejszej górnej części probówki, służącej nam za przyrząd do wykonywania tego doświadczenia.

Reakcji na wykrywanie tlenu nie znamy; jego oznaczanie omówimy w dziale analizy ilościowej.

### Wykrywanie azotu:

1. Próba najogólniejszą jest prażenie substancji z potasem lub sodem (L a s s a i g n e, 1843); powoduje ono, gdy obecny jest azot, wytworzenie się cyjanku potasu albo sodu i rzecz sprowadza się do jego wykrycia, a więc przeprowadzenia w błękit pruski zapomocą



działania siarczanem żelazawym, chlorkiem żelazowym i kwasem solnym. Jeżeli w badanej próbce było dużo azotu, to tworzy się odrazu granatowy osad, jeżeli mało — występuje początkowo zabarwienie zielone, następnie zaś kolor roztworu słabnie, a na ściankach naczynia osadzają się odrobiny błękitu.

2. Wiele związków organicznych, zawierających azot, wydziela go w postaci amonjaku podczas prażenia z alkalkjami; w praktyce używają w tym celu wapna sodowanego (Will i Warrentrapp, 1841).

3. Ogrzewanie niektórych ciał organicznych, zawierających azot, wywołuje ich rozpad z wydzielaniem się amonjaku.

4. Pewne materiały podczas ich spalania dają zapach właściwy palonym włosom; ponieważ we włosach znajduje się azot, przeto podobieństwo zapachu może dać wskazówkę co do obecności tego pierwiastka.

#### Wykrywanie chlorowców:

1. Próba Beilsteina (1872) polega na tem, że ze związków, zawierających chlorowce, ogrzewanych w płomieniu nieświecącym z tlenkiem miedzi, przytwierdzonym na druciku platynowym, powstaje lotne połączenie miedzi z chlorowcem; rozkłada się ono w płomieniu, który zabarwia się na kolor zielony, wskutek obecności pary miedzi.

2. Gdy silnie ogrzany kawałeczek tlenku wapnia zadać odrobiną badanej substancji, to w razie obecności w niej chlorowca tworzy się haloidek wapnia; ten, po rozpuszczeniu pozostałego tlenku wapnia w rozcieńczonym kwasie azotowym, wykrywa się zapomocą roztworu azotanu srebra.

#### Wykrywanie siarki:

1. Przez wyprażenie badanego związku z potasem lub sodem, analogicznie do analizy na azot, wytwarza się odpowiedni siarczek; obecność takiego siarczku możemy wykryć drogami różnemi: a) zamieniając go na siarczek srebra: czarna plama na blaszce srebrnej lub monecie, b) przeprowadzając w siarczek ołowiu: czarny osad po zadaniu octanem albo azotanem ołowiu, c) zapomocą roztworu nitroprusydku sodu —  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_6\text{NO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , — zabarwienie ciemno fioletkowe.

### Wykrywanie fosforu:

Przeprowadzamy fosfor, zawarty w substancji, w kwas fosforowy, ogrzewając ją z dymiącym kwasem azotowym w zalutowanej rurze; kwas fosforowy wykrywamy według wskazówek chemii analitycznej.

### Wykrywanie pierwiastków metalicznych:

Jeżeli w badanym produkcie znajdują się pierwiastki metaliczne, to produkt ten, po silnem i długotrwałem prażeniu, pozostawia popiół, który następnie zostaje poddany zwykłej analizie nieorganicznej.

## Analiza ilościowa.

### Oznaczanie węgla, wodoru i tlenu:

W wypadkach, gdy badania jakościowe nie wykazują w substancji innych pierwiastków, jak tylko węgiel i wodór, analiza ilościowa polega na spalaniu znanej ilości produktu w celu poznania ciężaru, otrzymanego dwutlenku węgla i wody, z którego wyliczamy ilość węgla i wodoru, obrachowujemy w procentach; jeżeli zaś ich suma nie wynosi 100, to wyprowadzamy słuszny wniosek, że brakujące odsetki, przypadają na korzyść tego jedyne go pierwiastka, którego obecności nie możemy wykryć zapomocą analizy jakościowej, t. j. tlenu.

Podstawowe opracowanie tej analizy zawdzięczamy Liebigowi (1831), od czasu którego uległy w niej zmianie tylko szczegóły.

Do spalań służy piec gazowy lub elektryczny, długości prze ważnie około 1 metra; w żelazny żłób, wyłożony papierem azbestowym, leżący na całej długości pieca, kładziemy rurę ze szkła trudno mięknącego albo z kwarcu, dłuższą o kilkanaście centymetrów od pieca, z obudwu końców otwartą, napełnioną od jednego końca, w  $\frac{2}{3}$  mniej więcej swej długości, tlenkiem miedzi, fabrykowanym specjalnie do tego celu w postaci cienkich drucików. Wolne miejsce w rurze przed tlenkiem miedzi zajmuje w czasie analizy t. zw. „łódeczka”—naczynko porcelanowe lub platynowe, mające właściwie największe podobieństwo do wydłużonego korytka; w niej znajduje się, w ilości nie przekraczającej 0,2 gr., substancja przeznaczona do analizy, dokładnie zważona na wadze analitycznej. W razie, gdy analizujemy substancje ciekłe, a zwłaszcza łatwo lotne, sporządza-



my sami odpowiedniej wielkości „ampułkę” (wąska rurka szklana z jednego końca zalutowana, z drugiego wyciągnięta w kapilar, mająca zatem kształt buteleczki o długiej szyjce), do której, po jej zważeniu, wciągamy ciecz i zalutowujemy, ważymy powtórnie, a przed rozpoczęciem właściwej analizy otwieramy ampulkę przez odcięcie części kapilara i, położywszy w łódeczkę, umieszczamy w odpowiednim miejscu rury do spalań. Pomiędzy łódeczkę, a początek rury wprowadzamy zwój z utlenionej siatki miedzianej. Ponieważ podczas analizy przepuszczamy przez rurę powietrze albo tlen, przeto dla ich osuszenia, a dla powietrza jeszcze w celu pozbawienia go dwutlenku węgla, muszą te gazy, zanim dostaną się do rury, przejść przez odpowiednie aparaty, zawierające środki, pochłaniające wodę i dwutlenek węgla. Do pochłaniania wody, otrzymywanej ze spalanej substancji, służą również przyrządy specjalne, napełnione chlorkiem wapniowym; jest to bądź rurka w postaci litery U, bądź niewielka kolumnienka. Do wiązania dwutlenku węgla mamy przyrząd, nazywany aparatem kulkowym lub kaliaparatem, którego konstrukcja polega na tem, że jego trzy nóżki są zarazem małemi zbiornikami; w nich znajduje się stężony roztwór wodorotlenku potasowego, a połączenie pomiędzy temi rezerwuarami jest takie, że gaz, zanim wyjdzie z aparatu, musi przejść kolejno przez trzy warstwy ługu; obecnie wchodzi w użycie aparaty podobne z wyglądu do analitycznych naczynek wagowych, mające wewnątrz szklaną śrubę takich wymiarów, że prawie dotyka się ona ścian naczynia; pęcherzyki gazu, wchodzące od dołu, krążą wolno po linii spiralnej aż do wylotu, znajdującego się u samej góry naczynia, które, jak i przyrząd opisany poprzednio, napełnione jest również ługiem. Obydwa te aparaty, t. j. z chlorkiem wapnia i z ługiem, ważymy przed samą analizą na wadze analitycznej; z tym końcem rury, w pobliżu którego znajduje się tlenek miedzi, łączymy bezpośrednio pierwszy przyrząd, a z nim drugi. Koniec przeciwny rury jest połączony z przyrządami, oczyszczającemi tlen lub powietrze, a dalej znajdują się gazomierze, zawierające te materiały.

Samo wykonanie analizy polega na umiejętnem, nie za szybkim, ogrzaniu substancji, która spala się częściowo kosztem stale w czasie biegu analizy przepuszczanego powietrza lub tlenu, częścią kosztem tlenu tlenku miedzi; produkty spalania dostają się do rurki z chlorkiem wapnia — gdzie pozostaje woda, a następnie do aparatu

z ługiem potasowym, który wiąże dwutlenek węgla, dając kwaśny węglan potasowy. Analiza jest ukończona, gdy produkt spalił się całkowicie i przez przepuszczanie powietrza został z aparatów pochłaniających wypchnięty tlen. Liczba gramów, wyrażająca przyrost ich ciężaru po analizie, odpowiada ilości wytworzonej wody i dwutlenku węgla.

Widzieliśmy, że oznaczanie węgla i wodoru nie wymaga analiz oddzielnych dla każdego z tych pierwiastków, natomiast, gdy oprócz nich znajduje się w substancji jeszcze azot, chlorowce lub siarka, to te pierwiastki są oznaczane oddzielnie, analiza zaś na węgiel i wódór ulega pewnym zmianom.

Gdybyśmy, nie zwracając uwagi na o b e c n o ś ć a z o t u, wykonali analizę zgodnie z podanym wyżej opisem, to doszlibyśmy do rezultatów fałszywych, gdyż z zawartego w substancji azotu, wytworzyłyby się częściowo jego tlenki i zostałyby pochłonięte przez ług potasowy, a więc przyrost ciężaru aparatu z ługiem nie odpowiadałby tylko ilości dwutlenku węgla. Umieszczając w tym końcu rury do spalań, który jest połączony z przyrządami pochłaniającymi, zwój świeżo zredukowanej siatki miedzianej, osiągamy prawidłowe rezultaty, gdyż tlenki azotu, przechodząc nad silnie rozgrzaną miedzią, ulegają rozkładowi.

Zupełnie podobnie może kształtować się analiza, gdy o b e c n e są c h l o r o w c e: zamiast siatki miedzianej umieszczamy w tem samym miejscu siatkę lub zwiniętą blachę srebrną, dzięki obecności której chlorowce nie wychodzą z rury, tworzą bowiem ze srebrem nielotne w tej temperaturze haloideki. Można też zamiast tlenku miedzi, jako środka utleniającego, użyć całkowicie lub częściowo chromianu ołowiu, z którym wytworzy się haloidek ołowiu.

Aby nie wypuścić z rury dwutlenku siarki w razie o b e c n o ś c i s i a r k i postępuje się tak samo, jak w wypadku ostatnim, dwutlenek siarki bowiem z chromianem ołowiu wytwarza siarczan ołowiu.

#### O z n a c z a n i e   a z o t u:

1. Najczęściej stosują metodę D u m a s'a (1830), polegającą na spaleniu substancji i zebraniu azotu. Z otrzymanej objętości wyliczamy jego ciężar. Wykonujemy tę analizę w atmosferze dwutlenku węgla, w rurze, zawierającej jak poprzednio tlenek miedzi



i zwój siatki miedzianej; substancję, znajdującą się w łódeczce, posypujemy sproszkowanym tlenkiem miedzi. Potrzebny dwutlenek węgla otrzymuje się przez ogrzewanie węglanu magnezu (magnezytu) lub kwaśnego węglanu sodowego, znajdującego się w rurce oddzielnej, połączonej z rurą do spalań; azot zbieramy w odpowiednio przystosowany eudjometr, połączony z drugim końcem rury. Przed rozpoczęciem samego spalania, należy, rzecz jasna, usunąć z rury powietrze za pomocą przepuszczania przez nią dosyć szybkiego strumienia dwutlenku węgla; proponują też, dla ułatwienia tej sprawy, jednocześnie wyciąganie powietrza zapomocą pompy. Substancja, spalając się, daje azot, wodę i dwutlenek węgla, który, wraz z przepuszczanym, pochłania się całkowicie w ługu potasowym, zappełniającym eudjometr, i tylko azot zbiera się nad nim. Ciężar otrzymanego azotu oblicza się na podstawie odczytanej objętości, temperatury, ciśnienia atmosferycznego, ciśnienia pary wodnej i ciężaru właściwego azotu.

2. Duże znaczenie, zwłaszcza w badaniach technicznych, posiada metoda oznaczania azotu, opracowana przez Kjeldahl'a (1883). W specjalnej kolbie ogrzewamy znaną ilość organicznej substancji azotowej ze stężonym kwasem siarkowym, aż do odbarwienia roztworu, który to wynik osiągamy znacznie wcześniej dodając nieco stałego nadmanganianu potasowego, siarczanu sodowego, tlenku rtęci. Produkt organiczny został całkowicie rozłożony, z jego azotu wytworzył się amonjak, który z kwasem siarkowym dał siarczan amonu. Po rozcieńczeniu otrzymanego roztworu wodą i zakalizowaniu oddestylowujemy amonjak i oznaczamy go miareczkowo.

#### Oznaczenie chlorowców:

1. Postępując według metody Liebiga, należy substancję zmieszać z tlenkiem wapniowym i silnie wyprażyć — tworzy się haloidek wapnia; po rozpuszczeniu materiału w rozcieńczonym kwasie azotowym zadaje się roztworem azotanu srebra, i z otrzymanej ilości haloidku srebra, oblicza się zawartość chlorowca.

2. W największym użyciu jest metoda Cariusa (1865), polegająca na utlenieniu produktu stężonym kwasem azotowym i wytworzeniu haloidku srebra, z którym postępuje się, jak i w wypadku poprzednim, według przepisów chemji analitycznej. Substancję wraz z kilkoma centymetrami dymiącego kwasu azotowego i kryształkiem

azotanu srebra ogrzewa się do temperatury 250 — 300° w ciągu kilku lub nawet kilkunastu godzin w zalutowanej rurze szklanej w odpowiednio zbudowanym piecu.

3. Metodą Baubigny'ego i Chavanne'a (1902) dochodzimy do oznaczania chlorowców przez utlenienie próbki badanego produktu kosztem bezwodnika chromowego, powstającego ze stosowanej do analizy mieszaniny stężonego kwasu siarkowego i dwuchromianu potasu, i wytworzenia, jak w metodach wyżej opisanych, haloidku srebra. Sposób ten, aczkolwiek nie może być stosowany ogólnie, gdyż nie nadaje się do analizy takich ciał, które, będąc łatwo lotne, utleniają się trudno, posiada jednakże tę zaletę, że można jod ilościowo oddzielić od chloru i bromu. Wykonywanie utlenienia, przebiegającego w kolbie, gdy chodzi o jod, lub w specjalnym aparacie szklanym, służącym do wielokrotnego użytku, gdy mamy do czynienia z chlorem lub bromem, nie wymaga urządzeń stałych, jest tanie i nie związane z niebezpieczeństwem, jakie może mieć miejsce podczas niezbyt wprawnego dokonywania analizy metodą Cariusa.

4. Oznaczanie chlorowców w ciałach trudno lotnych można wykonywać w myśl metody Pringsheim'a (1903), mieszając je w tyglu stalowym z nadtleniem sodowym i powodując ich spalenie, a następnie z rozpuszczonego w wodzie stopu, wytrącenie sposobem zwykłym haloidku srebra.

#### Oznaczanie siarki:

1. Dla oznaczania siarki, a także fosforu, stosuje się najczęściej te same operacje, które służą do oznaczania chlorowców metodą Cariusa, z tą tylko różnicą, że azotan srebra jest tu niepotrzebny. Zawarta w substancji siarka utlenia się na kwas siarkowy, który za pomocą chlorku barowego przeprowadzamy w siarczan baru; na zasadzie otrzymanej jego ilości wyliczamy zawartość siarki w związku badanym.

2. Według sposobu Gasparini'ego (1907) związek, zawierający siarkę, zostaje utleniony również stężonym kwasem azotowym, lecz na drodze elektrolitycznej w odpowiednich warunkach w ciągu 6 — 8 godzin. Dalszy ciąg analizy dotyczy już otrzymanego kwasu siarkowego i odbywa się sposobem zwykłym.



### Mikroanaliza:

Mikroanaliza jest w swej istocie miniaturową opisaną wyżej analizą elementarną. Zawdzięczamy ją Preglowi (1912), a w postaci łatwiejszej do wykonania Dubsky'emu (1917). Podstawowym przyrządem jest tu, naturalnie, bardzo czuła waga; gdy do zwykłych spalań należy zużywać 0,15 — 0,2 gr. badanego ciała, to mikroanaliza wymaga zaledwie 0,002 — 0,005 gr. substancji. Metody mikroanalizy są niewątpliwie nabytkiem cennym, gdyż pozwalają na zanalizowanie produktów, otrzymywanych w bardzo nawet małych ilościach; znaczenie jej jeszcze wzrośnie, gdy wejdzie w użycie ogólniejsze mikroanaliza, opracowana na podstawach nie zwykłego spalania, lecz metody Dennstedta, do opisu której przechodzimy.

#### Analiza elementarna według Dennstedta.

Metoda Dennstedta nie różni się w stosunku do analizy, prowadzonej według Liebiga, co do samej istoty rzeczy, t. j. spalania, a więc i oznaczania węgla z otrzymanego dwutlenku węgla i wodoru z wody, natomiast spalanie to wykonywa się za pomocą tlenu w obecności platyny lub platynowanego kwarcu, jako katalizatorów. Wskutek tego możliwem się stało wprowadzenie szeregu zmian pożytecznych, a przede wszystkim, nie wchodząc w szczegóły, zastosowanie znacznie niższej, gdyż nie przekraczającej 350°, temperatury spalania, co pozwala na wykonywanie analizy bez specjalnego pieca, a tylko w rurze, ułożonej w żłobie żelaznym, ogrzewanym zaledwie czterema, pospolicie używanymi w pracowniach chemicznych, palnikami. W razie obecności w związku azotu lub siarki, wykonanie analizy na węgiel i wodór modyfikuje się w ten sposób, że na drodze produktów spalania, a więc za katalizatorem, umieszcza się w łódeczkach pewną ilość tlenu i dwutlenku ołowiu, w razie chlorowców — srebra. Jeżeli w to samo miejsce rury wstawimy ściśle odważoną ilość dwutlenku ołowiu, to w razie obecności siarki oznaczamy ją w jednym spalaniu obok węgla i wodoru, gdyż z wytworzonego dwutlenku siarki i obecnego dwutlenku ołowiu, powstanie siarczan ołowiu. Podobnie, zastępując dwutlenek ołowiu srebrem molekularnem, mamy możność oznaczania chlorowców, a nawet jednocześnie i siarki i chlorowców — zapomocą srebra i dwutlenku ołowiu.

Podane wyżej opisy metod analitycznych traktowane są szkicowo; wyczerpująco omawiają je podręczniki specjalne, przeznaczone do pomocy w wykonywaniu analiz. Tam też znajdują się wzory i przykłady obliczeń, dających w rezultacie liczby, wyrażające stosunki procentowe i atomowe, oznaczonych pierwiastków. Zestawiony z tych ostatnich wzór chemiczny, t. zw. empiryczny, w rzadkich wypadkach odpowiada cząsteczce związku; z danych analizy zatem nie możemy przeważnie dojść bezpośrednio do poznania liczby atomów pierwiastków w cząsteczce, lecz tylko do ich ustosunkowania wzajemnego; jaka jest istotna liczba atomów każdego pierwiastka w cząsteczce badanego związku, t. j. przez jaką liczbę pomnożyć należy wzór empiryczny, dowiadujemy się dopiero po oznaczeniu ciężaru cząsteczkowego. A więc np. z analizy cukru gronowego dochodzimy do wniosku, że przypada w nim na jeden atom węgla dwa atomy wodoru i jeden tlenu, czyli wzór empiryczny:  $\text{CH}_2\text{O}$ ; gdyby był on zarazem i cząsteczkowym, to ciężar cząsteczki cukru gronowego wyraziłby się liczbą 30, badając ten ciężar doświadczalnie, dochodzimy w wyniku do liczby bardzo bliskiej 180, skąd jasne, że, aby dojść do wzoru cząsteczkowego  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , należy wzór empiryczny pomnożyć przez sześć.

## OZNACZANIE CIĘŻARU CZĄSTECZKOWEGO.

Oznaczanie ciężaru cząsteczkowego wykonywa się w chemii dwiema metodami:

1. opartą na prawie *Avogadry*, a sprowadzającą się do doświadczalnego oznaczenia gęstości pary badanego związku, przeważnie według sposobu *Wiktora Meyera* (1878);

2. opartą na ciśnieniu osmotycznym, ściślej, na związaniu z niem, prawie *Raulta*, zapomocą zbadania wielkości obniżenia temperatury topnienia rozpuszczalnika (krioskopia), lub podwyższenia temperatury wrzenia (ebulioskopia).

Wybór metody zależy od własności związku organicznego: dla ciał wrzących bez rozkładu dostępna jest droga pierwsza, dla ciał łatwo rozpuszczalnych w cieczach organicznych — druga. Pośród związków węgla napotykamy pewną liczbę przedstawicieli o znaczeniu pierwszorzędnem, a o takich własnościach, że obie wyżej po-