

RZUT OKA

V 297

na

# ROZWÓJ CHEMII

w XIX stuleciu.

ODCZYT, WYGŁOSZONY W SEKCYI CHEMICZNEJ

W D. 12 STYCZNIA R. 1901

PRZEZ

*D-ra Jana Bieleckiego.*

Odbitka z „Wszecchwiała”.

~~Biblioteka Uniwersytetu Ludowego  
im. A. Mickiewicza w Przemyślu.~~

~~L 433~~

WARSZAWA.

Druk Warsz. Tow. Akc. Artystyczno-Wydawniczego

1901.

T

A-19494



Дополнено Цензурой.

Варшава, 19 февраля 1901 года.

12121 211

Chemija 1

BIBLIOTEKA  
 UMOW  
 WARSZAWY

K 1100/56/5326



Biblioteka Uniwersytetu Ludowego  
im. A. Mickiewicza w Przemyślu.

L 433

Szanowni Panowie!

Wielki i zasadniczy problemat chemii, będący zarazem ważnym zadaniem filozoficznym, stanowi rozwiązanie istoty otaczającej nas materii.

Z czego się składa materia, jak jest zbudowana, jakim prawom podlega w swoich przemianach — były to *przedewszystkiem* pytania, jakie chemik XIX wieku zadawał sobie na każdym kroku, a rozwiązując je stopniowo, wznosił jeden z najwspanialszych pomników postępu myśli ludzkiej. Proces budowy tego potężnego pomnika, dostarczający odpowiedzi na powyższe pytania, przedstawia też właściwy obraz rozwoju chemii, która, zaiste, od początku XIX w. poczęła dopiero prowadzić żywot samodzielny nauki. Dawniej była na usługach metalurgii (Agricola),

albo farmacyi i medycyny (peryod jatrochemii od czasów Paracelsusa). Robert Boyle (1627—1691) był pierwszy, który upomniał się o chemią, jako o naukę zupełnie niezależną od wszelkich celów praktycznych, a Lavoisier (1743—1794) przez wprowadzenie metody naukowej badania i ustalenie zasady niezniszczalności materyi nadał chemii de facto byt naukowy i w tym stanie na schyłku wieku XVIII oddał ją w spadku wiekowi następnemu.

\*            \*            \*

Wstępując na próg wieku XIX-go, pomiędzy chemikami, którzy przyczynili się szczególnie do rozwoju chemii i są już w pewnym związku z teorią atomistyczną, przyświecającą nam wiernie przez całe stulecie, spotykamy przedewszystkiem Richtera i Prousta. Badania pierwszego, wykazujące stosunki wagowe, według których kwasy łączą się z zasadami, tworząc sole, ugruntowały naukę o proporcjach chemicznych.

Od tego czasu przebieg reakcyj chemicznych możemy wyrażać zapomocą równań, zwanych przez Richtera stechiometrycznemi,

Józef Proust, znany ze swego sporu naukowego (1779—1807) z Bertholletem, udowodnił, że stosunek, w jakim dwa pierwiastki łączą się chemicznie, jest stały (1801 r.), a jeżeli istnieje kilka związków tych pier-

wiastków, jak np. cyny z tlenem, lub żelaza z siarką, to stosunek ich wagowy zmienia się skokami, a nie stopniowo, jak to twierdził Berthollet. Zaznaczył też wyraźnie, że niezmienny stosunek wagowy części składowych w związkach chemicznych jest cechą odróżniającą te ostatnie od mieszanin. Był on, bez wątpienia, bliski już poznania prawa stosunków wielokrotnych, które w r. 1804 odkrył Dalton na podstawie badań nad gazem błotnym i etylenem, tlenkiem i dwutlenkiem węgla i wreszcie nad tlenkami azotu.

Zarówno prawo stosunków prostych, jak i wielokrotnych znalazło zaraz (1803—1804) wspaniałe objaśnienie w teorii atomistycznej Daltona <sup>1)</sup>, który w porę zastosował szczęśliwie poglądy filozofów starożytnych do objaśnienia wszystkich zjawisk chemicznych, przedstawiających w owe czasy tylko oderwane i bez żadnego związku logicznego pozostające fakty. Wprowadzając pojęcie ilościowe ciężaru atomowego i wskazując metodę określenia względnych ciężarów atomów, Dalton pierwszy nadał teorii atomistycznej podstawę eksperymentalną i charakter naukowy, a z chemii uczynił naukę ścisłą. Teoria atomistyczna staje się od tej chwili gwiazdą przewodnią nietyl-

<sup>1)</sup> Por. Jan Bielecki, Geneza teorii atomistycznej Jana Daltona. Wszechświat n-r 22 i 23, z r. 1898.

ko dla chemii ale i dla wszystkich nauk przyrodniczych.

Proste i łatwo zrozumiałe obecnie dla każdego poglądy, zawarte w teorii atomistycznej Daltona, były wówczas zupełną nowością i nie od razu zyskały ogólne uznanie, lecz stopniowo, krok za krokiem, drogą mozolnej i wieloletniej pracy bardzo licznych uczonych musiały zdobywać sobie stanowisko w nauce. Szczególniejsze zasługi w ugruntowaniu chemicznej teorii atomistycznej położyli Berzelius, Gay-Lussac, Dulong i Petit, Mitscherlich i inni.

Punktem wyjścia dla prac Berzeliusa były związki tlenu, a wskutek tego określał on też względne ciężary atomowe pierwiastków nie w stosunku do wodoru, jak Dalton, lecz do tlenu, który wyrażał przez 100. Metoda jego polegała na określeniu ilości względnych tlenu, jakie łączą się z pewnym, określonym ciężarem innych pierwiastków.

Potężną dźwignią w rozwoju teorii atomistycznej okazało się prawo objętościowe Gay-Lussaca. Zauważywszy już w r. 1805 wraz z Humboldtem, że 1 objętość tlenu łączy się z 2 obj. wodoru, tworząc wodę i że ten stosunek zachowuje się w każdej temperaturze, Gay-Lussac począł badać bliżej to zjawisko i w r. 1808 stwierdził, że gazy wogóle łączą się z sobą w bardzo prostych stosunkach, a zachodzące przytem zmniejszenie się ob-

jętości, w jednakowych warunkach ciśnienia i temperatury, podlega również prostemu prawu; a z tego wynika, że ciężary równych objętości gazów, zarówno prostych, jak złożonych, muszą być też w prostym stosunku do ciężarów atomów.

To prawo objętości, według samego Gay-Lussaca i Daltona, napozór trudne do pogodzenia z teorią atomistyczną, gdyż prowadzi do wniosku, że w równych objętościach gazów musiałaby być i równa ilość atomów, co znów jest niemożliwe, stało się wkrótce jedną z silnych podpór tejże teorii, a to dzięki Amadeuszowi Avogadro, który w r. 1811 wprowadził do nauki nowe pojęcie „molekuły” i stworzył nową hipotezę. Według Avogadra, w równych objętościach gazów znajduje się też i równa ilość molekuł, t. j. najmniejszych, zdolnych do istnienia w stanie wolnym cząsteczek materii, mogących ulegać jeszcze podziałowi na atomy. Szkoła, który, zdawało się z początku, groził obaleniem teorii atomistycznej, został tym sposobem usunięty. Berzelius pierwszy, zrozumiawszy doniosłość prawa objętościowego i potwierdzenie przezeń teorii atomistycznej, zużytkował je też odrazu do badań nad ilością atomów w związkach chemicznych i nad wielkością ciężarów atomowych. Opierając się na fakcie, że woda powstaje z 2 obj. H i 1 obj. tlenu, wyprowadził pierwszy (w ro-

ku 1813) prawdziwy, do dziś dnia jeszcze używany skład atomistyczny wody, jak również ciężar atomowy tlenu i wodoru; podobnie się rzecz miała ze składem tlenku i dwutlenku węgla i ciężarem atomowym węgla. Pomimo dokonania licznych określeń ciężarów atomowych bardzo wielu pierwiastków, Berzelius był świadomy, że na podstawie prawa objętościowego nie można przecież odpowiedzieć na pytanie co do ciężaru atomowego i tych pierwiastków, których związki nie istnieją w stanie gazowym. Pole badań jednak w tym kierunku zostało szczęśliwie rozszerzone i ułatwione przez dwa ważne odkrycia fizyczno-chemiczne w roku 1819. Z jednej strony Dulong i Petit wskazali stosunek, istniejący między ciężarami atomowymi pierwiastków a ich ciepłem właściwym, a z drugiej strony Mitscherlich—zależność między składem chemicznym związków a ich jednakową budową krystaliczną. Oba te twierdzenia oddały bardzo ważne usługi w sprawie określania względnych ciężarów atomowych. Według Dulonga i Petita, należy tylko oznaczyć ciepło właściwe pierwiastku, aby z niego i ciepła atomowego (iloczyn z ciepła właściwego przez ciężar atomowy), równającego się pewnej wielkości stałej, wyliczyć było można odpowiedni ciężar atomowy. Według zaś Mitscherlicha, zjawisko występowania ciał różnorodnych pod postacią kryszta-



łów izomorficznych jest spowodowane przez podobny ich skład chemiczny. Tak się rzecz ma np. z izomorfizmem fosforanów i arsenianów, siarczanów i selenianów, soli magnezu i cynku, jak również żelaza, chromu i glinu i t. d. Berzelius nie omieszczał skorzystać i z tych dwu nowych środków określania względnych ciężarów atomowych, a szczególnie z izomorfizmu Mitscherlicha, który uważał za najważniejsze odkrycie od czasu wygłoszenia prawa proporcji chemicznych.

Gdy tym sposobem określenie coraz to większej ilości ciężarów atomowych pierwiastków zostało umożliwione i zdawało się, że teorya atomistyczna zostanie najzupełniej już ugruntowaną, pojęcie równoważnika, wprowadzone do chemii jeszcze w r. 1814 przez Wollastona, niespodziewanie wstrzymało jej dalszy rozwój pomyślny. Jak to wiadomo, pod równoważnikiem rozumiemy tę ilość pierwiastku, jaka albo może zastępować jeden atom wodoru, albo też łączyć się z nim. Z powodu jednak nowych określeń ciężarów atomowych (I, Hg, P, S) przez Dumasa i zarzutów, uczynionych wskutek tego Berzeliusowi, zapanowało do tego stopnia pomieszanie pojęć ciężaru atomowego i równoważnika, a co za tem idzie i dyskredytowanie teoryi atomistycznej, szczególnie pod wpływem Gmelina i jego szkoły, że na-

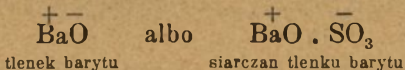
wet w końcu czwartego dziesiątka lat XIX wieku mało jeszcze była ustalona teoria atomistyczna. Potrzeba było znów jakich lat dziesięciu, nim pod wpływem Gerhardta i Laurenta pojęcia atomu, molekuly i równoważnika zostały wreszcie jasno sformułowane i umożliwiły dopiero od drugiej połowy XIX stulecia wszechwładne zapanowanie teorii atomistycznej.

\* \* \*

W historii poglądów chemicznych drugiej ćwierci ubiegłego wieku, obok teorii atomistycznej, wybitne też miejsce zajmuje teoria dualistyczna Berzeliusa. Nie ostała się ona wprawdzie w nauce, gdyż okazała się błędną, niemniej jednak wywarła bardzo wielki wpływ na ogólny rozwój chemii.

Przyjąwszy, że atomy ciał same przez się są elektryczne i że zazwyczaj przeważa w nich jeden lub drugi rodzaj elektryczności, Berzelius podzielił wszystkie ciała na dodatnie i odjemne, a łączenie się ich wyobrażał sobie, jako przyciąganie różnoimiennych biegunów najmniejszych cząsteczek i wyrównywanie wskutek tego różnych rodzajów elektryczności. Naturalnym wynikiem takiej teorii elektrochemicznej był oczywiście całkiem określony pogląd na „konstytucję” czyli budowę racjonalną” związków chemicznych i sposób jej oznaczania. Każde ciało,

według Berzeliusa, jest złożone z dwu części elektrycznie różnych; jeżeliby nie było takiej różnicy, nie mógłby też powstać żaden związek chemiczny. Rozkład elektrolityczny ciał złożonych, a szczególnie soli, potwierdzać miał taki pogląd na rzeczy. W solach bowiem za części składowe dodatnie były uważane zasady bezwodne, a za odjemne—kwasy, w których przeważa elektryczność odjemna; w stosunku zaś do tlenu wszystkie pierwiastki, czy to metale w tlenkach, czy też niemetale w bezwodnikach kwasowych, miały znaczenie części składowych dodatnich. Poniższe wzory uzmysławiają owo przeciwieństwo elektrochemiczne :



Jednym z pierwszych ciosów, zadanych systemowi dualistycznemu, było stwierdzenie faktu, że tlen nie jest konieczną częścią składową kwasów, a więc że są i sole nie zawierające tlenu, a kwasy jedynie wodorowe. Pierwszy krok w kierunku unitarnego pojmowania kwasów i soli został tym sposobem zrobiony. Teorya kwasów wodorowych została następnie pogłębiona i rozszerzona przez teoryą kwasów wielozasadowych Liebiga, szczególnie po dokonaniu badań nad kwasami fosforu przez Grahama.

Gdy w chemii nieorganicznej system dualistyczny utrwalał się już na dobre, chemia organiczna zaczęła właściwie dopiero wychodzić z kolebki. Powoli jednak i tu utrwaliło się przekonanie, że nie żadna specjalna *siła żywotna* kieruje tworzeniem się ciał organicznych, lecz że zarówno prawo stosunków wielokrotnych, jak i inne prawa, rządzące światem nieorganicznym, stosują się też do świata organicznego, a z kolei rzeczy wyrobił się też pogląd, że w związkach organicznych ma miejsce podobieństwo, jak w związkach nieorganicznych, łączenie się dwu różnych części, z tą tylko różnicą, że zamiast pierwiastków mamy tu rodniki złożone. Pobudkę do tego poglądu dały szczególnie badania Gay-Lussaca nad rodnikiem cyanem. Zaczęto więc, oprócz wyświetlenia składu *empirycznego* ciał organicznych, tworzyć sobie już wyższe zadanie: *rozpoznanie ich budowy chemicznej przez wykrycie rodników*. Bodźcem silnym w tym kierunku było stwierdzenie w trzecim dziesiątku lat ubiegłego wieku faktu istnienia ciał izomerycznych, t. j. mających pomimo jednakowego składu chemicznego różne własności fizyczne i chemiczne. Piorunian srebra i cyanian srebra Liebiga i Wöblera (1823 r.), mocznik i cyanian amonu Wöblera (1828), a wreszcie kwas gronowy i winny (1832) Berzeliusa — oto kilka przykładów, które najzupełniej utrwaliły

pojęcie izomeryi. Teoretycznym wyrazem zjawiska izomeryi stała się hipoteza określonych rodników wspólnych Berzeliusa i Liebiga, znana w historii chemii pod nazwą starszej teoryi rodników. Główne poparcie poza pracami Gay-Lussaca nad rodnikiem cyanem znalazła ona w badaniach epokowych Liebiga i Wöhlera nad „rodnikiem kwasu benzoowego”; badacze ci wykazali, że we wszystkich pochodnych olejku gorzkich migdałów jeden i ten sam rodnik, t. zw. benzoil, składu  $C_{14}H_{10}O_2$  <sup>1)</sup>, pozostaje wciąż niezmiennym. W miarę dalszych badań nad różnemi innemi grupami związków organicznych, a szczególnie Bunsena nad związkami kakodylowemi, doszli nawet do definicyi, że chemia organiczna—to nic innego, jak chemia rodników złożonych (Liebig i Dumas).

Według systemu dualistycznego Berzeliusa, rodniki organiczne były uważane za niezienne kompleksy atomów, a wskutek tego pierwiastki elektrycznie odjemne, takie jak Cl, Br, O nie mogły wchodzić w ich skład. Spostrzeżenia jednak nad zastąpieniem atomów wodoru w związkach organicznych przez atomy innych pierwiastków zaczęły się coraz to bardziej mnożyć i wykazywać słabe strony dualizmu.

---

<sup>1)</sup> C = 6, O = 8.

Już w r. 1834 Dumas, na podstawie badań swoich nad działaniem chloru na olejek terpentynowy, a szczególnie nad powstawaniem chloralu z alkoholu, sformułował zasady podstawienia i rozszerzył je, twierdząc, że wogóle w wielu przemianach chemicznych zachodzi wymiana równoważników jednego pierwiastku na równoważnik drugiego.

Laurent poszedł jeszcze dalej, porównując ciała podstawione z pierwotnymi i głosząc, że budowa i charakter chemiczny związków organicznych po zastąpieniu wodoru przez chlor pozostają zasadniczo niezmiennone. Twierdzenie to stanowi jądro właściwej teorii podstawienia, której ojcem rzeczywiście Laurent może być nazwany (1836). Stanowi ona znaczny już postęp w porównaniu z teorią rodników, w której przyjmowano niezmiennosć grup atomowych.

Do walki z teorią rodników i wogóle przeciw dualizmowi wystąpił wreszcie Dumas. Opierając się na swoich badaniach nad kwasem trójchlorooctowym i na analogii między aldehydem a chloralem, gazem błotnym a chloroformem, doszedł on do wniosku, że „w chemii organicznej są pewne typy, które pozostają zachowane, nawet gdy na miejsce wodoru wprowadzimy równą objętość chloru, bromu lub jodu”. Teorią elektrochemiczną Berzeliusa nazwał błędną i wzamian poglądu dualistycznego wprowadził nowy, rażąco prze-

ciwny dualizmowi, pogląd unitarny, że „każdy związek chemiczny tworzy jedną całość zamkniętą, nie składa się więc z żadnych dwu części; charakter chemiczny tego związku jest przedewszystkiem zależny od ugrupowania i ilości atomów, a w podrzędnym stopniu od ich natury chemicznej”.

Do zupełnego upadku teorii rodników i wyrobienia nowych poglądów na budowę związków organicznych, które znalazły ostatecznie swój wyraz w t. zw. teorii typów Gerhardta, przyczyniły się bardzo z jednej strony prace Wurtza i Hofmanna, a z drugiej—Williamsona.

Wurtz, odkrywszy w r. 1849 metyliak i etyliak oraz inne zasady organiczne, utorował Hofmannowi drogę do dalszych badań w tym kierunku, które wykazały, że pogląd ten, jakoby te zasady powstały przez podstawianie wodoru w amoniaku grupami alkilowymi, jest zupełnie słuszny. Tym sposobem powstał typ amoniaku, do którego wkrótce Williamson dołączył typ wody.

Mając zamiar w znanych alkoholach podstawić wodór rodnikami węglowodorowymi, aby dojść do homologonów alkoholowych, Williamson działał jodkiem etylu na etylat potasu, ale zamiast spodziewanego alkoholu otrzymał eter etylowy. To skłoniło go do przekonania się, co powstanie przez działanie jodku metylu na etylat potasu, czy eter mie-

szany, czy też mieszanina eterów etylowego i metylowego? Gdy doświadczenie wykazało, że powstaje tu eter mieszany, została tem samem rozwiązana kwestya paląca w owe czasy wielkości cząsteczkowej eteru i alkoholu etylowego, a zarazem ciężar atomowy tlenu. Budowę zaś alkoholu i eteru Williamson przedstawił jako analogiczne z wodą. Pogląd ten rozszerzył zaraz nietylko na wiele innych związków organicznych, ale i na nieorganiczne.

Pogląd Wurtza, Hofmanna i Williamsona na związki organiczne, jako na zbudowane podług typu amoniaku, albo wody, znalazł dopełnienie w pomysłach Gerhardta, który do powyższych typów dodał jeszcze typ wodoru, albo chlorowodoru i usiłował wogóle wszystkie związki organiczne wtłoczyć w ramki tych czterech typów chemii nieorganicznej.

System swój Gerhard nazwał unitarnym; nie było tu już mowy bowiem o jakimkolwiek przeciwieństwie wewnątrz związków chemicznych lub łączeniu się dwu różnych części. Każdy związek—to jednolita całość.

Gerhardt jednak nie sądził, aby zapomocą swych typów i sprowadzenia do nich związków organicznych można było rzeczywiście wyjaśnić prawdziwą ich budowę, t. j. wykryć ugrupowanie atomów. Typ Gerhardta przedstawia tylko „jednostkę porównawczą dla



wszystkich związków, które wykazują analogiczne rozkłady lub same są produktami rozkładów analogicznych”.

Teorya typów Gerbardta została w części rozszerzona przez Williamsona, który począł niektóre związki wyprowadzać z wielokrotnych czyli kondensowanych, a także z mieszanych typów; następnie zaś została jeszcze bardziej pogłębiona przez Kekulégo (1857), który związki metylowe i ich pochodne sprowadził do typu gazu błotnego.

W swej jednak nawet wykończonej formie teorya typów bądź co bądź dawała tylko obraz schematyczny, a więc powierzchowne pojęcie o budowie związków organicznych. Dzięki dopiero pracom eksperymentalnym i dociekaniom teoretycznym dwu wybitnych uczonych, Franklanda i Kolbego, poglądy chemiczne na budowę związków zarówno organicznych, jak i nieorganicznych, weszły na nowe tory. A krocząc nowoobraną drogą, zaznaczyły swój pochód zwycięski na długo w historii chemii XIX wieku.

Kolbe, na podstawie syntez swoich kwasu trójchlorometylosulfonowego i kwasu trójchlorooctowego, jak również i kwasów bezchlorowych, otrzymanych z nich przez redukcją, twierdził, że sąto związki zbudowane analogicznie, a mianowicie przedstawiają połączenie kwasów odpowiednich z rodnikami trójchlorometylem lub metylem. Sposób,

w jaki oba te rodniki jednak są połączone nie był wprawdzie wyświetlony, ale kiełkowały tu już początki prawdziwego objaśnienia budowy kwasów karbonowych i sulfonowych. Dalsze prace Kolbego, bądź samego, bądź do spółki z Franklandem, nad cyankami alkilowemi doprowadziły do wniosku, że metyl, etyl i inne rodniki są najbliższymi częściami składowemi kwasów octowego i jego homologów. Elektroliza soli kwasów tłuszczowych utwierdziła Kolbego w tem przypuszczeniu.

Pod wpływem zaś badań Franklanda nad rodnikami alkoholowemi i związkami metalo-organicznemi Kolbe rozwinął dalej swoje poglądy na budowę związków organicznych, które dadzą się streścić w zdaniu: „ciała organiczne są poprostu pochodnemi związków nieorganicznych i powstały z nich w części bezpośrednio, w części zapomocą dziwnie prostych procesów podstawienia”. Poglądy te okazały się bardzo żywotne. Pozwoliły Kolbemu nietylko ująć w system niewymuszony i wykazujący stosunki naturalnego pokrewieństwa, wszystkie znane związki organiczne, lecz nawet przepowiedzieć istnienie niektórych, jak np. alkoholów drugo- i trzeciorzędowych. Przepowiednie nie omieszkały się sprawdzić. W r. 1862 Friedel odkrył drugorzędowy alkohol propy-

lowy, a Butlerow w 1864—trzeciorzędowy—  
butylowy.

Gdy więc w teorii rodników nie dbano już o ich poznanie bliższe, Kolbe główne usiłowanie swoje skierował na rozczłonkowanie rodników na części składowe i tym sposobem przyczynił się wielce do poznania racjonalnego składu związków organicznych.

Prace Kolbego, a szczególnie Franklanda były też bezpośrednim zwiastunem przejścia teorii typów w teorię struktury, która stanowi nowy i bardzo ważny etap w rozwoju pojęć naszych co do budowy związków chemicznych.

Na podstawie doświadczenia, zdobytego w ciągu badań nad ciałami metaloorganicznymi, w szczególności zaś związkami cynoetylowymi, a także z zachowania się pochodnych kakodylu i innych, Frankland dowiódł, że związki te powstały z ciał nieorganicznych przez zastąpienie równoważników tlenu przez rodniki węglowodorowe. Rozszerzając pojęcia te i na inne związki, Frankland wykazał, że prawidłowość, jaką się spostrzega w ich składzie, pozostaje w zależności od zasadniczych własności zawartych w nich pierwiastków. Pierwiastki posiadają mianowicie zmienną, ale w ścisłych granicach określoną zdolność nasycania się, t. zw. wartościowość. Dla azotu, fosforu, antymonu i arsenu, np., ta

zdolność nasycania się, wartościowość, da się wyrazić liczbami 3 i 5.

Teorya ta wartościowości pierwiastków Franklanda (z r. 1852—1853) jest nadzwyczaj ważnem rozszerzeniem teoryi atomistycznej. Pozwala nietylko wyraźniej formułować pytanie co do budowy związków chemicznych, ale i dawać nań wyraźniejszą odpowiedź. Rozczłonkując ciała złożone i grupując zawarte w nich atomy według przypisywanej im wartościowości, poczęto zdobywać pojęcie o ich *wzajemnym* do siebie stosunku. Światło teoryi wartościowości rozlało się stopniowo na cały obszar chemii i wskazało nowe drogi do poznania prawdy.

Po stwierdzeniu przez Franklanda określonej wartościowości niektórych pierwiastków, zdawałoby się, że wartościowość innych z łatwością zostanie wyprowadzona z zachowania się ich związków. Idee Franklanda jednak rozszerzały się powoli. Wartościowość np. węgla, tego pierwiastku par excellence organicznego, pozostawała przez długi czas nierozstrzygnięta. Nie określono jej przytem na podstawie jego związków tlenowych ( $\text{CO}$  i  $\text{CO}_2$ ), lecz na drodze bardziej mozolnej, przez badanie związków, zawierających rodniki węglowe. Potrzeba było badań Kaya nad związkiem, powstającym z chloroformu i etylatu sodu, badań Berthelota nad gliceryną i wielu in-

nych, nim wreszcie Kekulé w r. 1858 zdołał ustalić czterowartościowość węgla.

Zasluga Kekulégo polega jednak nietyle na stwierdzeniu czterowartościowości węgla, którą w milczeniu przyjmowali już Frankland i Kolbe, ile na podaniu hipotezy co do sposobu, w jaki dwa (lub więcej) atomy węgla łączą się ze sobą i nasycają swoje wartościowości. Doprowadziła ona do teorii łączenia się atomów w związkach chemicznych wogóle czyli do t. zw. teorii budowy (struktury).

Kekulé wypowiedział myśl, że atomy węgla, łącząc się między sobą, tracą wskutek tego wzajemnie po jednostce swej wartościowości; pogląd ten rozszerzył następnie i na przypadki takiego połączenia się atomów węgla, gdzie dwie lub trzy jednostki ich powinowactwa wymieniają się wzajemnie. Pierwsze podstawy teorii budowy zostały więc sformułowane.

Niezależnie od Kekulégo, w tymże czasie, Couper doszedł do podobnych poglądów, a nawet uzmysłowił je we wzorach chemicznych za pomocą kresek, zapoczątkowując tym sposobem nasze obecne wzory strukturalne.

Pojęcie wartościowości pierwiastków Franklanda zostało więc wcielone przez Kekulégo i Coupera do nauki, jako środek do badania budowy związków chemicznych.

Do dalszego rozwoju tego pojęcia przyczy-

nili się następnie bezpośrednio Butlerow i Erlenmeyer, a pośrednio Cannizzaro, który do reszty wyjaśnił różnicę między ciężarem atomowym a równoważnikiem pierwiastków wielowartościowych i ustalił wielkość ciężarów atomowych tych pierwiastków, które od czasów Gerhardta były mylnie oznaczane.

Butlerow doszedł do wniosku, że charakter chemiczny ciała złożonego warunkuje się z jednej strony rodzajem i ilością składających je pierwiastków, a z drugiej—jego strukturą, pod którą rozumie sposób ugrupowania się wzajemnego atomów w cząsteczce. Struktura ta, w przeciwieństwie do Gerhardta, który przyjmował był kilka wzorów dla jednego i tego samego związku chemicznego, może być tylko jedna, jedyna i jednoznaczna.

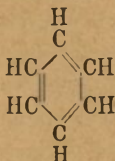
Ze z chwilą wprowadzenia pojęcia wartościowości pierwiastków chemia organiczna stała się głównym terenem prac chemików, nie należy się dziwić, gdyż związki nieorganiczne są znacznie prostszej budowy i nie przedstawiały wcale, albo mało trudności do zastosowania nowego poglądu; ciała zaś organiczne, z powodu skłonności atomów węgla do łączenia się ze sobą, przedstawiają niezliczoną ilość kombinacyj.

Wyjaśnienie budowy związków należących do gromady tłuszczowej okazało się bardzo

łatwe, przyjmując, że atomy węgla są w nich połączone zapomocą jednej wartości.

Trudniejsza sprawa była z t. zw. związkami nienasyconemi; ale i tu budowę ich objaśniono, albo przyjmując dwuwartościowość węgla, albo, jak w nowszych czasach, przez wielokrotne (podwójne, lub potrójne) wiązanie atomów węgla.

Największy jednak tryumf teorya budowy poczęła święcić, gdy Kekulé zastosował ją do wyświetlenia budowy t. zw. związków aromatycznych, które wszystkie uważał za pochodne benzolu. Tu po raz pierwszy Kekulé wyraził myśl (1865), że atomy węgla mogą się łączyć ze sobą, nietylko tworząc otwarte (proste lub rozgałęzione) łańcuchy, ale także i zamknięte, czyli pierścienie. Benzol jest właśnie takim z sześciu grup CH złożonym pierścieniem. Wynikający z takiego poglądu wzór budowy benzolu przedstawia sześciokąt, którego kąty tworzą jedno- lub dwuwartościowo połączone atomy węgla, z których każdy z kolei łączy się z jednym atomem wodoru :



Genialna ta myśl Kekulégo służy od tego czasu jako nitka Aryadny w labiryncie

związków chemicznych. Była ona oczywiście całkiem naturalnem następstwem poglądów, jakie wyrobił sobie Kekulé o wartościowości chemicznej węgla i sposobie łączenia się jego atomów.

Niezliczony szereg badań wszystkich chemików, którzy poszli śladem Kekulégo, dostarczył tylko nowych dowodów słuszności jego teorii.

Nowsze czasy wskutek badań nad pirydyną, chinoliną, naftalinem, furfuranem, tiofenem, pyrrolem i t. d. rozszerzyły tylko ogromnie pojęcie związków aromatycznych.

Jak to widzieliśmy powyżej, przed wygłoszeniem jeszcze teorii benzolu i poznaniem niezliczonych jego pochodnych, wszelkie znane przypadki izomeryi ciał organicznych tłumaczono sobie zapomocą różnego ugrupowania atomów w stosunku do rodników. Pojęcia te oczywiście w dziedzinie związków aromatycznych okazały się niedostateczne. Kekulé i tu rozwiązał nasuwające się trudności. Jednakowy skład różnych produktów podstawienia benzolu wytłumaczył przez pewną pozycyą substytutentów względem siebie. Powstało tym sposobem pojęcie izomeryi położenia. Kwestya określenia miejsca chemicznego czyli położenia różnych substytutentów w benzolu stała się, pod wpływem Kekulégo, nowym tematem prac chemików. Badania



Baeyera nad konstytucją mezytylenu i kwasu izoftalowego, Graebego nad naftalinem i kwasem ftalowym, a szczególnie nadzwyczaj ważne prace Körnera, który wprowadził nową zasadę do określania położenia, wyświeiliły wkrótce najzupełniej budowę t. zw. orto-, meta- i para-izomeronów.

Rzecz naturalna, rezultaty osiągnięte w dziedzinie pochodnych benzolu, ułatwiły Weidlowi, Skraupowi, V. Meyerowi, Baeyerowi i innym rozwiązanie budowy bardziej skomplikowanych związków, jakimi są pochodne pirydyny, chinoliny, tiofenu, pyrrolu indolu i t. p.

Powoli jednak zaczęły się mnożyć spostrzeżenia, które prowadziły do wniosku, że budowę niektórych związków, zależnie od sposobu ich zachowania się chemicznego, można uzmysławiać zapomocą dwu różnych wzorów. Ester acetoctowy np. zachowuje się jako taki, albo jako ester kwasu oksykrotonowego; floroglucyna — jako trójoksybenzol lub związek trójkarbonylowy, i wiele innych. Konstytucya więc tych związków jest dwuznaczna. Laar nazywa to zjawisko tautomeryą i tłumaczy je stanem wahań atomu wodoru, który naprzemian zajmuje to jedno to drugie miejsce wewnątrz cząsteczki. Uprawnia tem samem istnienie jednoczesne obu odmian. Ze względu, że wszystkie przypadki tautomerii dają się sprowadzić do zmiany wiąza-

nia atomów węgla, azotu i tlenu względem wodoru, stosowniej jest nazywać zjawisko to, według V. Meyera, desmotropią.

Obok zjawiska tautomerii istnieje jednak szereg związków, w których zachodzi wbrew odwrotne zjawisko. Oto dwum całkiem różnym związkiem chemicznym, mającym jednakowy skład, należałoby przypisać jeden i ten sam wzór budowy. Pierwszy przykład takiej identyczności budowy J. Wislicenus wykazał dla dwu kwasów mlecznych, fermentacyjnego i para-mlecznego. Teoria więc struktury okazała się tu niewystarczającą dla wyjaśnienia tego zjawiska izomerii, które Wislicenus nazwał izomeryą geometryczną. Obecnie zowią je stereoizomeryą, a cały dział chemii, traktujący o tem, na wniosek V. Meyera — stereochemią.

Zaszła przeto potrzeba stworzenia nowej teorii dla objaśnienia niewytłumaczonych zjawisk stereoizomerii. Van't Hoff i Le Bel niezależnie jeden od drugiego i prawie jednocześnie (1874), usiłując przedewszystkiem wyjaśnić izomeryą ciał optycznie czynnych, wypowiedzieli hipotezę, że tylko te związki w stanie rozpuszczonym lub stopionym działają na światło spolaryzowane, które posiadają jeden atom węgla asymetryczny, t. j. taki atom, którego punkt ciężkości przedstawiamy sobie w środku tetraedru, a jego cztery jednostki powinowactwa, skierowane

ku czterem wierzchołkom tetraedru, są połączone z czterema różnymi atomami, lub kompleksami atomów.

Teorya węgla asymetrycznego została potwierdzona przez wszystkie dotychczas znane optycznie czynne związki organiczne, a na wielką skalę przez wspaniałe syntezy E. Fischera w dziedzinie cukrów.

Wislicenus i jego uczniowie zastosowali ją również z powodzeniem do związków, zawierających t. zw. podwójnie związany węgiel (kwas fumarowy, maleinowy i t. p.), a Baeyer — do związków pierścieniowych (kwasy hydroftalowe).

Wogóle należy zauważyć, że wspaniałe rezultaty, jakie osiągnięto na podstawie poglądu, że przyczyna niektórych izomeryj związków węgla tkwi w różnym ugrupowaniu geometrycznem atomów, podziałały pobudzająco na coraz to szersze stosowanie poglądów stereochemicznych.

Bardzo pożyteczną okazała się teorya azotu asymetrycznego Hantzcha i Wernera (1890), usiłująca objaśnić izomeryą geometryczną związków azotowo-węglowych. Wytłumaczyła z łatwością izomeryą oksymów, hydrazonów i zaczęto ją stosować do izomeryi związków dwuazowych i innych.

Można śmiało powiedzieć, że wprowadzenie i rozwój pojęć stereochemicznych w ciągu ostatniej ćwierci wieku XIX należy, po wy-

głoszeniu teorii związków aromatycznych, do najważniejszych i najpłodniejszych rozdziałów chemii.

\* \* \*

Zbadawszy wpływ teorii wartościowości na rozwój chemii organicznej i jej koleje aż do chwili obecnej, pozostaje nam teraz wrócić się znowu do szóstego dziesiątka lat ubiegłego wieku, aby zobaczyć, w jaki sposób taż teoria i poglądy na łączenie się atomów węgla zostały zastosowane do związków nieorganicznych i jakie wogóle były losy chemii nieorganicznej.

Wpływ teorii wartościowości uwydatnił się tu przedewszystkiem w jasnej systematyce pierwiastków, które na podstawie jednakowej wartościowości poczęto łączyć w rodziny naturalne. Wspomnę dla przykładu przynajmniej ugrupowanie krzemu, tytanu, cyrkonu i cyny obok węgla, a arsenu, antymonu, bizmutu, wanadu, niobu i tantalu obok azotu i fosforu.

Ale nietylko pierwiastki, ale i całe grupy niektórych związków pod wpływem pojęcia wartościowości otrzymały określone stanowisko w systemie. Przykładem krzemiany, związki metaloamoniakalne, metaloamoniowe i t. p.

Wszelkie te próby zaprowadzenia ładu w systematyce pierwiastków na podstawie

ich wartościowości chemicznej doprowadziły wreszcie do stworzenia nowej hipotezy, znanej pod nazwą prawa peryodyczności albo systemu naturalnego pierwiastków.

Wprawdzie już w r. 1829 napotykamy pierwszą próbę usystematyzowania pierwiastków według ciężarów atomowych w t. zw. „tryadach” Döbereinera. Pozostała ona jednak bez większego znaczenia, podobnie jak i system Newlandsa z r. 1864, zwany przez niego prawem oktaf. Według Newlandsa, pierwiastki tejsze grupy mają się do siebie jak do jednej lub wielu oktaf należące tony w muzyce.

Dopiero system Mendelejewa (1869 r.) i niezależnie od niego system L. Meyera (1870), przedstawiający ugrupowanie pierwiastków według wzrastających ciężarów atomowych i wykazujący, że własności fizyczne i chemiczne pierwiastków są funkcjami peryodycznymi ich ciężarów atomowych, okazał potężny i głęboki wpływ na dalszy rozwój chemii nieorganicznej. A to szczególnie dzięki dwu okolicznościom: popierwsze, posłużył do określenia lub poprawienia ciężarów atomowych niedokładnie znanych pierwiastków, a podrugie, umożliwił prognozę własności pierwiastków nieznanych jeszcze wcale. Za przykład, pod pierwszym względem, niech posłuży historia ciężarów atomowych berylu, indu, uranu, telluru i innych.

Szczególniej zadziwiającemi jednak były przepowiednie Mendelejewa, dotyczące eka-boru (cięż. at. 44), ekaglinu (c. at. 68) i eka-krzemu (cięż. at. 72), które zostały następnie potwierdzone przez odkrycie skandu (c. at. 44) przez Nilsona w r. 1879, galu (c. at. 69,8) przez Lecoq de Boisbaudrana (1875 r.) i germanu (c. at. 72,32) przez Winklera (r. 1886). Wogóle system Mendelejewa, wykazując związek naturalny między pierwiastkami, podziałał ożywiająco na całą chemią nieorganiczną.

Nowa perspektywa dla systemu naturalnego pierwiastków otwiera się wskutek niespodziewanych odkryć wielu nowych pierwiastków w ciągu ostatnich lat kilku.

Pierwszy na widownię wystąpił argon. Pierwiastek ten jednoatomowy (cięż. at. = 39,92) został odkryty w r. 1895 przez lorda Rayleigha i W. Ramsaya w powietrzu. Drugie miejsce zajmuje hel (c. at. = 4), pierwiastek również gazowy, otrzymany przez ogrzewanie kleweitu i innych rzadkich minerałów uranowych z kwasem siarczanym. Obecność jego w fotosferze słonecznej wykazał był już dawniej Lockyer na drodze analizy widmowej ugruntowanej w nauce (1859 r.) przez Kirchhofa i Bunsena. Kwestya stanowiska helu w obecnym systemie peryodycznym jest jasna, ale argonu—nadzwyczaj trudna, gdyż wypada poza potasem. Ramsay jednak przy-

puszcza, że argon jest tylko jednym z członków pewnej grupy pierwiastków nowych, które zapewne uda się odkryć w towarzystwie azotu. Musi więc jeszcze istnieć jeden pierwiastek o ciężarze atomowym mniej więcej 20, który możnaby postawić przed sodem, podobnie jak hel przed litynem, a argon przed potasem, chociaż ciężar atomowy argonu tymczasem jest wyższy niż potasu, podobnie jak ciężar atomowy telluru, według najnowszych badań, jest większy niż jodu.

Poniższa tablica wyjaśnia bliżej pogląd Ramsaya:

H=1

He=4    Li=7    Be=9,2    B=11    C=12    N=14    O=16    F=19  
? =20    Na=23    Mg=24,3    Al=27    Si=28    P=31    S=32    Cl=35,5  
Λ=40 .

Poszukiwania tego domniemanego pierwiastku doprowadziły Ramsaya w ostatnich latach XIX wieku do nowych i niespodziewanych odkryć. Wielkie usługi oddały, z jednej strony, metody udoskonalone skraplania gazów naszych uczonych, Wróblewskiego i Olszewskiego, a z drugiej—analiza widmowa, która już nieraz doprowadzała do odkrycia wielu pierwiastków nowych. Ramsay, badając powietrze skroplone, a głównie pozostałość, po ulotnieniu się tlenu i azotu, złożoną jeszcze z argonu i tlenu, odkrył w niej nowy pierwiastek, krypton, o ciężarze atomowym 45. Jest on w rzeczywistości praw-

dopodobnie cięższy, gdyż był zmieszany z gazami lżejszemi, a głównie z argonem. Stanowisko jego w systemie peryodycznym jest również nieokreślone.

Poddając wreszcie systematycznej destylacji cząstkowej argon, skroplony zapomocą powietrza ciekłego, Ramsay odkrył znów trzy nowe ciała, które uważa za pierwiastki, a mianowicie: neon (cięż. at. 19,3—19,5), który oczywiście jest owym domniemanym pierwiastkiem i należy go wstawić pomiędzy hel i argon, a przed sodem; dalej ksenon (cięż. at. = 65), który, jak sądzi Ramsay, może, po dalszem oczyszczeniu, wzrosnąć do 81—83, stałby więc poza Br; i wreszcie metargon, łatwy do otrzymania nawet w stanie stałym gaz, ale bardzo mało jeszcze zbadywany.

Kwestya stanowiska wszystkich tych pierwiastków nowych w systemie peryodycznym do dziś dnia nie jest jeszcze ostatecznie rozwiązana. Można jednak już teraz przypuścić, że wszystkie te nowe odkrycia nie wywrą zbyt wielkiego wpływu na cały obszar chemii, gdyż pierwiastki te, podobnie jak argon, pod względem chemicznym są bardzo obojętne. A jakkolwiek nasze poglądy co do związku między własnościami a ciężarami atomowemi pierwiastków i cały system peryodyczny muszą, bez wątpienia, ulegć modyfikacyom w niedalekiej przyszłości, to jed-



nak należy przyznać, że prawo peryodyczne oddało usługi dzielnego przewodnika w całym tym szeregu badań.

\* \* \*

Pragnąc zaokrąglić obraz rozwoju chemii w XIX stuleciu, nie mogę nie wspomnieć jeszcze Szanownym Panom, choćby bardzo pobieżnie, o postępkach jednej z latorośli chemii, która, jako samodzielna nauka, liczy zaledwie kilkanaście lat istnienia. Po półwiekowej niemal rozłące (1835—1885) chemia połączyła się napowrót z swoją siostrą, fizyką, a przejąwszy niektóre jej poglądy i metody, rozwiązała mnóstwo dawniej niezrozumiałych ani dla fizyka, ani dla chemika, zjawisk i stworzyła nową dziedzinę badań. Powstała t. zw. chemia fizyczna czy fizykalna. Jakkolwiek jeszcze młoda, zdołała jednak oddziaływać ożywczo nie tylko na cały obszar chemii, ale i na wszystkie niemal nauki przyrodnicze.

Do ważniejszych badań w tej dziedzinie należą przedewszystkiem prace, dotyczące prawa działania mas, które zostało wygłoszone jeszcze w r. 1867 przez Guldberga i Waagego. Według prawa tego, działania chemiczne są proporcjonalne do obecnych mas czynnych.

Zamiast pojęcia masy chemicznej, stosowanego jeszcze przez Berthelota, wprowa-

zione jest tu pojęcie masy czynnej, pod którą rozumieją ilość materji zawartej w jednostce objętości. Siła, z jaką dwa ciała na siebie działają, równa się iloczynowi z ich mas czynnych przez współczynnik powinowactwa. Ten ostatni jest wielkością, zależną od rodzaju materji i temperatury.

Jeżeli więc w jakim procesie chemicznym ciała A i B zamieniają się na A' i B' i odwrotnie A' i B' dają się zamienić na A i B, to zachodzi równowaga, jeżeli siła, działająca między A i B, równa się sile, działającej między A' i B'. Oznaczając masy czynne ciał A i B przez  $p$  i  $q$ , a ciał A' i B' przez  $p'$  i  $q'$ , a następnie przez  $K$  i  $K'$  współczynniki powinowactwa, otrzymamy równanie, wyrażające równowagę:

$$Kpq = K'p'q'.$$

Zamiast mas czynnych  $p$ ,  $q$ ,  $p'$ ,  $q'$  stosowniej jest używać odpowiednią ilość molekuł, t. j. ilorazy z ciężaru molekularnego przez masy czynne.

Jednym z najprostszycch przykładów zastosowania prawa mas w reakcyach chemicznych, odbywających się w zależności od czasu, jest inwersja cukru trzcinowego. Ilość cukru zinvertowanego w pewnym czasie jest proporcjonalna do ilości cukru jeszcze niezmiennego.

W ostatnich czasach bardzo wiele badań,

potwierdzających i rozszerzających prawo mas, przeprowadzili Menszutkin, Thomsen, a szczególnie Ostwald. Prace Thomsena — to tylko jedno z ostatnich ogniw rozwoju termochemii, zapoczątkowanej jeszcze przez Lavoisiera i Laplacea. Ważną tę, zarówno dla fizyki, jak i dla chemii dziedzinę badań, uprawiali przedtem, między innymi, Hess, Favre i Silbermann, a szczególnie Berthelot, któremu nauka zawdzięcza wypowiedzenie bardzo ważnych zasad termochemicznych.

Ciekawe są badania, dotyczące stosunków powinowactwa między kwasami a zasadami. Zamiast dawnego pojęcia siły kwasów lub zasad wprowadzono pojęcie żądności (aviditas), przez co rozumieją stosunek podzielenia się dwu ciał między trzecim, którego ilość nie jest dostateczna do nasycenia dwu pierwszych. Okazało się, że żądność równa się pierwiastkowi ze stosunku współczynników powinowactwa.

Z nowszych prac, dotyczących równowagi chemicznej, zasługują na bliższą uwagę te, które powstały pod wpływem teorii faz Gibbsa. Uczony ten wyprowadził teoretycznie bardzo ważne prawo, potwierdzone następnie przez van der Waalsa, które brzmi: zupełna równowaga następuje tylko wtedy, jeżeli liczba faz przewyższa o jeden liczbę „niezależnych części składowych”. Należy mu się kilka słów wyjaśnienia.

Niezależne części składowe — są to takie składniki chemiczne, których ilość można niezależnie wybrać. Salmiak, np., zawiera tylko jedną taką niezależną część składową (N, lub H, lub Cl). Jeżeli dodamy amoniaku lub HCl w nadmiarze, to otrzymamy dwie niezależne części składowe. W węglanie zaś wapnia, powyżej jego temperatury dysocjacji, są dwie niezależne części składowe, np. Ca i C, gdyż zapomocą Ca tylko nie da się ustalić składu dwu faz stałych, jakimi są  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{CaO}$ . Stąd wynika, że w przypadku salmiaku zupełna równowaga ma miejsce przy dwu fazach, w przypadku węglanu wapnia przy trzech fazach.

Fazami nazywają jednolite składniki różnorodnego kompleksu. Każdy więc stan skupienia tworzy przynajmniej jedną fazę; w stanie ciekłym i stałym mogą także dwie i więcej faz obok siebie istnieć, podczas gdy każdy gaz, nawet złożony, stanowi tylko jedną fazę.

Wreszcie, zupełna równowaga, według Gibbsa, jest to stan, który zależy tylko od temperatury, a wyraża się określonym ciśnieniem.

Jeżeli mamy  $n + 2$  faz i tylko  $n$  niezależnych części składowych, to równowaga zachodzi tylko w pojedynczych punktach, t. j. w temperaturze określonej; jeżeli zaś ilość faz i niezależnych części składowych jest

jednakowa, to następuje tylko niezupełna równowaga, t. j. każdej temperaturze odpowiada szereg ciśnień.

Prawo to Gibbsa okazało się bardzo użyteczne. Badano tu związek stanów skupienia, równowagę między wodą a bezwodnikiem kwasu siarkawego ( $\text{SO}_2$ ), wodany tleniku żelaza, zjawiska dysocjacji, przechodzenie allotropicznych odmian jednej w drugą i t. p.

Bardzo ważnemi wreszcie są teorya van der Waalsa, dotycząca zachowania się gazów i cieczy, i teorya roztworów van't Hoffa.

Van der Waals, uwzględniając objętość samych cząsteczek gazu i jego kohezję, dawne równanie charakterystyczne gazów, obejmujące prawo Boylea i Mariottea oraz Henryego i Gay-Lussaca, t. j.

$$pv = RT$$

przekształcił na

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = RT.$$

Wielkość stałych  $a$  i  $b$  została obliczona dla różnych gazów z ich współczynnika rozszerzalności w dwu różnych temperaturach.

Nowe to równanie van der Waalsa nie tylko odpowiada lepiej zachowaniu się gazów w stanie ściśnionym, lecz daje się też stosować i do cieczy. Prawdziwość jego została wypróbowana przez Younga.

Teoria roztworów van't Hoffa (1885) opiera się na badaniach osmotycznych Pfeffera (1877), które były umożliwione przez odkrycie półprzepuszczalnych przepon przez Traubego (1867).

Sprowadziwszy ciśnienie osmotyczne do uderzeń o ścianki znajdujących się w roztworze cząsteczek, van't Hoff doszedł tem samem do porównania między sobą stanu gazowego i rozpuszczonego materji. Zastosował więc prawa Boylea i Mariottea oraz Henryego i Gay-Lussaca, jak również hipotezę Avogadra, dotyczące gazów, do roztworów i tym sposobem rozświetlił jedną z najciemniejszych dziedzin chemii. Osięgnięte rezultaty stały się podstawą całej chemii.

Od tej chwili doświadczalnie wykryte przez Raoult, lecz niezrozumiałe stosunki między obniżeniem punktu topliwości i ciśnieniem pary, względnie między podwyższeniem temperatury wrzenia, a ciężarem molekularnym rozpuszczonego ciała, zostały z łatwością wytłumaczone.

Zboczenia, jakie zauważył był sam Raoult, że roztwory wodne soli i kwasów nie odpowiadają wyprowadzonym przez niego wzorom, zdawały się z początku ograniczać powszechność zastosowania i doniosłość teorii van't Hoffa.

Trudność ta jednak została wspaniale po-

konana w r. 1887 przez Arrheniusa, który wygłosił hipotezę, że sole i wogóle wszelkie elektrolity ulegają w roztworach wodnych rozkładowi. Jeden z produktów rozkładu jestto znajdujący się w soli rodnik kwasowy, drugi zaś—połączony z nim metal, respective własnościami metalicznymi uposażona grupa atomów. Produktom tym, zwanym jonami, Arrhenius przypisywał jeszcze jedną osobliwą zdolność, że są naładowane elektrycznością. Przypuszczenie to tłumaczy zarazem jedną z wybitniejszych własności roztworów wodnych soli, zdolność przeprowadzania ładunków elektrycznych w połączeniu z ruchem materji.

Hipoteza Arrheniusa napotkała z początku na opór wielu chemików. Dzięki jednak temu, że tłumaczy z łatwością bardzo wiele faktów, będących bez niej zagadką nierozwiązaną, zyskała wkrótce jedno z pierwszorzędných miejsc w nauce.

Identyczność więc ciepła, np., przy zobojętnianiu jednej i tej samej zasady różnemi kwasami i odwrotnie, dalej, prawo Oudemanna i Landolta, że sole optycznie czynnych alkaloidów i podobnychże kwasów wykazują jednakowe skręcanie gdy stężenie jest w stosunku równoważników; podobnież twierdzenie, że widma rozcieńczonych roztworów soli różnych, ale mających jony jednej barwy, są identyczne, i wreszcie bardzo wiele innych

faktów podobnych znalazło bardzo łatwe objaśnienie.

Ważne poparcie hipoteza jonów znalazła w fakcie, wykrytym przez samego Arrheniusa, że istnieje proporcjonalność między zdolnością przewodnictwa a stopniem powinowactwa kwasów, jak również w tem, że stopień dysocjacji, obliczony na podstawie przewodnictwa elektrycznego i z obniżenia punktu zamarzania, prowadzi do bardzo bliższych rezultatów.

Znaczenie i wielkość postępu chemii fizykalnej uwydatni się nam jeszcze wyraźniej, gdy uprzytomnimy sobie, co zyskały na tem sama chemia i inne nauki przyrodnicze.

Sprowadziwszy stochiometrią roztworów, tak ważnych nie tylko dla chemika, lecz i dla fizyka, mineraloga, geologa, botanika, zoologa, fizjologa, lekarza, do stochiometrii gazów, chemia zdobyła odrazu cały szereg nowych, nieocenionych metod. Chemik-analityk, mając teraz określone pojęcie, dlaczego te lub inne reakcje tak a nie inaczej zachodzą, zdolny jest przewidywać okoliczności, sprzyjające lub utrudniające przeprowadzenie pewnego procesu chemicznego, i z praktyka-rutynisty, którego pamięć obciążona była faktami oderwanymi, staje się mistrzem, obejmującym cały swój obszar z jednego punktu widzenia.

Geolog i mineralog, na podstawie badań



stosunków równowagi w roztworach, otrzymuje dokładne wskazówki co do warunków, w jakich tworzyły się pokłady soli różnych. Przykładem niech będą prace van't Hoffa i jego uczniów nad tworzeniem się i egzystencją soli stasfurckich.

Przez zastosowanie metod chemii fizykanej umożliwione też dopiero zostały badania fizyologa nad zjawiskami równowagi, stanowiącymi główną podstawę życia zwierząt i roślin.

Bez znajomości prawa działania chemicznego mas i teorii jonizacji fizyk nie mógłby był zajrzeć głębiej w istotę zjawisk elektrycznych i nie rozwinęłyby się tak wspaniale elektrochemia, ów najmłodszy szczep chemii fizykanej.

Wszędzie więc przeniknęła chemia fizykalna i stała się potężnym bodźcem do dalszego rozwoju nauki.

\* \* \*

Szanowni Panowie! Doszliśmy nareszcie w swym przeglądzie rozwoju chemii do podnóża wieku XX. Rzucając jeszcze raz okiem wstecz, stajemy pełni zdumienia i podziwu przed tym olbrzymem—chemią, dla której żadne skarby ziemi nie były ukryte zagłęboko, ani żadne świecące światy niebieskie zawysoko, aby je wciągnąć w obręb swych badań, w celu wykrycia prawdy i zużytko-

wania zdobytej wiedzy dla dobra ludzkości. Dzięki wysiłkom myśli chemicznej wieku XIX możliwemi się też stały wszystkie zdobycze i wynalazki, jakimi się szczyci przemysł obecny.

Bez wszystkich tych teoryj chemicznych nie mielibyśmy ani niezliczonych barwników sztucznych, mieniających się wszystkimi barwami tęczy; ani nie napawalibyśmy się zapachem sztucznej waniliny, heliotropiny, fijołków i t. p.; ani nie doznawalibyśmy dobroczynnego działania fenacetyny, antypiryny, anestetycznych, nasennych i t. p. środków leczniczych; ani nie korzystalibyśmy z nitrocelulozy, kwasu pikrynowego, nitrogliceryny i innych materij wybuchowych, które właśnie wskutek swej niszczącej i szerzącej zagładę działalności doprowadzą wreszcie w w. XX do zaniechania przelewu krwi ludzkiej; ani nie uchylilibyśmy rąbka tajemnicy, osłaniającej procesy życiowe zwierząt i roślin; ani, jednym słowem, nie przyświecałoby nam to światło duchowe, które ułatwia dalszą pracę nad zdobywaniem tajemnic natury.

Składając hołd na tem miejscu wszystkim pracownikom myśli chemicznej w wieku XIX za dokonane podboje i wskazanie nam dróg, po których kroczyć mamy z zupełną świadomością celów i pewnością pomyślnych rezultatów, wstępujemy w wiek XX.

Da on nam, bez wątpienia, rozwiązanie ty-  
siąca obecnych i nowych zagadnień chemicz-  
nych i przyczyni się do dalszego postępu  
ludzkości.

Obyśmy i my przyjęli udział w tym pocho-  
dzie zwycięskim chemii ku zdobyciu prawdy!  
Oby i Sekcyja chemiczna w wieku XX była  
nigdy nie wygasającym ogniskiem, z którego  
promieniowałyby wiedza na wszystkie war-  
stwy naszego narodu, wznosząc go na coraz  
to wyższe szczeble kultury!

Sąto moje najgorętsze życzenia, jakie przy  
tej sposobności pozwalam sobie złożyć z po-  
czątkiem nowego wieku.



~~Biblioteka Uniwersytetu ludowego  
im. A. Mickiewicza w Przemyślu.~~

~~L~~

BIBLIOTEKA  
UMCS  
LUBLIN

