

WILHELM OSTWALD

ea

JAK POWSTAŁA CHEMIA

ea

SIEDEM WYKŁADÓW POPULARNYCH Z HISTORYI CHEMII

ea

Z UPOWAŻNIENIA AUTORA Z II-go WYDANIA NIEMIECKIEGO

PRZEŁOŻYLI

LUDWIK BRUNER
prof. Uniw. Jagiellońskiego

STANISŁAW TOŁŁÓCZKO
prof. Uniw. Lwowskiego



LWÓW

□ NAKŁADEM KSIĘGARNI H. ALTENBERGA □

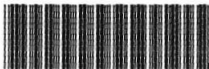
WARSZAWA

KSIĘGARNIA E. WENDE I SP. (HIŻ I TURKUŁ)



1672

Biblioteka Główna AR w Lublinie



1000074148

183 44
WIEDZA I ŻYCIE

WYDAWNICTWO ZWIĄZKU

NAUKOWO-LITERACKIEGO WE LWOWIE

Serya IV. — Tom VI.



LWÓW

□ NAKŁADEM KSIĘGARNI H. ALTENBERGA □

WARSZAWA

KSIĘGARNIA F. WENDE I SP. (HIŻ I TURKUR)

В. Гусаров

JAK POWSTAŁA CHEMIA

TREŚĆ:

	Str.
Przedmowa do pierwszego wydania	1
Przedmowa do drugiego wydania	5
Pierwiastki	7
Równoważniki i atomy	37
Prawa gazów i hipoteza drobinowa	69
Izomerya i budowa chemiczna	104
Elektrochemia	146
Powinowactwo	191
Dynamika chemiczna	231
Skorowidz alfabetyczny	281

PRZEDMOWA DO PIERWSZEGO WYDANIA.

Na następnych stronicach starałem się przedstawić dzieje rozwoju najważniejszych pojęć chemii, przedstawić najbardziej rzeczowo i niezależnie od zewnętrznych przypadkowości.

Obrana forma odczytów powstała stąd, że treść tej książki, tak samo obszernie jak ją tu przedstawiam, istotnie dwukrotnie wykladałem. Pierwszy raz w jesieni 1905 r. w Instytucie Technologicznym w Bostonie, drugi raz w styczniu 1906 r. w Uniwersytecie Kolumbijskim w Nowym Jorku.

Wydanie to nie jest jednak opracowane według stenogramu tamtych odczytów, lecz niezależnie na nowo napisane, przez co zyskało to, że materiał kilkakroć był omawiany i kształtowany.

Tak samo jak odczyty przeznaczone były dla liczniejszego koła, którego fachowe przygotowanie nie było wogóle jednakie, tak i ta książka zwraca się do szerokiego koła ludzi przyrodniczo wykształconych, to znaczy wykształconych w nowoczesnem pojęciu. W sposobie ujęcia i przedstawienia rzeczy

uwzględniłem więcej stopniowe kształtowanie się i rozjaśnienie ogólnych pojęć, niż badanie i praktyczne zastosowanie; mam więc nadzieję, że wnoszę przyczynek nie tylko do dziejów chemii, lecz do dziejów wiedzy wogóle. Bo też z wielką prawidłowością tenże sam przebieg udowodnić się daje w kształtowaniu pojęć ogólnych, niezależnie od oddzielnych przypadków: na początku pojęcie nieuniknienie zawiera części, które nie są dlań ani istotne, ani pożyteczne i dlatego z biegiem czasu są odrzucone.

Chemikowi w takich razach nieprzeparcie nasuwa się obraz stopniowego oczyszczania substancji przez krystalizację; obce składniki w obu przypadkach wynikają z otoczenia, które istniało w chwili, gdy pojęcie lub materya stałą formę przybrała. I tak samo jak, zgodnie z teorią, niemożliwem jest otrzymać ciało absolutnie czyste, tak samo też uczą nas dzieje wiedzy, że zupełne oczyszczenie pojęć jest pracą bezkresną. Ciągłe na nowo doświadczeniem stwierdzane prawo o niedościgalności absolutu w zjawisku przemijającym, uważam za jeden z najcenniejszych owoców nowoczesnej, historycznie popartej, teorii poznania.

Zauważyć muszę wreszcie, że rozmiary tej książki i obrana forma zupełnie wykluczają wyczerpujący obraz dziejów chemii. Żeby jednak pewne zaokrąglenie całości osiągnąć, zastosowałem metodę morfologów, którzy badany kształt na szereg przekrojów rozkładają i przez zestawienie tych przekro-

jów, ujęcie całokształtu łatwiejszem i zupełniejszym czynią. Każdy z siedmiu rozdziałów tej książki stanowi taki przekrój przez wiedzę chemiczną i mam nadzieję, że wszystkie tak są przeprowadzone, że nie pominięto w nich żadnej istotnej części organizmu chemicznego.

Wilhelm Ostwald.

Gross-Bothen, willa Energia, sierpień 1906.

PRZEDMOWA DO DRUGIEGO WYDANIA.

W ciągu roku ubiegłego, między pierwszym wydaniem tego dzieła, a obecnem drugim, przypadły pierwsze prace Ramsaya o przemianie pierwiastków za pomocą emanacyi radu. Chociaż nie prędko jeszcze da się przewidzieć, o ile to fundamentalne odkrycie wpłynie na ogólne nasze poglądy, uważałem jednak za konieczne, wskazać w odpowiednim miejscu na jego znaczenie. Prócz tego usunięto niektóre błędy drukarskie i inne wytknięte przez krytykę, której jednogłośnie życzliwa ocena moich »Nici przewodnich« *) była mi prawdziwą radością. Również stosownie do udzielonych rad dołączyłem spis treści i skorowidz. Zmieniłem również i tytuł drugiego wydania, a to dla wyraźniejszego zaznaczenia celu tego dzieła, poza wiedzę fachową

*) Pierwsze wydanie tej książki było po niemiecku zatytułowane »Leitlinien der Chemie«.

wybiegającego. Studya do psychologii badań i badaczy, którym w ostatnich czasach z zapałem się poświęcam, silniej niż dotąd utrwaliły we mnie to przekonanie, że na tym, stosunkowo prostym, materiale dziejów wiedzy, ogólne prawidła dziejowych objawów nie tylko łatwiej i pewniej udowodnić się dają, lecz nadto dla stojących od nich zdala, wyraźniej się zaznaczają, niż na zawilej tkaninie dziejów powszechnych.

Pragnę bardzo, aby praca niniejsza okazać się mogła użyteczną w tym duchu i poza kołem kolegów zawodowych.

Wilhelm Ostwald.

Gross-Bothen, Willa Energia, październik 1907.

PRZEDMOWA DO WYDANIA POLSKIEGO.

W ubiegłym ćwierćwieczu w oczach naszych dokonał się w chemii przewrót głęboki. Nauka opisowa przeistoczyła się w naukę rozumową. Zastosowanie nowych fizycznych metod badania stworzyło nową erę w dziedzinie chemii nieorganicznej, która dla nowej swej treści musiała przybrać kształt i styl nowy; chemia organiczna, jeśli nie ma wyschnąć w samym pniu swoim, również dla rozwiązania swych zagadnień zwrócić się musi do nowo otwartych źródeł poznania.

Wśród wielkich imion, którym zawdzięczamy

te utrwalone już postępy ostatnich lat dziesiątków, trzy przedewszystkiem pozostać nam muszą w pamięci: są to nazwiska Van't Hoffa, Arrheniusa i Ostwalda. Różne zadania przypadły tym mężom. Dwaj pierwsi stworzyli idee kierownicze chemii współczesnej: udziałem Ostwalda zaś stało się, by potęgą swego talentu organizacyjnego i pedagogicznego ideom swych przyjaciół zapewnić jaknajwcześniejsze i najszersze przyjęcie. Niema boleśniejszego widoku w dziejach wiedzy nad widok wielkich idei i odkryć, które przez nieprzyjazny zbieg okoliczności, przez niedojrzałość otoczenia giną niezrozumiane i głuchną wraz ze swymi twórcami na lat dziesiątki. Że tak się nie stało z wielkimi ideami współczesnej chemii ogólnej — zasługa to Ostwalda przedewszystkiem. On, jeden z twórców naukowego badania katalizy, której tak piękny rozdział ostatni w tej książce poświęcił, on też był takim potężnym katalizatorem postępu chemii współczesnej. Jego dziełem jest w znacznej części współczesna aparatura eksperymentalna, on uprościł i uprzystępnił metody chemii ścisłej i uczynił je powszechną własnością chemii całej; przez założenie świetnie się wciąż rozwijającego czasopisma dla chemii teoretycznej (*Zeitschrift für physikalische Chemie*) stworzył ośrodek dla całego ruchu naukowego w tej dziedzinie, przez doskonałe swoje podręczniki pogłębił znacznie zrozumienie pedagogicznej doniosłości chemii, oczyścił nauczanie od mnóstwa przestarzałych

przeżytków i nieścistości. Jako profesor i kierownik pracowni naukowej w Lipsku, pracowni, która jak niegdyś pracownia Liebiga stała się wzorem dla całej epoki, Ostwald miał dar najrzadszy i najcenniejszy: w uczniach i współpracownikach swoich wzbudzał zapał i zrozumienie pracy naukowej.

Aczkolwiek Ostwald pociągnięty ku innym sferom działalności od kilku lat porzucił chemię eksperymentalną, jednak jeszcze w roku ubiegłym został zaszczycony najwyższem współczesnem odznaczeniem naukowem: nagrodą Nobla z działu chemii. Akademia Sztokholmska uczciła trwały ślad, który pozostawiła za sobą działalność Ostwalda.

Książka Ostwalda, którą tu w polskim dajemy przekładzie, ma wszystkie zalety dzieł swego autora; pragnęlibyśmy aby i u nas wznieciła zapał ku umiejętności naszej, która zaiste nie bez słuszności zwać się śmiała: *encheiresis naturae* — ujęciem przyrody.

Tłómacze.

Pierwiastki.

Już w pierwszych próbach, mających na celu zrozumienie różnorodności zjawisk w całości, występuje u ludów europejskich pojęcie, które odtąd w chemii główne oparcie znalazło i zachowało — pojęcie pierwiastków. T a l e s, twórca jońskiej filozofii przyrody, a tem samem twórca greckiej i europejskiej filozofii wogóle, w swoim światopoglądzie stawiał jako zasadę, że wszystko z wody powstało. Oba w tem twierdzeniu zawarte pojęcia: po pierwsze, że rzeczy nie zawsze były takimi, jakimi widzimy je dzisiaj, i powtóre, że ich różnorodność do prostszych podstaw sprowadzić się daje — stały się odtąd kierowniczymi dla późniejszego kształtowania się wiedzy. Pierwsze — odgrywa ważną rolę w biologii, gdzie pojęcie rozwoju okazało się nader owocnem dla zrozumienia faktów. Drugie — pojęcie pierwiastków czyli materii — zapanowało w naukach nieorganicznych, w chemii i fizyce. Podczas gdy w chemii od stulecia przeszło rozwinęło się ono w ściśle określone pojęcie pierwiastku chemicznego — historią tego rozwoju

przedewszystkiem zająć się chcemy — w fizyce powstaje zeń inne ogólniejsze pojęcie, jako podstawowa zasada, której stanowisko dotąd do należytego uznania jeszcze nie doszło.

Jest niem pojęcie energii, pojęcie najogólniejsze i najelementarniejsze ze wszystkich. Ono to nadaje wybitne piętno wiedzy fizycznej. Energia nie jest oczywiście substancją ważką jak pierwiastki chemiczne, jest jednak zmierzyć się dającą wielkością, która jak pierwiastki chemiczne, ani stworzona ani ziszczona być nie może, jak one podlega więc zasadzie zachowania. Jako pojęcie główne, odnajdujemy energię w każdym pojedynczym dziale wiedzy fizycznej. Gdy w jakiegokolwiek wiedzy pojęcie kierownicze już powstało, następujący po nim krytycyzm nie zajmuje się nigdy pytaniem, czy to wpierw ukształtowane pojęcie wogóle słuszne jest i celowe. Jest w takim pierwszym ukształtowaniu pojęcia coś tak imponująco twórczego, że następcy raz zdobytą formę przyjmują bez zastrzeżeń i krytycyzm swój tylko na kwestye uboczne zwracają. Następcy i współzawodnicy Talesa bynajmniej nie pytali, czy wogóle możliwem jest dowieść, że wszystkie istniejące rzeczy powstały z jednego jedyne go pierwiastku, ale wraz z Talesem twierdzenie to przyjęli i starali się tylko ze swej strony dowieść, że podana przez Talesa woda, własności tej posiadać nie może. Więc po kolei jako podstawową zasadę rzeczy wszelkich uważano ogień, duch, byt, powstawanie i t. d. i każdy z filozofów starał się swoje

własne ukształtowanie zasadniczej idei Talesa, jako jedynie możliwe, udowodnić.

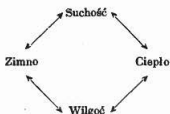
Po tych systemach unitarnych spostrzeżono, że rzecz jedna z trudnością mogłaby potrzebną różnorodność wytwarzać. Aby więc różnorodność istotną wyjaśnić, wytworzyły się systematy dualistyczne, w których dwie podobne lecz przeciwne sobie zasady, jak i zło i dobro, miłość i nienawiść przez swoje kolejne działanie świat wytworzyć miały.

Ale i to okazało się niewystarczającym, to też widzimy w końcu u Arystotelesa z jednej strony poczynające się uwzględnienie doświadczenia, z drugiej, w postaci podwójnego dualizmu, jeszcze większą różnorodność zasad początkowych. Ponieważ poglądy te w późniejszym rozwoju pojęcia pierwiastku ważną odegrały rolę, zajmiemy się nimi nieco bliżej.

Arystoteles dokładnie obeznany z różnymi dziełami przyrody, chciał przede wszystkim zaznaczyć, że jako podstawę czyli pierwiastek przedmiotów przyrodzonych, w pierwszym rzędzie ich ogólne własności uważać należy. Bo po własnościach poznajemy i rozróżniamy przedmioty. Poszukiwać więc zaczął własności ogólnych dla wszystkich ciał i sądził, że znalazł je w cieple, zimnie, suchości, wilgoci. Te własności są dwiema parami antytez i temsamem zaspokoily silnie rozwiniętą potrzebę symetrii, którą obserwować możemy u wszystkich filozofów, od Arystote-

lesa, z jego pierwiastkami, aż do Kanta, z jego tablicami kategorii.

Jeśli własności te połączymy parami, to otrzymamy według reguły przestawień sześć par. Z tych odpadają dwie, jako związek dwóch sprzecznych, nie możliwych do połączenia własności, i pozostają cztery pary według następującej tablicy:



Jako typ wilgoci i zimna Arystoteles wybrał wodę, zimna i suchości — ziemię, ciepła i wilgoci — powietrze, ciepła i suchości — ogień.

Takiem jest teoretyczne pochodzenie czterech zespołów Arystotelesowych czyli peripatetycznych, które w przyrodniczo-filozoficznych poglądach średniowiecza tak wielką odegrały rolę.

Jak widać, nie są to zupełnie pierwiastki w dzisiejszem pojęciu, to znaczy, nie są to materye, z których wszystkie inne materye wytworzyć, zestawieć się dadzą.

Jako pierwiastki uważane są raczej określone własności, a cztery wzmiankowane żywioły są tylko wyobrazicielami tych własności w ich najprostszej kombinacji. Przez stopniowania tych własności u różnych przedmiotów, istotna różnorodność przyrody



staje się zrozumiałą; czy zrozumiałą zupełnie, to musiało dopiero późniejsze badanie rozstrzygnąć.

Późniejsze to badanie, po upadku grecko-rzymskiej kultury, przez Arabów podjęte, wykazało przede wszystkim, że Arystotelesowski wybór własności elementarnych nie był szczęśliwy. Doświadczenia chemiczne wskazują na zupełnie inne, naturalne działy; w szczególności kruszcom, ze względu na ich techniczną i praktyczną doniosłość, także się miejsce w naukowym systemie należało. Arabscy przyrodnicy wyrzekli się więc pięknej Arystotelesowej symetrii, i szukali odpowiedniejszego wyboru innych elementów dla wyrażenia swych doświadczeń. Za typ własności metalicznych uznano rtęć; za typ innej, bardzo ważnej własności, za typ palności — siarkę. Ziemię, jako typ odpowiedni dla istoty minerałów niekruszcowych, zachowano — dołączono jeszcze sól, dla wykazania rozpuszczalności w wodzie, oraz działania na smak i inne ciała. Zawsze jednak przy tych i podobnych systemach zaznaczono, że wymienione pierwiastki od prawdziwych ciał tej samej nazwy ściśle odróżnić należy, że »filozoficzny« merkurys i siarka ze zwykłą rtęcią i siarką stale mylone być nie mają. Ten punkt widzenia, że własności za elementy uważano, należy mieć na oku, by zrozumieć rozwój chemii w owym okresie.

Wiadomo, że chemików owego czasu żywo zajmowała myśl sztucznego wytwarzania złota z metali nieszlachetnych i tanich. Na doświadczalne próby

średniowiecza w celu otrzymania tej przemiany, zwykliśmy patrzeć z pogardą, jako na niepojęte zboczenie umysłowe. Jest to równie nieuzasadnione, jak gdybyśmy np. dzisiaj wzgardliwie sądzili o nowoczesnych próbach sztucznego wytwarzania ciał białkowych. W owym czasie teoretycznie uważano za możliwe, iż każde ciało przez odpowiednie operacje wszelką żadaną własność jest w stanie nabyć, tak jak my teraz uważamy za możliwe każdy pierwiastek z jakim bądź innym połączyć. Dopiero doświadczenia kilku stuleci doprowadziły do wyniku, że taka przemiana jednego metalu na drugi jest niewykonalna. Jest to fakt doświadczalny i jako taki nie ma nic do czynienia z logicznymi i apriorystycznymi wywodami. Sztuczne wytwarzanie złota było dla wiedzy owych czasów takim samym technicznym problematem, jakim dla naszych czasów jest np. wytwarzanie sztucznych dyamentów.

Kamień filozoficzny, za pomocą którego owa przemiana metali nieszlachetnych na złoto dokonana być miała, odgrywa zatem podobną rolę w dziejach chemii, jak wynalezienie *perpetuum mobile* w dziejach fizyki. I tak samo jak pewność, że *perpetuum mobile* jest niewykonalnem doprowadziła do odkrycia prawa zachowania energii, największego postępu wiedzy fizycznej w XIX stuleciu, tak niemożliwość przemiany metali doprowadziła do prawa zachowania pierwiastków. To prawo jest zasadniczem prawem chemii i jako takie ma wielkie znaczenie dla syste-

matyki związków chemicznych; podobnie ogólnego znaczenia jednak jak prawo zachowania energii nie osiągnęło ono jeszcze i zapewne go nie osiągnie.— Równocześnie z nieudanymi próbami alchemików szły ulepszenia w hutnictwie w wyrobie szkła i innych na chemii opartych przemysłach. Z drugiej strony lekarze zwrócili uwagę na silne działanie niektórych preparatów nieorganicznych, szczególnie związków rtęci i antymonu, i tak z różnych stron zwiększały się w szybkim tempie pojedyncze wiadomości chemiczne. Wobec tych faktów, nawet ulepszone przez arabskich chemików, pojęcie pierwiastków, okazywało się coraz bardziej niedostatecznem.

Próby dalszego ulepszenia poszły tą samą koleją co poprzednie, to znaczy, że pojęcie samo zachowano, jedynie lepiej go do faktów naginając: tak np. zaczęto odróżniać ziemię tłustą i ziemię szklistą od ziemi zwykłej. Równorzędnie z tem jednak powstawało inne pojęcie, do którego nieprzeparcie wiodły doświadczenia. Poznawano coraz więcej grup ciał pokrewnych sobie, t. j. takich, które z danej materji wyprowadzić lub na nią zamienić się dają — są zatem z sobą naturalnie spowinowaczone. Poczęto przez to rozumieć, że nie każdemu ciału wszelkie własności nadać można, lecz że przeciwnie własności zależne są od tego z jakim ciałem ma się do czynienia. Skutkiem tego nie można już było własności za podstawę i pierwiastek uważać, lecz musiano w samej materji tych podstaw pierwiastków szukać, od których zależne są własności produktu.

Przez to pojęcie pierwiastku zamiast oznaczać abstrakcyjną własność stawało się coraz bardziej konkretno-materyalnym.

Dzieje chemii wymieniają Roberta Boyle'a (1627—1691) jako badacza, który w bardzo wpływowym i poczytnym dziele »Chymista scepticus« wypowiedział i utwierdził zasadniczą myśl, że za pierwiastki nie własności, lecz ciała, uważać należy, a mianowicie wszystkie te ciała, które rozkładać się nie dają i z których inne ciała złożyć można. Nowsze badania dziejów wiedzy wykazały, że też same idee, na ćwierć wieku przed Boyle'm, wypowiedział już był rektor hamburski Jungius, lecz wpływ jego na współczesnych mu chemików i na umysłowość owego czasu, ustępował znacznie wpływowi Boyle'a.

Postęp tak uzyskany bardzo wysoko cenić należy. Przez pojęcie, że pewne ciała są złożone, jak na przykład, że cynober nie tylko jest złożony z siarki i rtęci, lecz też na siarkę i rtęć zamienić, czyli »rozłożyć« się daje, nie tylko wykazano bardzo ważny genetyczny stosunek między różnymi materiami, lecz dano podwaliny spostrzeżeniom ilościowym, które tak wielki wpływ wyrzucić miały na dalszy rozwój chemii. Gdybyśmy dzieje rozwoju chemii na okresy chcieli podzielić, to przez Jungiusa i Boyle'a wywołany zwrot za początek nowszej chemii należałoby uważać.

Podstawowe prawo, które postępy te wywołało, bardzo wolno tylko do zupełnego sformułowania

doszło, aczkolwiek praktycznie stopniowo uświadamiano je sobie. Również i w późniejszych czasach prawo to przyjmowano milcząco, bez szczególniejszego formułowania; aż dopiero w ostatnich czasach zaczęto wyraźnie je wypowiadać. Prawo to nazwijmy prawem zachowania pierwiastków. Oto jego treść: oznaczamy w jakichkolwiek ciałach chemicznych jakość i ilość pierwiastków ciała te tworzących; żadnymi środkami jakości i liczby pierwiastków zmienić w nich nie zdołamy. Innemi słowy: analiza elementarna związków chemicznych daje zawsze te same wyniki, niezależnie od fizycznych i chemicznych przemian, którym to ciało poddamy. Jest to oczywiście bardzo daleko idące ograniczenie wyobrażeń, jakie miano wprzód do własności ciał. Tamte poglądy uważały za pewnik, że każdemu ciału zapomocą odpowiednich operacyi wszelkich własności udzielić można. Właśnie doświadczenia alchemików, które wykazały na przykładzie złota, że osiągnąć się to nie daje, utwierdziły tę pewność, że dla otrzymania złota np., tylko pewne ściśle określone substancye użyte być mogą, takie mianowicie, które później nazwano związkami złota, nigdy zaś żadne inne.

Powolne utwierdzanie się tego pewnika przypada mniej więcej na połowę siedemnastego stulecia i jest bezpośrednim skutkiem rozszerzenia doświadczalnej znajomości zjawisk chemicznych. Szczególniej możliwość odzyskiwania metali szlachetnych srebra i złota, z ich produktów przemiany, na-

przykład z roztworu w kwasach, nie tylko działała w duchu tego ogólnego poznania, ale jeszcze utwierdzała przekonanie, iż metale w ich przemianach, mimo zniknięcia, za stale istniejące przyjąć należy. W tym duchu znajdujemy dużo zdań u van Helmonta (1577—1644); wie on już również, że odzyskane ilości ciał są równe tym, które wzięto do reakcyi. Tak np. wykazał on, że krzemionkę z potażem można przetopić na szkło, a z tego szkła, po rozłożeniu kwasami, otrzymuje się ten sam co poprzednio ciężar krzemionki. W tymże duchu pracowali: Glauber, Sylvius de la Boë i inni, ale dopiero Boyle, jak już wzmiankowano, nadał tym wynikom rozwijającej się wiedzy chemicznej, ich właściwe ogólne znaczenie.

Oczywiście z tym rozwojem połączony był pierwszy początek chemii analitycznej w dzisiejszem znaczeniu. Bo dopiero gdy poznano własności produktów, np. roztworów w wodzie lub w kwasach, zależnie od natury ciał, z których je otrzymano — dopiero wówczas ściśle mogła być mowa o wykrywaniu ciał na podstawie ich własności. W każdym razie ten postęp nauki wyraził się nie od razu w swej czystej i ogólnej formie — tego przy ówczesnym stanie niemowlęstwa wiedzy nawet nie można było się spodziewać — lecz najpierw został streszczony w dowolną i przypadkową formę hipotezy atomistyczno-korpuskularnej. Tej hipotezy zwolennikiem był również Boyle. Jeśli przyjmiemy, że związki powstają przez połą-

czenie atomów pierwiastków tak, że te ostatnie przez to połączenie z innymi istoty swej nie zmieniają, wówczas przypuścić należy, że tylko z związków, w których zawarte są atomy określonych pierwiastków, te ostatnie uzyskać można i że z drugiej strony największa nawet zmiana we wzajemnym stosunku tych elementarnych atomów, ani istoty ich, ani ilości zmienić nie może.

Widzimy tu pierwszy wpływ, jaki hypotetyczne poglądy na budowę »materii«, czyli na kompleksy wyposażone ciężarem i masą, wywarły na poznanie rządzących nimi praw. Cały późniejszy rozwój wiedzy chemicznej szedł według tych poglądów i większość badaczy nie chciała wyrzec się podobnych hypotetycznych przypuszczeń, mimo niepewności leżącej w naturze tego środka myślenia. Zwolennicy tej hipotezy powołują się zwykle na jej pogładową wartość, jako na główną zaletę. To znaczy, że te sposoby myślenia, dzięki codziennym doświadczeniom geometrycznym i mechanicznym, łatwiej dają się przyswajać niż wolne od hipotezy i dlatego bardziej abstrakcyjne ujęcie tych samych praw. Ten fakt z dziejów chemii przypomina szczegół z rozwoju naszych zdolności rachunkowych. Z początku wydaje się, że bez pomocy palców, bez widomej pogładowej metody w rachunkach nie damy sobie rady. Niepiśmienni kupcy rosyjscy zapomocą pogładowych szczotów, wykonują szybko i dokładnie, nawet dość zawile rachunki. Kto jednak obznajmiony jest z bardziej abstrakcyjnymi i ogólne-

mi sposobami rachowania, ten w trudniejszych zadaniach, a osobliwie wobec nowych zagadnień swobodniejszym, a więc zdolniejszym pracownikiem się okaże.

Boyle nie przeoczył też jednej jeszcze poważnej trudności, zmieszanej z poglądem atomistycznym. Jeśli mianowicie w związkach atomy niezmiennione dalej trwają, to należy przypuszczać, że własności tych związków muszą być sumą, lub też odpowiednio utworzoną wypadkową własności pierwiastków.

Boyle, z przyjętej przez się hipotezy, istotnie ten wniosek wyprowadził świadczy o tem zdziwienie kilkakrotnie wypowiedane, że zjawiska chemiczne wręcz niezgodnie z tym wnioskiem przebiegają. Dziwi go naprzykład, że tak wybitne własności kwasów i zasad znikają, gdy się je złączy na sole.

Ten słaby punkt hipotezy atomistycznej dotąd nie jest usunięty, tymczasem jednak tak przywykliśmy do tej sprzeczności, że już prawie jej nie dostrzegamy. Zadawaliśmy się ogólnemi roztrząsaniami, że może własności ciał związane są z ruchem i oscylacyami atomów i że przez połączenie wielu atomów razem, ruchy te się zmieniają. Ale do wniosków ścisłych, ogólnych, tego rodzaju roztrząsania dotąd nie doprowadziły.

Równocześnie z wyjaśnieniem i ustanowieniem pojęcia pierwiastku, powstało pojęcie materji. W filozofii Arystotelesa materja jest czemś

obojętnem, co względnie według upodobania najróżnorodniejszymi własnościami wyposażyc można. Gdy zaś stwierdzono, że bynajmniej nie można dowolnego ciała złożyć z innych dowolnych ciał, lecz że rządzą tu zupełnie ściśle, ograniczone warunki — wówczas zrozumiano ściślejszą łączność między materią a własnością: od rodzaju materji zależą rodzaje własności.

— Nie ulega wątpliwości, iż ciałom chemicznym, które już od przedhistorycznych czasów zaczęto rozróżniać i przez odpowiednio różne nazwy oznaczać, z początku nadawano nazwy i pojęcia nieściśle i nieokreślone, podobnie jak gatunkom roślinnym czy zwierzęcym. Stąd też tak trudno w dziełach starożytnych stwierdzić z pewnością, jakie w istocie ciała oznaczają różne spotykane tam nazwy. Jeszcze Rzymianie np. nie rozróżniali właściwie ołowiu od cyny, a Pliniusz nazywa te metale »białym« i »czarnym« ołowiem, ma je za drobne odmiany tej samej materji.

Jak trudno było ciała te same, lecz w różny sposób wytworzone, za też same uznać, a ciała podobne tylko od siebie rozróżnić, poucza np. historia węglanów alkalicznych. Aż do początku osmnastego stulecia węglan potasowy nosi rozmaite nazwy, zależnie od tego, czy otrzymano go z popiołu, z kamienia winnego czy z saletry. Przeciwnie, potaż i soda ze względu na ich wciąż przeważnie podobne reakcje, prawie uchodzą za ciała zasadniczo mało różne od siebie. Dopiero Stahl

zauważył, że sól kuchenna inną niż potaż zdaje się zawierać zasadę, gdyż sole ich z tymi samymi kwasami mają różny kształt kryształów i różną rozpuszczalność w wodzie.

Tu mamy pierwszy początek ogólnej idei, iż rozmaite własności w ten sposób rozmaite ciała charakteryzują, że u tych samych ciał te same własności zawsze się powtarzają, bez względu na ich sposób otrzymania.

W każdym razie dużo jeszcze brakowało, by poznano, że własności ciał są zupełnie określone. Przypuszczano jeszcze powszechnie, że istnieć mogą drobne różnice własności nawet u takich ciał pierwiastkowych, jak np. złoto, żelazo, cyna, tak samo jak istnieją one np. w chlebie, winie i innych dowolnie wytwarzanych produktach. Kiedy i jak powstała ogólna świadomość, że drobne różnice okazów chemicznych, wynikają z obecności drobnej ilości innych ciał i że własności preparatu tem mniej są zależne od jego pochodzenia, im dokładniej te domieszki są usunięte — to zdaje się nie było jeszcze przedmiotem wyczerpujących poszukiwań historycznych. W każdym razie świadomość tę widzimy już na końcu ośmnastego stulecia. W owym to czasie komisya miar i wag Rzeczypospolitej Francuskiej określiła gram jako ciężar centymetra sześciennego czystej wody przy $+4^{\circ}\text{C}$; członkowie komisyi nie wątpili zatem, że ciężar ten będzie zawsze jednakowy, niezależnie od tego w jaki sposób czystą wodę otrzymamy.

Rozwój tej świadomości jest równoznaczny z rozwojem zrozumienia różnicy między roztworem a ciałem jednolitem. W każdym razie rozróżnianie to w praktyce chemicznej przeważnie i dziś jeszcze jest tylko na półświadome, albowiem ugruntowanie tego pojęcia jest zdobyczą dopiero najnowszych czasów. Jednak już od pięćdziesięciu lat chemik »organik« swój nowo odkryty preparat będzie dopóty uważał za »nieczysty«, póki w nim dostrzec może zmiany w punkcie wrzenia podczas frakcyonowanej dystylacji, lub też zmiany w punkcie topnienia podczas cząstkowej krystalizacji. Twierdzenie ogólne, że taka zmienność własności jest specyficzną cechą roztworów, a niezmiennność cechą ciał czystych, jest też wyrażane, jednak rzadziej i mniej stanowczo, niżby tego ważność sprawy wymagała. Zdanie to należy do samo przez się zrozumiałych, nad którymi nie ma się co zastanawiać, jednak spostrzeżenia te wiodą nas na szlaki myślowe już czasów ostatnich. Nim się w nie zagłębijmy, musimy zająć się innemi jeszcze kierunkami rozwoju, a mianowicie tymi, które wiążą się z pojęciem pierwiastku i połączenia chemicznego. Są to próby, zmierzające do tego, by tę zasadniczo uznaną wzajemną zależność ciał, dotyczącą ich powstawania i przemiany, ująć w kształt praw ogólnych.

Najważniejszy postęp w poznaniu wzajemnej łączności między ciałami osiągnięto przez teorię spalania. Doświadczenie wykazało, że palność

można nadawać lub odbierać ciałom przez rozmaite reakcje chemiczne. Węgiel — sam palny — wielu ciałom, głównie zaś tlenkom metali, udziela tej własności, iż one także palnemi się stają, przyczem jednocześnie występują własności metaliczne. Zgodnie z przekazaniem nawyknieniem, by dla pewnych własności szukać materyalnego podłoża, i tu też wyszukano to podłoże i nazwano je flogistonem. Jak wiadomo teorię tę przygotował J. J. Becher, a G. E. Stahl (1660—1734) dokładnie ją rozwinął. Przez to poraz pierwszy stworzono system racjonalny, który znaczną część najważniejszych wówczas znanych ciał objął i uporządkował.

Jeszcze teraz często przyjęto zapatrywać się na teorię flogistonową, jako na niezrozumiałe głupstwo, aczkolwiek przeciwko temu rozpowszechnionemu mniemaniu poważne odzywały się głosy i wskazywały na wielkie znaczenie tej teorii. Wprawdzie gdzieś wyrażoną przygodnie ideę, że we flogistonie widzieć trzeba zwiastuna pojęcia energii, musimy odrzucić jako zbyt daleko posuniętą; niemniej teoria ta po raz pierwszy wyświetliła nader ważne pojęcia, mianowicie: utlenienie i redukcję, i przez to stale zdobyła je dla wiedzy. Stosunkowo mniej ważnem już jest, że materyalna strona, poglądu na te zjawiska — wówczas jeszcze zgoła niejasna — była tu początkowo zupełnie na wspak odwrócona. Wskutek codziennych doświadczeń, że palące się drzewo, olej itp. znikają, najbliższe początkowo było wyobrażenie, że pod-

czas spalania coś uchodzi. Istotnie doniosłem zaś było poznanie, że idzie tu o powszechne i wprost odwrotne procesy spalania i restytucyi, czyli oksydacyi i redukcji. Fakt ten w teorii flogistonowej jest doskonale wyrażony. Tak też pojmowali go współcześni obaj odkrywcy tlenu, Scheele i Priestley, a byli to przedewszystkiem badacze eksperymentatorzy, którzy całe życie trzymali się teorii flogistonowej, bo w niej znajdowali zupełnie dostateczną nić przewodnią dla swych doświadczeń.

Dopiero w dalszym rozwoju wiedzy, gdy poczęto badać ciężary ciał reagujących, wyszedł na jaw istotny szkopuł teorii flogistonowej. Teorya flogistonowa twierdzi, że ziemie metaliczne są ciałami prostszemi i przez związek z flogistonem zamieniają się na metale, metale znów pozbawione flogistonu napowrót zamieniają się na ziemie metaliczne. Tymczasem okazuje się, że ziemie metaliczne ważą więcej, niż metale z których je otrzymano. Już przed r. 1669 stwierdził to był J. J. Mayon i wspominał o połączeniu metali z jakimś *Spiritus nitro-aereus* lub też z pewnym gazem otrzymanym z saletry, lecz na doświadczenie i poglądy tego młodo zmarłego badacza nie zwrócono uwagi. Gdy potem Scheele i Priestley otrzymali tlen i opisali jego własności, przy końcu osiemnastego stulecia, mógł już Lavoisier odwrócić jak należało teorię flogistonową i uznać ziemie metaliczne za związki z tlenem, otrzymywanie zaś metali z nich — za utratę tlenu. Lavoisier wykazał

również, że przez spalenie ciał niemetalicznych, np. siarki i fosforu, również ciężar się zwiększa — co dowodzi, że jego teoria palenia się jest zupełnie ogólna.

Jakkolwiek ważny był to postęp, to znaczenie jego jednak przeważnie przesadzono. Bo to co istotnie ważnem było — usystematyzowania reakcyi spalania — to już uczyniła teoria flogistonowa, teraz trzeba było tylko poglądy na rozkład i syntezy tych ciał symetrycznie odwrócić. W każdym razie trzeba bardzo śmiałego i wolnego umysłu, by uznać możliwość takiego odwrócenia utartych poglądów. Na sławę tę Lavoisier w zupełności zasłużył. Prócz tego łącznie z kilkoma współczesnymi mu kolegami, utworzył odpowiednią do nowych poglądów systematykę i nomenklaturę, a dzięki metodycznym swym zdolnościom przyczynił się do szybkiego ich rozpowszechnienia.

Tablica pierwiastków chemicznych Lavoisiera jest wprawdzie wogóle podobna do dzisiejszej (nie licząc naturalnie nowo odkrytych pierwiastków), zawiera jednak na czele, jako pozostałość dawniejszych poglądów, prócz pierwiastków ważkich i „pierwiastki nieważkie”: ciepłik i świetlik. Np. znanego nam tlenu gazowego Lavoisier nie uważa właściwie za sam pierwiastek tlen, lecz za związek pierwiastka tlenu z ciepłikiem, podobnie wszystkie gazy brał on za związki prostszych substancyi z ciepłikiem.

Poglądy te później zarzucono, zawierają one je-

dnak godną uwagi myśl zgola nowożytną, mianowicie, uwzględniają stosunki energetyczne. Wszystkie ciała zamieniając się na gaz, pobierają znaczną ilość energii. Temu stale występującemu faktowi należałoby więc w jakiś sposób dać wyraz. Dzisiejsza chemia w swoich wzorach żadnego prostego ku temu nie posiada środka.

Godne uwagi jest tu zjawisko psychologiczne, które pozornie niespodziewane, występuje jednak bardzo powszechnie w chwilach ważnych postępów wiedzy. Lavoisier zbudował swą teorię spalania, dzięki uwzględnieniu stosunków ciężarowych. Lavoisier nie jest wprawdzie bezwarunkowo pierwszym, który prawo o zachowaniu ciężaru ustanowił — prawo, że żadne fizyczne ani chemiczne zjawisko, nie może zmienić ciężaru układu odosobnionego, t.j. zabezpieczonego od mechanicznie spowodowanego przybytku lub straty masy, — on jednak pierwszy zrozumiał nadzwyczajną doniosłość tego prawa dla zjawisk chemicznych: wszakże zwalcza on teorię flogistonową dlatego, że niezgodna jest z tem prawem. Dalej zaś pojęcie chemicznego pierwiastku u Lavoisiera opiera się w zupełności na tej samej zasadzie: pierwiastek jest ciałem, który na prostsze ciała rozkładać się nie daje. Ale jak rozpoznać, czy ciało B, przez reakcye chemiczne ciała A otrzymane, jest prostsze czy też bardziej złożone od niego? Właśnie przez to jedynie, że ciało proste tylko takie produkta dać może, które cięższe są od niego samego, podczas gdy każdy produkt otrzy-

many z ciała złożonego mniej waży, jeśli jest prostszy. Jeśli więc A we wszystkich przemianach na ciężarze zyskuje, natenczas jest pierwiastkiem. Ciężar zatem koniecznie wchodzi do pojęcia pierwiastku. A jednak twórca tego pojęcia, obok ważkich pierwiastków wprowadza nieważkie i sam staje bezpośrednio w sprzeczności z własną ideą!

Jakkolwiek wygląda to dziwnie, a nawet niemożliwie, jest to jednak stale dostrzegane zjawisko. Później będziemy mieli nieraz jeszcze sposobność zauważyć, że ten najostatniejszy krok, przez który nowa idea ostatecznie się utwierdza i zupełnie przeciwstawia ideom dawnym, że właśnie ten krok ostatni przez twórcę nowej idei jest przeważnie przeoczony i zaniedbany. Wygląda to tak, jakby wysiłek przy wypracowaniu takiej nowej idei tak był wielkim że twórcy nie pozostaje dość sił, by ostatnie nierówności i dodatki usunąć, i stąd z dawnych idei, które postęp miał usunąć, pozostają resztki i później zrozumieć trudno, jak wielki reformator mógł te resztki przeoczyć.

Za taką pozostałość z pokonanej przez Lavoisiera jakościowej nauki o pierwiastkach, należy zatem uważać to atawistyczne pojawienie się pierwiastków nieważkich w jego tablicy. Ciągnęły one dalej swe teoretyczne istnienie aż do dziewiętnastego stulecia, np. pojawiają się jeszcze w pierwszych wydaniach podręcznika chemii Gmelina. Milcząco, lecz ostatecznie usunął je J. J. Berzelius, gdyż nie mógł pomieścić ich w swym syste-

mie, nie miały one bowiem ciężarów atomowych, względnie równoważników. Ale tu już wkraczamy w szereg idei, które dopiero przy późniejszej sposobności zajmować nas będą.

Pozatem pojęcie pierwiastka chemicznego tak, jak je wprowadził Lavoisier, bez zmiany, panowało przez całe stulecie. Z czysto doświadczonego punktu widzenia określamy pierwiastek, jako ciało, które przy wszelkich dowolnych zmianach zawsze ciężar swój powiększa*). Najbardziej uwagi godną osobliwością tej definicyi jest to, że nie daje ona żadnej absolutnej cechy pierwiastku, bo jeśli nawet dotąd dla pewnego ciała znano tylko takie przemiany chemiczne, które połączone są ze zwiększeniem ciężaru, a więc tworzeniem związków, to przez to wykluczone nie jest, czy nowe środki nie zdołają wytworzyć zeń produkty mniej ważące, a więc je rozłożyć. I Lavoisier np. uważał zarówno alkalia jak i metale za pierwiastki chwilowe, których rozkład przewidywał w następstwie. Co do alkali, przypuszczenie to wkrótce się stwierdziło, nie zaś co do metali.

Jeśli pójdziemy za poprzednio przerwany ciąg myśli, dojdziemy znów do innej definicyi pierwiastków, która polega na różnicy między ciałem prostem, a roztworem. Dopiero prace nowszych

*) Chcąc być ostrożnym można by dodać: lub zachowuje bez zmiany. Wtedy objęte są również przemiany allotropowe, np. przemiana białego fosforu na czerwony.

czasów ustaliły pojęcia do tego niezbędne. Głównem pojęciem, którego tu potrzebujemy, jest pojęcie fazy. Fazą nazywamy każdą część układu materalnego, która wszędzie posiada jednakie specyficzne własności. Pojęcie fazy ogarnia zatem pojęcie ciała czystego i pojęcie roztworu.

Nasycony roztwór solny, na którego dnie znajduje się nierozpuszczona sól, jest np. układem o dwóch fazach; roztwór jest jedną, a stała sól — drugą fazą. Obojętnem jest tu, czy faza tworzy jednolitą masę, czy też z dowolnie licznych cząstek, ziarn lub kropel się składa; każda część, w której się te same własności spotyka, należy do tej samej fazy. Dlatego woda, w której kawałki lodu pływają, składa się także z dwóch faz tylko. Chemik skłonny byłby różnicę tę przeoczyć, gdyż lód i woda są »tem samem« ciałem. Lód jednak ma inną gęstość niż płynna woda, inny kształt, inne ciepło właściwe i t. d., trzeba go przeto w myśl powyższej definicyi uważać za inną fazę. Natomiast szklanka herbaty z rumem, która chemikowi wydaje się bardzo złożonym układem, stanowi tylko jedną fazę, gdyż płyn ten, o ile naturalnie dobrze go wymieszaliśmy, wszędzie jednakie posiada własności.

Pojęcie fazy, które wprowadził Willard Gibbs (1839—1902), daje nam sposób określić różnicę między ciałem czystem, a roztworem, zupełnie niezależnie od syntez czy analiz chemicznych.

Przez zmianę ciśnienia i temperatury możemy sprawić, że z pewnej jednej fazy poczyna się tworzyć druga. Możemy z wody przez obniżenie temperatury utworzyć lód; przez zmniejszenie ciśnienia przeprowadzić ją w parę: w obu tych razach powstają więc nowe fazy. Tylko przy ściśle określonej wartości ciśnienia i temperatury, muszą istnieć obok siebie dwie fazy, jak np. pod ciśnieniem atmosferycznym w punkcie krzepnięcia lub punkcie wrzenia wody.

Przez doprowadzenie lub odjęcie ciepła, jakoteż przez zmianę objętości można dawną fazę, stopniowo zamienić na fazę nową. Możliwe są tu dwa przypadki. Albo przemiana udaje się zupełnie przy stałym ciśnieniu i temperaturze, albo musimy podczas zmiany fazy jedną z tych wielkości ciągle zmieniać. Fazę pierwszego rodzaju nazywamy ciałem czystym, fazę drugiego roztworem. Tak czysta woda całkowicie na lód się zamienić może przy stałym ciśnieniu, w stałej temperaturze, mianowicie w 0° , podczas gdy morska woda tylko przez postępowe obniżanie temperatury wytwarzać lód wciąż będzie. Podobnież punkt wrzenia czystej wody (np. pod atmosferycznym ciśnieniem) jest stały aż do wygotowania się ostatniej kropli, natomiast u morskiej wody punkt ten coraz więcej podnosi się, im więcej wody już wyparowało. Z tem związana jest inna ważna okoliczność. Pozostałość z częściowo wygotowanej wody czystej, ma te same własności, co

i ciało pierwotne, bo według definicyi nie zmieniła np. swego punktu wrzenia. Dlatego też i ta część, co uszła jako para, po skropleniu jest również czystą wodą z pierwotnymi własnościami, bo gdyby się inne jakieś ciało było odłączyło, pozostałość nie mogłaby pozostać niezmieniona. Takie przemiany faz dokonane bez zmiany własności zarówno w pozostałości jak i w nowej fazie, zowiemy przemianami hylotropowymi. Cechą ciał czystych są właśnie przemiany hylotropowe, roztwory za to przemian hylotropowych nie okazują.

Powtóre ogólnie wiadomem jest, że roztwory przez częściową ich zamianę na inne fazy, przez powtórne traktowanie w tenże sposób tamtych faz po ich oddzieleniu, w końcu na dwa lub więcej ciał czystych rozdzielić się dają. Postępowanie takie zależnie od rodzaju faz, zowie się dystalacją frakcyonowaną lub cząstkową krystalizacją i wiadomo, że wszystkie chemiczne czynności, prowadzące do rozdzielania i oczyszczania ciał, na takich właśnie operacyach polegają. Wyobraźmy sobie, że wszystkie znajdujące się w przyrodzie ciała, o ile były mieszaninami mechanicznymi, rozdzieliliśmy najpierw na fazy jednolite, że następnie fazy te, o ile były roztworami, rozłożyliśmy dalej na odpowiednie ciała czyste t. j. »na części składowe«, wówczas ostatecznie jesteśmy wobec samych ciał czystych.

Ciało czyste jednak nie przy wszystkich ciśnieniach i temperaturach takim pozostaje. Tlenek

rtęci np. w zwykłych warunkach ma wszystkie własności ciała czystego; rozgrzany do 400° przemienia się jednak, w gaz, który się zachowuje jak roztwór: przy oziębieniu wydzieli się zeń płynna rtęć i pozostaje tlen jako gaz; a więc z jednolitej fazy gazowej, tworzą się dwie fazy: jedna płynna i druga gazowa, której własności wciąż się zmieniają. Ta przemiana nie jest zatem hylotropową. Tlenek rtęci jest zatem ciałem, które zachowuje się bądź jako ciało czyste, bądź też jako roztwór, zależnie od ciśnienia i temperatury.

Ponieważ każdy roztwór zawsze przynajmniej na dwie części składowe rozdzielić można, przeto takie ciało czyste, które w określonych warunkach w roztwór przechodzi, zowiemy ciałem złożonem. Z otrzymanymi częściami składowymi — z rtęcią i tlenem — znów spróbować można, czy przez odpowiednie zmiany ciśnienia i temperatury nie można z nich otrzymać roztworów. I w tlenie i w rtęci się to nie udaje; zowiemy je zatem pierwiastkami. Tu dochodzimy więc do nowej definicyi pierwiastku: są to ciała, które przy wszystkich zmianach ciśnienia i temperatury ulegają tylko przemianom hylotropowym.

Ale oprócz ciśnienia i temperatury są jeszcze inne czynniki, wywołujące zjawiska chemiczne. Ogólnie biorąc dodanie lub odjęcie energii w jakiegokolwiek formie sprawić może w odpowiednich warunkach przemianę ciała czystego na roztwór czy miesza-

ninę. Musimy zatem określenie nasze rozszerzyć w tym kierunku: pierwiastki są to takie ciała czyste, które pod wszelkimi wpływami energii ulegają tylko hylo-tropowym przemianom.

Oba określenia, jak z powyższego toku rzeczy wynika, wychodzą praktycznie na to samo. Drugie jest jednak ogólniejsze i niezależniejsze od niedomówionych przypuszczeń. Bo na pytanie, czy z jakiegokolwiek ciała powstało inne, już przy pierwszej definicyi odpowiedzieć trzeba, a tymczasem jasnej odpowiedzi wcale dać nie można bez ustalenia różnicy pojęciowej między ciałem czystem a roztworem. W tym wypadku, jak i w każdym innym, które w dziejach wiedzy spotykamy, wychodzi na jaw fakt ogólny, że rzeczy najprostsze dopiero na końcu się odnajduje.

Rozpatrzone powyżej różnice są tylko natury formalnej lub metodycznej i nie wymagają rzeczowych zmian w pojęciu pierwiastka. W ostatnich czasach dokonano jednak odkrycia, które wywoła głęboki przewrót w tym pozornie najpewniejszym i najspokojniejszym punkcie wiedzy. Przewrót ten pochodzi od zadziwiającego ciała, od radu. Jego odkrycie przez małżonków Curie stało się początkiem zupełnie nowego działu wiedzy. Rad jest pierwiastkiem podobnym do baru i tworzy związki zupełnie podobne do barowych. Opiera się wszelkim próbom rozkładu i co do wszystkich zwykłych własności zachowuje się jak inne pierwiastki.

w tablicy chemicznych pierwiastków wyznaczono mu ściśle oznaczone miejsce, które do czasu jego odkrycia pozostawiono niezajęte, z wszelką bowiem pewnością oczekiwano, że odpowiedni pierwiastek wcześniej czy później będzie odkryty.

Ale pod jednym najważniejszym względem rad zachowuje się odmiennie od innych pierwiastków. Jest on pozornie wyjątkiem od prawa zachowania energii, gdyż wytwarza bez ustanku energię różnego rodzaju. Szczególnie zaś wydziela osobliwe promienie, które czernią płyty fotograficzne i czynią powietrze przewodnikiem elektryczności; prócz tego wydziela on ciągle ciepło tak, że temperatura jego jest stale wyższą od temperatury otoczenia. Istnienie tego ciała groziło obaleniem podstawowych praw nauk przyrodzonych i można było marzyć o przyszłości w której np. piec z cegiełek radowych zbudowany, ciągle bez nakładu, ogrzewałby nasze pokoje lub nawet w ruch wprowadzał nasze maszyny. To, że ze względu na rzadkość radu otrzymywana zeń energia kosztowałaby zbyt drogo, nie jest przeszkodą dla nowoczesnego technika, szukałby on tylko nowych źródeł radu.

Zagadka ta znalazła wreszcie rozwiązanie, a raczej początek rozwiązania, przez co jedno fundamentalne prawo w każdym razie ocalić się udało, ale kosztem drugiego, mało co mniej ogólnego. Oczywiście, że prawo energii nie będzie zagrożone, jeśli dowiedziemy, że rad, ciągle wytwarzając i wysyłając energią, sam jakiejś odpowiedniej zmianie

ulega. Ale rad mimo ciągłego wytwarzania energii, nie traci na ciężarze, nie zmienia swych własności, a szczególnie zdolności promieniowania w stopniu dostrzegalnym. Ta droga zdała się zatem zamkniętą.

Tu odkrył William Ramsay, że w zalutowanej rurce szklanej, zawierającej nieco związków radowych, po niejakiś czasie ukazują się ślady innego pierwiastku, mianowicie helu. Hel dobrze był mu już znany, bo sam przed kilkoma laty odkrył go i wyczerpująco zbadał. Ma on na szczęście tę własność, że nawet w bardzo małych ilościach daje charakterystyczne widmo, przez co rozpoznać go łatwo można w ogromnie małych ilościach. Gdy hel z rurki usuwano, zawsze na nowo po jakimś czasie występował tak, że trzeba było koniecznie przyjąć, że rad przemienia się na hel, a więc jeden pierwiastek przechodzi w drugi.

Mamy tu zatem prawdziwą transmutację, taką samą jak te, które alchemicy daremnie starali się przeprowadzić. Prawo o zachowaniu pierwiastków nie jest zatem powszechnie słuszne i należy je ograniczyć. Dla tych, co się systematyzowaniem i klasyfikacją praw przyrody zajmowali, nie jest to zupełną niespodzianką. Prawo zachowania pierwiastków należy do grupy «praw konserwacji», z której już niejeden członek nie okazał się niewzruszonym. Wielkości*), o których prawo to traktuje,

*) Są to współczynniki pojemności rozmaitych rodzajów energii.

w większości zjawisk zwykły się zachowywać bez zmiany, ale wszędzie są po części dowiedzione, po części prawdopodobne wyjątki, ukazujące na jeszcze ogólniejsze prawo przekształcania tych wielkości. To prawo dotąd nie jest znalezione, ani wygłoszone.

W ostatnich czasach Ramsay stwierdził dalsze zadziwiające fakty. Jeśli powstający z radu produkt gazowy t. zw. »emanacyę« przechowamy samą, da ona — jak już wspomniano — hel. Jeśli trzymać ją będziemy w zetknięciu z wodą, wytworzy się inny gazowy pierwiastek — neon, natomiast wobec soli, miedzi lub srebra — powstaje trzeci gaz — argon. Jednocześnie w roztworach ukazują się inne, nowoutworzone pierwiastki. Stoimy tu wobec fundamentalnego przekształcenia naszych dotychczasowych wyobrażeń o pierwiastkach.

Jeszcze inne okoliczności zasługują tu na uwagę. Przemiany chemiczne znamy teraz o wiele dokładniej niż przed dwudziestu laty, w szczególności zbadano prawa, kierujące szybkością tych zjawisk. Szybkość z jaką rad przemian swych dokonuje, ma zupełnie inne cechy, niż szybkość innych reakcyi chemicznych. Podczas gdy szybkość reakcyi jest wogóle bardzo zmienna, dotąd nie znamy żadnego sposobu, by wpłynąć na szybkość przemian radu. Majestatycznie, jak samotne słońce, odbywa tu ten pierwiastek przemiany swoje. Niezależnie od tego jakie zeń utworzymy związki, niezależnie od wszelkich zmian ciśnienia i temperatury, daje on

nam naturalną i absolutną jednostkę czasu tak, że mógłby nam służyć za zegarek, o doskonałym, nie znającym żadnych uszkodzeń mechanizmie.

W każdym razie są to dopiero pierwsze wyniki spostrzeżeń, przy których znajdują się jeszcze niezliczone osobliwości do wyjaśnienia. Ale widoczna z tych faktów, jak gruntowny zwrot w dawnem pojęciu pierwiastka wywołać one muszą.

Pierwszy ten przekrój przez dzieje chemii obejmuje najdawniejsze pojęcie naszej nauki w połączeniu z najnowszymi postępami wiedzy przez co daje nam żywy obraz łączności organicznej, która wszystkie działy chemii w jedną wielką całość wiąże.

Równoważniki i atomy.

Lavoisier wprowadził był dopiero ilościowe traktowanie zjawisk chemicznych; metoda ta miała jednak do przebycia ciężką próbę, z której wyszła zwycięsko. Szło o to, czy skład związków chemicznych jest stały w odniesieniu do pierwiastków, z których związki te są złożone.

Zaiste, na pytanie to można odpowiedzieć i w ten sposób, że skoro związek chemiczny ma określone własności tem samem i określony skład mieć musi. Bo wogóle wszystkie własności są funkcjami składu chemicznego i wraz z nim się zmieniają, nie ma w rzeczy samej dwóch ciał o różnym składzie, któreby nawet w jednej drobnej własności się zgadzały. Zgodność jakiejś jednej własności można ostatecznie osiągnąć, jeśli np. z dwu ciał o prawie jednakowej gęstości, gęstsze ogrzewać będziemy dopóty, aż gęstość jego zrówna się z gęstością lżejszego. Ale wtedy mamy jednakową gęstość w różnych temperaturach. Tak samo możnaby i gęstość wyrównać przez różne ciśnienia. Równości jednak przy równych warunkach zewnętrznych dowolnie

otrzymać nie można, tak dalece każda własność u wszelkich ciał różne ma zawsze wartości. Naodwrot, jeśli znajdziemy dwa ciała o zgodnych własnościach, a więc w chemicznym znaczeniu jednakowe, to i skład ich różnym być nie może. Bo gdyby był różny, to mielibyśmy właśnie tylko co wykluczony fakt, że własności nie zależą od składu, czyli innemi słowy, że skład zmienić się może, a własności mogą pozostać niezmienione.

Że już przed stu laty tak bliskiego wywodu nie wyprowadzono, dowodzi to, jak chemicy mało uświadamiali sobie prawo, że wszystkie ciała mają określone własności. Jeden z najznakomitszych badaczy ówczesnych, człowiek, którego idee na innem polu przodują, Klaudyusz-Ludwik Berthollet (1748—1822) prawu temu wyraźnie zaprzeczał, i właśnie pewną dowolność składu uważał za ogólną własność wszystkich związków chemicznych.

Do tego poglądu doszedł Berthollet po części drogą doświadczalną, po części teoretyczną i nie będzie dlań krzywdą, gdy powiemy, że teoretyczne przyczyny były dlań o wiele ważniejsze. Później będziemy musieli zaznajomić się głębiej z jego poglądami, tu wspominam o nich o tyle, o ile to dla zrozumienia zajmującej nas sprawy jest potrzebne.

Głównym problemem było dla Bertholleta powinowactwo chemiczne, badanie praw wedle których odbywają się reakcyje chemiczne. Fakt »wypierania« jednego ciała przez drugie ze związku był zdawna dobrze znany chemikom; żeby naprzy-

kład otrzymać kwas azotowy, trzeba go z jego związku, z saletry wyprzeć przez silniejszy kwas siarkowy. Ciała wyposażono w siły mniejsze lub większe, i w reakcyach silniejsze otrzymują przewagę, a słabsze ustępować muszą. W ostatniej ćwierci ośmnastego wieku poglądy te usystematyzował Torber Bergmann i wtedy też ogólnie je przyjęto. Ale wręcz niezgodnie z tym poglądem wykazał Berthollet, że ciała bynajmniej nie zachowują się według tego prostego schematu. Jeśli A silniejsze jest od B, to B musiałoby zawsze być wyparte, a z drugiej strony B ani trochę A nie mogłoby ze związków wydzielić. Z dwóch wręcz odwrotnych reakcyi zawsze jedna tylko musiałaby być możliwa, druga byłaby niemożliwa. Berthollet dowiódł jednak, że wiele reakcyi można odwrócić. Wapno z roztworu węglanu potasowego odciąga kwas węglowy i tworzy węglan wapnia obok potażu żrącego, — wapno zatem wobec kwasu węglowego jest silniejsze od potażu. Jeśli jednak zagotujemy węglan wapniowy z bardzo stężonym roztworem potażu żrącym, to na odwrót tworzy się wapno i węglan potasowy; zatem obie odwrotne reakce są możliwe.

Przez te i inne fakty doszedł Berthollet do poglądu, że w chemicznym współzawodnictwie wszystkie biorące udział ciała swe powinowactwo zadowolnić mogą, ale wszystkie tylko częściowo; ustala się więc równowaga, w której każde ciało obecnem być może, tylko w różnych ilościach. Zaznaczam tu zaraz, że w pewnym stopniu do tego samego wy-

niku doszła też wiedza dzisiejsza. Poglądy te Bertholleta później omówimy dokładniej.

Pogląd, że żadne chemiczne zjawisko nie przebiega absolutnie do końca, z konieczności prowadzi do wniosku, że ciał czystych, w ścisłym znaczeniu niema wcale, skoro przy powstawaniu każdego pojedynczego ciała i wszystkie inne możliwe ciała powstawać muszą. Od warunków tworzenia się zależnem będzie, w jakim stosunku inne możliwe ciała obecne w nim będą, i stąd z konieczności wynika, że wszystkie nasze preparaty są mieszaninami o zmiennym składzie.

Powtarzam raz jeszcze, że Berthollet z nowoczesnego punktu widzenia miał zupełną rację, popełnił tylko wielki błąd, bo źle zastosował swą słuszną myśl. Sądził on, że ta nieokreśloność składu chemicznego jest zawsze tak znaczną, że przez analizę dowieść się daje. Do tego nie miał prawa. Winien był raczej zapytać doświadczenia, w jakich granicach obraca się powszechna nieokreśloność składu. Doświadczenie byłoby mu powiedziało, że współczesna mu sztuka preparatywna dawno posiada już środki, aby otrzymywać ciała o składzie na tyle niezmiennym, że analiza chemiczna w ciele tym jakichś przymieszek zgoła już wykryć nie może. Tego jednak Berthollet sobie nie powiedział, musiał mu to powiedzieć inny współczesny chemik, Józef Ludwik Proust (1755—1826).

Ten ostatni w przeciwieństwie do Bertholleta nie chołdował żadnym poglądom teoretycznym, lecz o ile

mógł najlepiej analizował naturalne i sztuczne ciała o określonych własnościach. Wynika z jego analiz, że bez względu na sposób otrzymywania lub miejsca znachodzenia preparaty badane posiadały skład jednakowy. Jeśli miał do czynienia z ciałem o stałych fizycznych własnościach, to i analiza wykrywała w niem jedne i te same pierwiastki, nadto w tym samym stosunku ciężarowym.

Co się tyczy przytoczonych przez Bertholleta przypadków np. tlenków żelaza, które istotnie zawierają rozmaite ilości żelaza, wykazał Proust, że idzie tu o dowolne mieszaniny dwóch ciał, z których każde ma określony skład. Ogólnym wynikiem zatem było, że ciała czyste mają skład stały, zaś preparaty o niestałym składzie za mieszaninę ciał czystych uważać trzeba. Przez to ustalono prawo stosunków stałych. Równocześnie wyraźniej zaznaczyło się pojęcie ciała czystego, czyli ciała w znaczeniu chemicznem. Mieszaniny (do których i roztwory zaliczono) uznano zatem za dowolne i przypadkowe produkty.

Później wyraźniej odróżniono mechaniczne mieszaniny niejednolite od roztworów jednolitych. Czasami roztwory jako związki o zmiennych stosunkach przeciwstawia się związkom o stosunkach stałych, czyli ciałom w właściwym chemicznem znaczeniu. Dopiero najnowszym czasem danem było na chemię roztworów staranniejszą zwrócić uwagę, wykazało się też zaraz, że i na tym obszarze wiedzy bogatych skarbów dobyć można.

Później ponownie inny geniusz analityczny J. S. Stas (1813—1878), powątpiewając o ważności prawa stosunków stałych, przedsięwziął nowe próby, przy pomocy nowszych, bardziej wydoskonalonych metod i znów prawo stosunków stałych zupełnie potwierdził. Posługiwał się do tego badania chlorkiem amonu, jako ciałem stojącym już niejako u kresu związków stałych i określił, według bardzo dokładnej metody miareczkowania, stosunek między ilością salmiaku, a srebrem potrzebnem dla jego zupełnego strącenia. Chociaż różne próby salmiaku otrzymywano najrozmaitszemi sposobami, nie można było zgoła odnaleść różnic analitycznych. Prawo o stałym składzie chemicznym każdego ciała niezależnie od jego pochodzenie potwierdziło się więc z całą bardzo znaczną ścisłością tych znakomitych pomiarów.

Inny znów szereg odkryć, które stworzyły podstawy ilościowe całej chemii, rozpoczął się w czasie, który poprzedza odkrycie tylko co omawiane. Odmienienie od prawa o stosunkach stałych, którego rozwój był stopniowy tak, że źródła jego dokładnie ustanowić nie można, idzie tu o odkrycie ściśle określone co do czasu i osoby. O tyle podzieliło ono losy każdej wybitnej nowej myśli, że nie zaraz po ogłoszeniu zwróciło na siebie uwagę i znalazło uznanie, na jakie zasługiwało. Można nawet powiedzieć, że dopiero w ostatnich czasach jasno zrozumiano całą doniosłość tego nowego sposobu myślenia. Ale obecnie nie ulega już wątpliwości, że idzie tu o dzieło genialnego samorodnego umysłu, niezwykle niez-

leżnego od poprzedzających go poglądów i wiadomości.

Mowa o odkryciu prawa równoważników chemicznych przez Jeremiasza Benjamina Richtera (1762—1807). Młodo zmarły ten badacz, z zawodu chemik technik, nie zajmował nigdy katedry naukowej, lecz był jednym z tych szczęśliwych ludzi, którzy przeznaczenie swoje odrazu jasno rozumieją. Od samego początku za cel swego życia postawił zastosowanie matematyki do chemii i w pracy tej wytrwał mimo wszelkie rozczarowania i przeszkody. I faktycznie udało mu się odkryć kamień węgielny fundamentów naszej wiedzy. Jego sposób myślenia był przy tem tak samodzielny i niezwykły, że do dzisiejszego dnia, ani tak rozumiany, ani tak ceniony nie jest, jak na to zasługuje. Richter wychodził z faktu tak dobrze znanego, że już wówczas fakt ten wydawał się każdemu »sam przez się zrozumiały«, a zatem dalszego rozmyślenia pozornie nie wymagał. Ale »samo przez się zrozumiałemi« są właśnie zwykle te rzeczy, nad którymi nie myślano, i kto się nad nimi zastanowić umie, może osobliwe poczynić odkrycia. Richtera więc zastanowił fakt, że jeśli zmieszamy dwa obojętne roztwory solne, roztwór powstający także pozostaje obojętny.

Co może być bardziej samo przez się zrozumiałego nad to? Nie trudno nawet będzie znaleźć filozofa, który dowiedzie, że to, iż kwas i zasada równie daleko i symetrycznie leżą od neutralnego

punktu, dostatecznym jest powodem, by roztwory solne, z neutralnych płynów powstałe, także obojętne były. Zobaczmy co z tego faktu Richter zrobić potrafił! Użyjemy tu poglądu Richtera, który wedle pojęć swego czasu uważał sole za ciała złożone z kwasu i zasady. Zadajmy np. roztwór azotanu barowego roztworem siarczanu potasu, i to dopóty, póki tworzy się osad siarkanu borowego. W roztworze pozostaje wtedy azotan potasu i roztwór jest obojętny. A więc ilość kwasu azotowego powstała z przemiany azotanu baru, dokładnie tyle wynosi, ile trzebaby dla zobojętnienia potasu pozostałego z siarczanu potasu. Gdyby stosunek ten nie był ściśle zachowany, roztwór musiałby reakcją na lakmus wykazać obecność nadmiaru wolnego potażu lub wolnego kwasu azotowego. Jeśli więc dwie sole obojętne wzajemnie wymieniają swoje kwasy i zasady, to te ostatnie zawsze w takim są stosunku, że nowo powstające sole tworzą się bez nadmiaru lub braku jakiejś części składowej.

Można by tu zarzucić, że dowiedzione jest to tylko dla takich soli, które, rozkładając się, tworzą osad stały. Ale nawet gdy wszystkie sole są rozpuszczalne można dowieść tegoż samego, tylko nieco trudniej. Zmieszajmy np. siarczan potasu z azotanem sodu. Roztwór będzie obojętny. Mogłoby to jednak pochodzić stąd, że sole wcale nie reagowały i wtedy niczegośmy oczywiście nie dowiedli. Weźmy więc sole odwrotne: azotan potasu i siarczan sodu. Wszystkie pomiary takiego roztworu do-

wodzą, że posiada ściśle te same własności co pierwsza mieszanina, że zatem zawiera te same co tamta sole i w tym samym stosunku. Jeśli zatem w pierwszym razie zgola nie było reakcyi, w drugim reakcyja nastąpiła aż do końca; jeśli w pierwszym razie przemiana była tylko częściową, to częściową też pozostała w drugim przypadku, tylko w odmiennym kierunku. Przynajmniej w jednym z dwóch roztworów, a prawdopodobnie w obydwóch, zaszła zatem przemiana. Skoro jednak oba pozostają neutralnemi, wynika z tego znowu, że uwolnione w tym wypadku kwasy i zasady, ściśle w takim stosunku się wywiązały, iż wzajem się dokładnie zobojętniły.

Już sama drobiazgowość, z jaką wywody te przedstawiać muszę, dowodzi, że nie znalazły one stałego i zwykłego uznania w umyśle dzisiejszych chemików. Istotnie te i podobne poglądy dziś jeszcze ogólnie są zwykle zastąpione poglądami atomistycznymi, którymi wkrótce zająć się będziemy musieli.

Jeśli za przykładem Richtera uogólnimy te rozumowania, to dojdziemy do następujących wniosków. Oznaczamy szereg kwasów przez A' , A'' , A''' i t. d., szereg zasad przez B' , B'' , B''' i przez połączenie tych kwasów z odpowiedniami ilościami zasad, możemy utworzyć tyle soli, ile wliczyć można między niemi kombinacyj podwójnych. Weźmy pewną ilość soli $A'B'$ za jednostkę. Istnieje wówczas pewna (inna) ilość soli $A''B''$, w której ilość

kwasu A'' wystarczy również by nasycić zasadę B' z pierwszej soli $A'B'$. Według prawa zachowania obojętności mieszanin solnych ilość zasady B'' zobojętni wówczas dokładnie ilość kwasu A' z pierwszej soli. Te cztery ilości A' , A'' , B' , B'' są sobie równoważne (*aequivalent*): obie ilości zasady zobojętniają tę samą ilość pierwszego i tak samo drugiego kwasu. Podobnież obie ilości kwasów A' , A'' zachowuje się względem obu zasad. Można oczywiście również ilość kwasu A' nazwać równoważną zasadowi B' i B'' , gdyż A' , a podobnie i A'' , wystarcza właśnie na to, by dokładnie zobojętnić zasady B' i B'' . Te cztery ilości A' , A'' , B' i B'' podają nam zatem takie ilości tych ciał, które we wszystkich ich związkach wzajem się mogą zobojętniać czy zastępować — są to tych ciał równoważniki.

To samo rozumowanie stosuje się oczywiście do trzeciej soli $A'''B'''$ i otrzymujemy wówczas równoważniki A''' i B''' tego nowego kwasu i zasady. W ten sposób możemy iść dalej i otrzymujemy wreszcie ogólny wniosek: wzięwszy pewną ilość jakiegokolwiek soli za jednostkę, można oznaczyć dla innych kwasów i zasad ilości wskazujące w jakim właśnie stosunku te ciała będą się zobojętniać. Te same liczby będą wyznaczały wówczas stosunek wzajemny kwasów i zasady we wszelkich możliwych solach. Nazywamy te liczby równoważnikami, a wówczas możemy powiedzieć: kwasy i zasady tworzą sole obojętne tylko

w stosunkach wyrażonych przez ich równoważniki.

Muszę tu odrazu dodać, że Richter sam nie doszedł do tego ogólnego ujęcia swego prawa: wyraził je inaczej w bardziej skomplikowany sposób następujący. Oznaczamy ilości zasad zobojętniające jednostkę ciężaru kwasu A' , oznaczamy następnie podobne ilości zobojętniające jednostkę kwasu A'' , A''' i t. d. Wówczas ilości zasad w każdym szeregu są sobie proporcjonalne: t. zn., że szereg drugi, trzeci i t. d. otrzymujemy z pierwszego szeregu przez wymnożenie przez pewne stałe współczynniki. Każdy z tych współczynników może być oznaczony przez jedną już analizę soli.

Widzimy tu znowu ten częsty i dziwny fakt, że odkrywca nowej i wielkiej prawdy, uczyni wprawdzie najważniejszy krok dla jej wyjaśnienia, ale poskąpi ostatniego dotknięcia ręki, który mógłby dziełu jego nadać cały blask prostoty i doskonałości. Tę przyjacielską usługę wyświadczył Richterowi C. G. Fischer, profesor fizyki w Berlinie, zgoła nie wsławiony innemi pracami. Tłumacząc sławne dzieło Bertholleta, Fischer w uwagach napomknął o odkryciu Richtera, przyczem dodał, że wiele jego tablic proporcjonalnych z łatwością w jedną jedyną ująć by można, jeśli w różnych tych tablicach użyte ilości podstawowe tak wybrać, by współczynniki wszędzie były te same. Jest to właśnie to, co wyłożyliśmy powyżej: zamiast sprowadzać ilości zasad w każdej tablicy do innej je-

dnostki, mianowicie do jednostki ciężaru coraz to innego kwasu, sprowadza się je do jednego tylko kwasu, poczem pozostaje tylko dla innych kwasów wprowadzić również ilości równoważne, by otrzymać tablicę jednolitą.

Wielkie odkrycie Richtera początkowo nie przyniosło owoców. Berthollet wprowadził pomieścić w sławnym swem dziele: *»Essai de statique chimique«* uwagę Fischera i wielkie znaczenie jej ukazał, żadnych jednak konsekwencji stąd nie wyciągnął, prawdopodobnie dlatego, że z własnymi jego teoretycznymi poglądami były sprzeczne. Dopiero wiele lat później, na początku dziewiętnastego wieku, inny wybitny badacz powrócił do nich i uznał niezwykłą doniosłość spostrzeżeń Richtera. Mężem tym był J. J. Berzelius (1779—1848).

Berzelius już od lat poświęcał się analizie chemicznej i określił był skład całego szeregu ważnych soli. Na zasadzie spostrzeżeń Richtera widział teraz jasno, że skład różnych soli nie jest niezależny jeden od drugiego lecz, że z góry da się obrachować, jeśli tylko równoważniki kwasów i zasad znane są z analizy jakiejkolwiek soli. Mógł zatem jedną analizę przez drugą kontrolować i zabrał się też zaraz do rachunków. W większości przypadków stwierdził, zupełną zgodność z prawem Richtera, w innych wyszły na jaw małe uchylenia, ale dokładniejsze badanie wykazało, że popełnił błędy

w analizie. Ostatecznym wynikiem było najzupełniejsze potwierdzenie prawa Richtera.

Niestety i teraz jeszcze nie sądzono było Richterowi doczekać się sprawiedliwości. Berzelius, gdy zajmował się pracami Richtera, miał jednocześnie na biurku dzieła innego chemika C. F. Wenzela. Ponieważ tak jemu jak i jego współczesnym oba nazwiska były zarówno obce, pomieszał je zatem i Wenzel prawie przez pół wieku korzystał z niezасłużonej sławy, że jest odkrywcą prawa równoważników. Dopiero w czwartym dziesiątku zeszłego stulecia G. H. Hess omyłkę tę sprostował. Całego jednak uznania na jakie Richter zasłużył swem odkryciem — tak bardzo samodzielnem i owocnem — dziś jeszcze w świadomości chemików nie pozyskał, to też pocytuję sobie za miły obowiązek wskazać na wielkie czyny naukowe tego męża, którego sława tem żywiej błyszczeć będzie, im dalej latami oddalać się odeń będziemy.

Powód, dla którego dzieło Richtera na drugim planie pozostało, leży w jednoczesnem rozwoju hipotezy atomistycznej. Twórcą jej jest J. Dalton (1766—1844). Już w starożytności twierdzono i potem często pogląd ten wznawiano, że wszystkie ciała składają się z małych, nawet dla najsilniejszego mikroskopu niewidzialnych cząstek — atomów. Dalton jednak pierwszy z tego przypuszczenia wyprowadził ściśle wnioski, które z doświadczeniem porównać zdołał. Dalton mianowicie zadał sobie pytanie, czy wszystkie atomy ciał

np. siarki, zupełnie równe być muszą, czy też mogą zachodzić małe różnice, takie np. jak mamy między ziarnkami piasku. Na zasadzie doświadczalnego faktu, że wszystkie okazy siarki, niezależnie od sposobów wytworzenia i poprzednich losów są zawsze ściśle jednakowe, wywnioskował, że i atomy każdego ciała wszystkie zupełnie jednakie być muszą. Inaczej musiałoby być możliwym przez dystylację lub też środki podobne otrzymać rodzaje siarki o nieco odmiennych własnościach, gdyż jeden okaz mógłby zawierać większe, inny — mniejsze atomy, tak jak piasek rozdzielić można na piasek grubo i drobno ziarnisty.

Przyjmując powtórę, że prostymi są tylko atomy pierwiastków, zaś atomy związków składają się z tych atomów pierwiastków, z których wytworzone być mogą, dochodzi się do wniosku, że wszystkie związki chemiczne tylko według określonych równoważników powstają, — równoważników, których stosunek ciężarowy określają składające atomy. Bo skoro atomy każdego pierwiastka są między sobą najzupełniej równe, to mają też zupełnie określony, jednakowy ciężar i tylko według ciężarów tych, t. zw. ciężarów atomowych, wogóle możliwe są związki chemiczne. Wprawdzie ze względu na małość atomów nie można określić ciężaru pojedynczego atomu. Analiza nie wykazuje też bezpośrednio ciężaru pojedynczych atomów z jakich składa się związek, lecz tylko stosunek ciężarowy wszystkich atomów jednego pierwiastku, do

wszystkich atomów drugiego. Jeśli np. w związku na każdy atom jednego pierwiastku przypada jeden atom drugiego, to uważany stosunek równy jest ciężarowemu stosunkowi pojedynczych atomów. Tak więc można łatwo określić, nie absolutny wprowadzie, ale względny ciężar atomów.

Z rozumowaniami temi, mimo ich hypotetycznego charakteru, dzisiejszy chemik znacznie więcej jest obyty, niż z pomysłami Richtera. Istotnie, prowadzą też one dalej, bo podczas gdy idea Richtera naprzód rozciągała się tylko na sole obojętne — później rozciągnął on ją też na wzajemne wypieranie metali ze związków — to rozumowania Daltona odrazu dały schemat dla wszystkich związków chemicznych. Skład wszystkich związków chemicznych musi być taki, by ilości pierwiastków w nich zawarte ściśle wyrazić się dały określonymi liczbami właściwymi każdemu pierwiastkowi, mianowicie względnymi ciężarami atomowymi tychże pierwiastków. Jak widzimy, jest to idea Richtera, rozszerzona na wszystkie możliwe związki chemiczne.

Dalton niewiele zajmował się kwestyą, czy daleko idące wnioski, jakie z hipotezy jego wyciągnąć się dają, istotnie zgodne są z doświadczeniem. Z ogólnych powodów zbyt przeświadczonej był o słuszności swej hipotezy, by sprawdzenie jej za potrzebne lub ważne miał poczytywać. Jeden tylko poszczególny fakt sprawdził doświadczeniem. Jeśli mianowicie dwa pierwiastki, jak węgiel i wodór,

w kilku stosunkach połączyć się mogą, to ilości jednego, odniesione do pewnej stałej ilości drugiego, stać muszą w prostym, racjonalnym stosunku, jako to np.: 1:2, 1:3, 2:3 i t. d. Bo skoro zawsze całkowita liczba atomów jednego pierwiastku, tylko z całkowitą liczbą drugiego połączyć się może, to stosunki ciężarowe tych pierwiastków muszą być liczbami całkowitemi. Wtedy znano tylko dwa związki węgla z wodorem, gaz błotny i etylen. Dalton zanalizował oba gazy i przekonał się, że etylen na tę samą ilość wodoru zawiera dwa razy więcej węgla, niż gaz błotny.

To »prawo stosunków wielokrotnych« jak je później nazwano, już wtedy nie opierało się wyłącznie na badaniach Daltona, atomową hipotezą kierowanych. Istnienie jego stwierdzono w wielu wypadkach i czystem doświadczeniem. I tu znowu sole dały do tego powód.

Ze względu na prawo Richtera stwierdzone dla soli obojętnych, można było mianowicie zapytać, jak się rzecz ma z solami i kwasami zasadowymi. Dla tych związków William Hyde Wollaston (1766—1828) — fizyk i chemik angielski, znalazł następujące proste prawo. Ilość kwasu związana w kwaśnych solach z pewną ilością zasady, wynosi dwa, trzy, cztery lub więcej razy tyle, ile na tę samą ilość zasady znajduje się kwasu w solach neutralnych. Jestto oczywiście to

samo prawo stosunków wielokrotnych, zastosowane do soli.

Warto poznać niektóre z prostych, poglądowych poświadczeń, które Wollaston odkrycie swe popierał. Odważa się dwie jednakie ilości dwuwęglanu sodu i jedną z nich przez ogrzanie przemienia się na sól obojętną. Każdą próbkę owija się w kawałek papieru i wpuszcza się nad rtęć do rurki eudiometrycznej; nad rtęcią w rurce umieszcza się nadto nieco stężonego kwasu solnego. Kwas węglowy wytworzony w rurce z nieogrzewanej próbki wynosi dokładnie dwa razy tyle, co w ogrzewanej. Albo weźmy dwie jednakie ilości soli szczawikowej (kwaśny szczawian potasowy) i przez ogrzanie zamienimy jedną z nich na węglan potasowy. Jeśli obie te próby rozpuścimy w wodzie, to próba nieogrzewana zawiera dokładnie tyle zbywającego kwasu, ile go potrzeba, by z tym węglanem potasowym utworzyć szczawian obojętny. Jeśli weźmiemy sól dwukrotnie kwaśną, to dla neutralizacyi wystarcza jedna trzecia soli nierozłożonej. — Ogłaszając te doświadczenia nadmienił Wollaston, że i inne fakty podobne są mu znane, ale dalszego badania tego przedmiotu zaniechał, gdyż przedmiot ten jest już ujęty obszerniej przez teorię Daltona.

Ostatecznie znów Berzelius zabrał się do dokładnego zbadania, o ile hipoteza Daltona do ciężarowych stosunków związków chemicznych stosować się daje. Wynik był jak najpomysłniejszy, a wszelkie analizy dały wyrazić się przez określone, pierwiast-

kom właściwe »ciężary atomowe«, a Berzelius z początku bardzo krytycznie usposobiony dla daleko idącej hipotezy Daltona, stał się później jej najżarliwszym zwolennikiem i szerzycielem.

Dzięki tak wybitnemu wpływowi, atomistyczne pojmowanie związków chemicznych rozpowszechniło się szybko. Wynaleziony przez Berzeliusa prosty sposób wyrażania składu chemicznemi formułami, w których atomy pierwiastków się oznacza pierwszemi literami ich łacińskiej nazwy, z dodaniem liczb, podających liczbę znajdujących się w związku atomów, było dalszym krokiem dla przyjęcia pojmowania atomistycznego. Cały dalszy rozwój chemii odbywał się odtąd w duchu tej hipotezy i z jej poglądami jest dziś każdy chemik tak obyty, że przeważnie trudno mu przychodzi, fakty doświadczalne, tą hipotezą wyrażone, oddzielić od obrazowych jej dopełnień od założenia o najmniejszych, nie dających się już dzielić ciałkach. Przyznać też należy, że hipoteza atomistyczna do postępów wiedzy stopniowo doskonale stosować się dała, tak że oprócz prawa równoważników i wiele innych praw doświadczalnych skutecznie się w niej uzmysłowiło.

Z drugiej strony trzeba wziąć pod uwagę, że niema prawie chemika, któryby w duchu tej hipotezy nie myślał i nie eksperymentował, istnieje więc skłonność nie tylko wszelkie trudności i sprzeczności w tym razie pozostawić bez rozjaśnienia,

ale też nawet, o ile się da, na dalszy plan je usuwać.

Czy możliwem jest, podobnie jak uczynił to Richter dla soli, ogólne prawo równoważników oprzeć na jakichkolwiek ogólniejszych doświadczalnych faktach? Na to pytanie możemy odpowiedzieć twierdząco. Przedewszystkiem zauważyć należy, że tok myśli Richtera doprowadził do ilościowego wniosku (istnienie równoważników) z faktu jakościowego (z zachowania obojętnego odczynu rozтворów solnych). Przez to jednak dowiedziona jest tylko konieczność istnienia równoważników, natomiast nie jest tem samem podana droga, jak je oznaczyć należy. Dopiero analiza chemiczna zwykłymi środkami swemi musi to rozwiązać

Rozwijając dalej myśli poruszone w ostatniem dziesięcioleciu przez F. Walda, istotnie udaje się odszukać także zupełnie ogólne fakty jakościowe, z których prawo ciężarów atomowych wynika z taką samą koniecznością, jak prawo równoważników z zachowania się odczynu obojętnego.

Na fakt ten zwrócił już był uwagę Berzelius, tłómaczył go jednak tylko w duchu hipotezy atomistycznej. Fakt ten polega na tem, że gdy ciała złożone wstępują do związku wyższego rzędu, czynią to zawsze jako całość, tak samo jak pierwiastki. By przykładem rzecz tę uwidocznąć, przyjrzyjmy się jednemu z pierwszych, przez Berzeliusa badanych przypadków. Wziął on siarczek ołowiu i utleniał go kwasem azotowym na siarczan ołowiu.

W płynie stojącym nad nierozpuszczalnym osadem siarczku ołowiu Berzelius poszukiwał następnie nadmiaru bądź to ołowiu, bądź też siarki, nadmiaru azotanu ołowiu lub kwasu siarkowego. Nadmiaru takiego nie było, a więc ołów i siarka ściśle w tym samym stosunku tworzą z tlenem siarczan, w jakim tworzą siarczek.

Berzelius dowiódł tego w wielu innych przypadkach, które tak dobierał, aby najczulsze ze znanych podówczas reakcyi użyć się do tego dały. Otrzymywał przytem zawsze te same wyniki, mianowicie, że pierwiastki ściśle w takim samym stosunku łączą się dla wytworzenia związków prostych jak i dla związków wyższego rzędu. Fundamentalne to prawo nazwiemy prawem reakcyi integralnych.

W pięćdziesiąt lat później to samo pytanie opracował doświadczalnie J. S. Stas, odczuwał on bowiem pytania tego ważność dla prawa równoważników. Z doświadczeń samych jednak nie wyprowadził wniosków, o których tu zaraz mówić będziemy. Do doświadczeń używał chloranu, bromanu i jodanu srebra, odmiennie bowiem od Berzeliusa przechodził z zawilszego związku do prostszego, mianowicie do odpowiednich soli chlorowodorowych. I w przypadku gdzie metody analityczne są znacznie delikatniejsze i czulsze, doszedł on do tych samych wyników: przy przemianie jednego związku na drugi nie obserwujemy zgoła nadmiaru żadnego z obu pierwiastków czyli, że te ostatnie w potrójnym zwią-

zku AgClO_3 , stoją dokładnie w tym samym stosunku co i w związku podwójnym AgCl , AgBr i AgJ .

Te skutki analiz specjalnych powtarzają stale wyniki doświadczeń codziennych. Wiele rachunków analitycznych opiera się na tej samej zasadzie i powszechna zgodność rachunków z doświadczeniem świadczy, że nie wprowadza się przez to żadnego błędu, któryby przewyższał błędy doświadczalne. Drogą indukcyi niezupełnej — takiej indukcyi właśnie zawdzięczamy zresztą wszystkie nasze prawa naukowe, niepodobna bowiem nigdy zebrać wszystkie doświadczenia nad jakimś pytaniem — uogólniamy te spostrzeżenia i zakładamy, że w każdym przypadku ciała złożone wstępują w reakcye chemiczne jako całość. Przyjawszy to, łatwo już wyprowadzić prawo równoważnikowe, jako konieczny wynik tego postulatu.

Weźmy trzy ciała początkowe, trzy pierwiastki A, B, C, i dla uproszczenia przypuśćmy, że mogą się z sobą łączyć tylko w jednym stosunku na związki podwójne, względnie potrójne. Możemy wtedy, z jednostki ciężaru A wychodząc, określić, ile B łączy się z nim na związek AB. Tę ilość B zowieśmy równoważnikiem B względem A, tak samo sumę jednostki ciężarowej A i równoważnika B, zawartą w związku AB, zowieśmy równoważnikiem AB względem A. Teraz łączymy C z równoważnikiem AB na potrójny związek ABC, potrzebna ilość C niechaj się zowie równoważnikiem względem AB.

Postępując podobnie dalej, połączywszy naprzód C z A ustanówmy jego równoważnik względem A, potem, połączywszy AC z B na potrójny związek ACB, otrzymamy dalej równoważnik B względem AC.

Chcemy dowieść, że równoważnik C względem A jest równy równoważnikowi C względem AB, i że tak samo równoważniki B względem A i AC są sobie równe.

Dowód opiera się na tem, że związek ABC musi być identyczny ze związkiem ACB. Istota ciała prostego czy złożonego nie zależy bowiem od sposobu jego powstania, lecz od jego pierwiastków *). Jeśli zatem naprzód A z B połączymy, a potem AB z C, to AB jako całość łączy z C na związek ABC, a zatem w ABC jest taki sam stosunek między A i B jak w AB. Tak samo w AC jest jednaki stosunek między jego składnikami, jak w ACB, albo w identycznym z nim ABC. Jeśli zatem określimy w potrójnym związku ABC lub ACB, ilości B i C, które wraz z jednostką A stąd otrzymać można, to liczby te oznaczają nie tylko stosunki pierwiastków w potrójnym związku, ale i w trzech możliwych podwójnych związkach AB, AC i BC. Bo każdy z tych podwójnych związków z trzecim pierwiastkiem jako całość do potrójnego związku ABC wstępuje, żaden z nich nie może zatem zawierać pier-

*) Allotropia i izomeria przypuszczeniu temu pozornie przeczą. W następnych odczytach omówimy je i zarzut stąd pochodzący usuniemy.

wiastków w innym stosunku jak ten, w jakim znajdują się one w związku potrójnym.

Jak widoczna, rozumowanie to jest bardzo podobne do rozumowań Richtera, które go do prawa równoważników kwasów i zasad przywiodły. Podobnie jak tamte, opierają się one na jakościowym fakcie, a prowadzą do poznania praw ilościowych, mimo, że również nie dają same poszukiwanych stosunków charakterystycznych. Tu, jak i tam potrzebne są analizy ilościowe, ale tu jak i tam wystarczy jedna analiza, by właściwą liczbę dla wszystkich związków ciała uważanego ustanowić.

Oba te poglądy zawierają wspólny punkt zasadniczy, na który specjalnie wskazać musimy. Rozumowania Richtera opierają się na przypuszczeniu, że roztwór pomieszany z równoważnych ilości soli AB i $A'B'$ jest zupełnie identyczny z roztworem zmieszanym z odpowiednich ilości soli AB' i $A'B$, że zatem sposób powstania roztworu nie wpływa na jego własność. Zupełnie to samo przypuszczenie co do związków potrójnych uczyniliśmy dla wyprowadzenia prawa równoważników. Oba postulaty zawierają ogólniejsze założenie, że stany rozpatrywane są stanami równowagi chemicznej, innemi słowy, że układy nie zmieniają się już, jakkolwiek długobyśmy je obserwowali. Skoro pokazuje się, że do jednakich układów różnemi sposobami dojść można, to te możliwe różne sposoby muszą być pewnym określonym stosunkom podle-

głe, gdyż inaczej identyczność układów (*»Gebilde«*) niezależnie od sposobu ich wytworzenia nie byłaby możliwą. Ogólnym wyrazem tych właśnie stosunków jest istnienie równoważników. Zjawisko zasadnicze u Richtera — zachowanie odczynu obojętnego — tyczy się naturalnie tylko soli, dlatego wywód jego tylko do nich się ograniczał. Zjawisko zasadnicze, na którym się nasze nowsze poglądy opierają, mianowicie, że i ciała złożone wступują do reakcyi chemicznych jako całość, odnosi się do wszelkich zjawisk chemicznych. Wyciągnięte stąd wnioski są zatem ogólne.

Ten sposób rozumowania, polegający na tem, iż najprzód się stwierdza, że pewien wynik nie zależy od określonych warunków (metod, dróg i t. p.), a następnie te warunki dowolnie się dobiera, ma wielkie znaczenie w naukach przyrodniczych. Skoro stwierdzono, np., że suma energii w zamkniętym układzie nie może być zmieniona, sumę tę dla dwóch określonych stanów tego układu zakładamy równą i w ten sposób dochodzimy do równania pomiędzy stałemi, charakteryzującemi te stany: na tem polega znaczenie i zastosowanie prawa zachowania energii. Również energia swobodna i niektóre inne funkcye zachowuje się tak samo i przez ich zastosowanie w rozmaity, ale w zasadzie podobny sposób, dochodzimy do wszystkich tych wniosków, wyprowadzanych z drugiej zasady termodynamiki. Takie funkcye, które się nie zmieniają przez odpowiednie zmiany ich zmiennych,

nazywamy niezmiennikami i nasze rozumowania poprzednie wyjaśniają fundamentalną doniosłość takich niezmienników dla badania zjawisk przyrody.

Rozumowania powyższe musimy rozszerzyć jeszcze na jeden punkt, o którym wzmiankowaliśmy, jako o punkcie wyjścia w rozumowaniach Daltona; mamy na myśli prawo stosunków wielokrotnych. Orzeka ono, że gdy dwa pierwiastki łączą się na kilka związków, ilości jednego pierwiastka, połączone z pewną określoną dozą drugiego pierwiastka, stają do siebie w prostym stosunku wielokrotnym. Jest przytem oczywiście obojętnem, którego pierwiastka ilość za stałą, a którego za zmienną uważać będziemy.

W przykładzie Daltona można dowolnie zawartość węgla w gazie błotnym lub też w etylenie wziąć za jednostkę porównawczą; wtedy zawartość wodoru w obu tych ciałach jest w stosunku 2:1. Albo można zawartość wodoru wziąć za jednostką, wtedy ilości węgla stoją w stosunku 1:2. Czy można więc i to prawo z tamtych ogólnych spostrzeżeń wyprowadzić?

Odpowiedź wypadnie twierdząco i opiera się mianowicie na tem, co już wykazały poprzednie rozważania, że równoważnik ciała złożonego koniecznie równym być musi sumie równoważników jego pierwiastków (str. 56). Jeśli zatem ciało złożone AB łączy się z pierwiastkiem B, to wstępuje ono jako całość do tego nowego związku i jeden jego ró-

wnoważnik połączy się z jednym równoważnikiem B. Z tego wynika, że w powstającym ciele w porównaniu ze związkiem AB, pierwiastek B w podwójnej ilości znajdować się musi; bo w równoważniku AB jeden równoważnik B już był zawarty, a ta właśnie ilość w związku z jeszcze jednym równoważnikiem B dalej się łączy.

Ponieważ to samo rozumowanie tyczy się związku AB_2 , a więc może się on tylko znów z jednym równoważnikiem B połączyć na AB_3 . Że podobne wywody na dowolnie złożone związki rozszerzyć można, wynika samo z siebie, nie wymaga to zatem zgola dalszego wyjaśnienia.

Dziejami oznaczania poszczególnych ciężarów atomowych zajmować się tu nie będziemy, ani też losami wcześniej już wyłonionej idei, że wszystkie pierwiastki ze swej strony mają być związkami jakiegoś prapierwiastku. Ta idea dotąd konkretnych wyników nie dała. Inaczej się rzecz jednak ma z inną myślą, której pierwsze ślady również znów u Richtera spotykamy.

Richter mianowicie zadał sobie pytanie, czy między wartościami równoważników różnych kwasów i zasad nie zachodzą jakie stosunki, i doszedł do poglądu, że w każdym razie stosunki takie muszą istnieć; mianowicie przypuszczał, że te równoważniki układają się w szeregi matematyczne. I tę myśl powziął nawet, że gdyby w takim szeregu matematycznym równoważników okazały się luki, pochodzą one stąd, iż odpowiednie ciała jeszcze

nie zostały odkryte. Na tej zasadzie obliczał z góry równoważniki nieznanych kwasów i zasad. Na współczesnych mu chemików rozumowania te nie podziaływały korzystnie, lecz raczej odpychająco. Nie-szczęście chciało, że w tym czasie Trommsdorff ogłosił o odkryciu nowego zasadowego ciała, które jako że nie miało smaku, nazwano »ziemią agustową«. Z analiz Trommsdorffa wysnuł Richter, że ta nowa zasada wypada właśnie na jedną z istniejących luk, to też nowe odkrycie za szczególnie dla siebie szczęśliwe zdarzenie poczytywał. Niestety wkrótce okazało się, że owa »ziemia agustowa« była tylko fosforanem wapniowem, i to co miało poprzeć Richtera poglądy stało się przeciwko nim poważnym zarzutem. Gdy potem szczegółowiej oznaczono równoważniki pierwiastków lub ciężary atomowe, zaraz też wyłoniły się spostrzeżenia nad wzajemnym stosunkiem tych liczb.

Już w drugim dziesiątku zeszłego stulecia Döbereiner wykazał, że pierwiastki analogiczne często występują w tryjadach, i że ciężar atomowy pierwiastku środkowego jest średnią arytmetyczną ciężarów atomowych dwu pozostałych. Późniejsi badacze poglądy te rozszerzyli, zwłaszcza Pettenkofer podjął na nowo ideę szeregów matematycznych Richtera, ale stanowczej prawidłowości w nich nie znaleziono. Okazała się ona dopiero wtedy, gdy wszystkie pierwiastki bez żadnych innych względów tylko według wartości liczbowych

ich ciężarów atomowych ustawiono w szereg i stąd powstające stosunki badać poczęto.

Francuz Chancourtois i anglik Newlands pierwsi wystąpili z tem publicznie. W roku 1864, na zjeździe przyrodników angielskich, Newlands przedstawił swój referat. Jeśli wszystkie pierwiastki ustawimy w szereg, podług wzrastających ciężarów atomowych, to tak powstający szereg ma tę własność, że dla każdego pierwiastka odnajduje się najbliższy mu pokrewny następujący, jako siódmy w tym szeregu. Newlands nazwał to prawem oktawy. Pogląd ten wówczas się wydał tak dziwnym, że prezydujący zapytał odkrywcy, czy podobnych prawidłowości nie otrzymałby, gdyby pierwiastki uszykował alfabetycznie według ich nazw. To też Newlands nie zdołał zainteresować chemików swemi spostrzeżeniami i dopiero znacznie później, gdy inni bardziej znani chemicy, niezależnie od siebie poglądy te opracowali, okazała się cała ich owocność.

Chemikami tymi byli Lothar Meyer (1830—1895) i D. Mendelejew (1834—1907), którzy w 1869 r., niezależnie jeden od drugiego, wyniki swe ogłosili. Odkryli obaj, że ów szereg pierwiastków, ustawionych według wielkości ciężarów atomowych, rozpada się na części i to w ten sposób, iż w każdej jego części pierwiastki analogiczne przypadają na analogiczne miejsca. Przytem kilkakrotnie potrzeba było przestawić dotąd przyjęty porządek pierwiastków; zamiast dotąd przyję-

tych wprowadzać musiano za ciężary atomowe inne wielokrotności równoważników.

Pod tym względem głównie wykazał dużo śmiałości Mendelejew i miał szczęśliwą rękę. Na zasadzie istniejących analogii przepowiedział z góry własności niektórych nieodkrytych jeszcze pierwiastków i o ich istnieniu, zupełnie jak Richter, wnioskował z luk istniejących w tabeli i dożył tryumfu, że przepowiednie jego w wielu przypadkach świetnie się sprawdziły. Skutkiem tego ideę tę z większym jeszcze zapałem podjęto i rozwijano. Okazało się też istotnie, że prawie wszystkie własności i stosunki nie tylko pierwiastków samych, ale i ich związków, dają się wyrazić jako periodyczna funkcya ich ciężarów atomowych.

Ale jednak równocześnie okazało się, że nie mamy tu do czynienia ze ścisłym prawem, lecz raczej z przybliżoną regułą, która ze względu na pewną jej nieokreśloność najprędzej z klasyfikacyami przyrodniczymi porównać się daje. Poszczególne pierwiastki bynajmniej nie układają się ściśle jednolicie, według jakiegoś prostego prawidła, stosownie do swych ciężarów atomowych. Różnice między ciężarami atomowymi nie są stałe lub nawet prawidłowe, lecz wydają się raczej zupełnie nieprawidłowo porozrzucane. Okazało się nawet, że w poszczególnych przypadkach (tellur-jod, argon-potas) należy dla zachowania niewątpliwej analogii pierwiastek z większym ciężarem atomowym umieścić

przed pierwiastkiem z mniejszym tak, że tu sama nawet zasada podstawowa musi być naruszona. Tak samo zdarza się, że w tego rodzaju układzie nieraz zacierają się faktycznie istniejące analogie, jak np. między barem a ołowiem, lub między miedzią a rtęcią, a natomiast zbliżyć trzeba tu inne pierwiastki np. złoto i metale alkaliczne, chociaż przy najlepszej chęci mało tylko podobieństwa między nimi odnaleźć można. Tym niekorzystnym faktom przeciwstawia się jednak tyle korzystnych, iż wątpliwości nie podlega, że mamy tu do czynienia z bardzo ważnem prawem, dla którego brak jednak jeszcze zupełnie zadowalniającego sformułowania.

Z rozważenia całej tablicy peryodycznej odnosi się wrażenie, jak gdyby w tym prawidłowym szemacie pierwiastki nieco niedbale, niezupełnie porządknie ustawione zostały, tak że każdy z nich nie ściśle lecz w przybliżeniu tylko na swoim miejscu się znajduje. Coś podobnego zdarza się niekiedy i w innych dziedzinach, wtedy jednak przeważnie powiedzieć można, że idzie o wielkości zmienne w pewnych warunkach, że nieprawidłowości stąd pochodzić mogą, iż porównywano je nie w ściśle jednakowych, analogicznych warunkach. Ale tu ma się do czynienia z ciężarami atomowymi, których charakterystyczną właściwością jest to, że wartości ich zgoła zawsze są niezmiennie.

Na podstawie dzisiejszej wiedzy, tego rodzaju próba tłumaczenia owych nieprawidłowości jest za-

tem niedopuszczalna. Przybywa tu jeszcze inny wzgląd, który w tym samym kierunku zmierza i na taki sam szkopuł natrafia. Wszystkie własności pierwiastków i ich związków przedstawiają się jako funkcyje ciężarów atomowych, to znaczy, że można sobie pomyśleć wzór matematyczny — wzory takie też stawiać próbowano, — do którego trzeba tylko wstawić wartość ciężaru atomowego, aby wartość jakiejś pewnej własności otrzymać. Takie wzory mają zawsze charakter funkcyi ciągłej, to znaczy, że na każdą dowolną wartość jednej zmiennej, dają odpowiednią wartość drugiej i według prawa ciągłości pozwalają na interpolacyę nieznaney wartości, jeśli ona tylko dość blisko między dwiema wiadomemi wartościami leży. Przepowiednie Mendelejewa, które swego czasu tak świetnie wykazały pożyteczność układu peryodycznego, nie są niczem innem jak właśnie takimi interpolacyami, przeprowadzonemi w założeniu istnienia ciągłości. Rezultaty otrzymane dowodzą, że przypuszczenia te do pewnego stopnia były usprawiedliwione. Rozumowanie to wskazuje zatem, że może istnieją lub istniały kiedyś takie warunki, w których ciężary atomowe są lub były zmienne w sposób ciągły.

Nie ulega jednak wątpliwości, że warunki te w dzisiejszych naszych eksperymentach już nie istnieją: teraz zupełna niezmiennosc i niewzruszalność ciężarów jest rzeczą dowiedzioną. Wolno jednak pomyśleć, że to »zakrzepnięcie« dokonało się wtedy, gdy warunki układu nie pozwoliły na zupełnie ści-

słe prawidłowe rozmieszczenie ciężarów i że nasze ciężary atomowe do dnia dzisiejszego noszą ślady tego pół-chaosu.

W takich rozumowaniach naturalnie zaraz przychodzi na myśl poprzednia wzmiankowana przemiana radu na hel — o czem wspominaliśmy w końcu poprzedniego wykładu — oraz możliwość podobnej ogólnej transmutacyi pierwiastków. Ale przytem zauważyć należy, że zarówno rad jak hel mają tak samo niezmiennie ciężary atomowe, jak wszystkie inne pierwiastki; podlegają zatem istniejącym prawom i okazują tylko nagłą, nie zaś ciągłą zmienność równoważników. Z tej strony więc wyjaśnienia bezpośrednio spodziewać się nie można. Może w ściślejszych badaniach transmutacyj znajdą się nowe, dotąd nieobserwowane okoliczności, które rzucą światło na jakąś możliwą ciągłość w zmienności ciężarów atomowych, obiektywność naukowa wymaga jednak, byśmy wyznali, że dotąd nawet świtu takiego odkrycia nie widzimy.

Prawa gazów i hipoteza drobinowa.

Gdy w 1804 r. Aleksander Humboldt opracowywał w Paryżu wyniki sławnej swej podróży do Ameryki południowej, stanęło przed nim zagadnienie, czy skład powietrza atmosferycznego w różnych częściach kuli ziemskiej jest jednaki, czy też różny. Nic pewnego nie wiedzano o tem podówczas, a to tem mniej, że nie było zgoła ogólnej pewnej metody dla ścisłego określenia składu atmosfery. Humboldt zwrócił się zatem do C. L. Bertholleta, który naówczas w Paryżu skupiał dokoła siebie wszystko, co było doniosłego w chemii, by tenże któremu z młodszych kolegów poruczył zbadać istniejące metody i wybrać najpewniejszą z nich. Berthollet w tym celu polecił młodego chemika Gay-Lussaca (1778—1850) i wspólnie z nim Humboldt pracy tej dokonał. Wynikiem jej było, że ze wszystkich metod najpewniejszą okazała się metoda, podana przez Aleksandra Volte. Polega ona na tem, że powietrze miesza się z odmierzoną nadmiarą wodoru, powstały gaz piorunujący pod-

daje wybuchowi, a z obserwowanego zmniejszenia objętości wnioskuje się o zawartości tlenu. To zmniejszanie objętości pochodzi z objętości tlenu, który zamienił się na wodę, oraz z objętości wodoru, który się z tlenem połączył. Znając stosunek, w jakim się oba te gazy na wodę łączą, łatwo obliczyć część przypadającą na tlen i w ten sposób o zawartości tlenu w powietrzu wnioskować. Możliwość stosowania tej metody opierała się zatem na ściślejszej znajomości objętościowego stosunku wodoru i tlenu w wodzie i, by go określić, nie żałował Gay-Lussac pracy i trudu. Przedewszystkiem badał, czy stosunek ów zależny jest może od tego, czy tlen lub wodór jest w nadmiarze.

Najdokładniejsze pomiary Gay-Lussaca wykazały, że ściśle jedna objętość tlenu łączy się z dwiema objętościami wodoru i to niezależnie od wszelkiej zmiany warunków, z tem zastrzeżeniem jednak, że oba gazy muszą być mieszane w jednakich warunkach.

Najważniejsze zadanie zatem rozwiązano. Ale w umyśle Gay-Lussaca utkwiała prostota tego stosunku. Czy było to dziełem przypadku, czy też nie tkwi w tem jakieś ogólniejsze prawo?

W takim razie tylko może to być ogólne prawo, jeśli ten prosty stosunek nie zależy od ciśnienia i temperatury, przy jakich mierzy się gazy. Odnosnie do ciśnienia wiedziano już od czasów Boyle'a, że wszystkie gazy niezależnie od ich wła-

ności chemicznych jednakowo zmieniają swą objętość pod wpływem ciśnienia.

Jeśli dwie objętości gazu, pod pewnem ciśnieniem stoją do siebie w stosunku 1:2, to również i pod każdym innem ciśnieniem też w tym samym stosunku do siebie stać będą. Co się tyczy temperatury, to Gay-Lussac sam kilka lat przedtem w jednej z pierwszych swych prac wykrył zupełnie analogiczne prawo: wszystkie gazy przy zmianach temperatury zmieniają ciśnienie swoje lub swoją objętość w jednakowej mierze. Zgodnie z tem prawem zatem, prosty stosunek objętościowy pierwiastków gazowych w wodzie, jest od ciśnienia i temperatury zupełnie niezależny; pozostaje taki sam przy wszelkich warunkach i tem samem istnienie podobnego ogólnego prawa jest bardzo prawdopodobne.

W kilka lat później Gay-Lussac istotnie wykazał, że we wszystkich znanych wówczas i dostępnych przypadkach, gdzie dwa lub więcej gazów łączy się chemicznie lub w chemicznych reakcyach udział bierze, dzieje się to według prostych stosunków objętościowych. Nie zawahał się tedy wygłosić ogólne prawo, które odtąd jako prawo Gay-Lussaca — a raczej jedno z praw Gay-Lussaca, gdyż odkrył on jeszcze wiele innych praw — odegrało podstawową rolę w teorii chemii.

Należy uprzytomnić sobie, że wówczas w pierwszym dziesięcioleciu dziewiętnastego wieku odkrycia Richtera istniały wprawdzie, ale nie były

uwzględnione, natomiast hipoteza atomistyczna Daltona ze swemi ilościowymi konsekwencyami co do równoważników poczyniała zwracać na siebie uwagę chemików. Możliwyby zatem sądzić, że szczególnie Dalton odkrycie to winien był powitać, jako pożądaną argument dla swoich poglądów, wskazywało ono bowiem na szczególnie prosty stosunek między ilością atomów a objętością gazów. Ale ani wtedy ani później nie dał się Dalton o słuszności prawa Gay-Lussaca przekonać. Pouczający to przykład z psychologii uczonych!

Drugim uczonym, dla którego odkrycie to wielkie znaczenie mieć musiało, był Berzelius. Zajął on był właśnie gorliwie ilościowym sprawdzaniem wyników hipotezy Daltona, a zatem skwapliwie chwycił za każdy środek, któryby mógł określenie ciężarów atomowych pchnąć naprzód. Berzelius od razu spostrzegł całą doniosłość prawa Gay-Lussaca dla interesującego go zagadnienia i zaraz też próbował je w odpowiedni sposób zastosować.

Gdy zestawimy razem oba te fakty: pierwsze, że gazy łączą się tylko według swych równoważników; powtóre, że łączą się tylko według prostych stosunków objętościowych — to dochodzimy zaraz do wniosku, że bardzo dobrze można ciężary jednakich objętości gazów, wziąć za proporcjonalne do ciężarów atomowych. To dałoby niedwuznaczny środek dla wyboru właściwego »ciężaru atomowego« z pośród możliwych wielokrotności równoważników. Ciężary atomowe zgodnie z tem miałyby

się do siebie tak, jak ciężary jednakich objętości gazów, t. j. jak gęstości gazów, a w jednakowych objętościach różnych gazów, zawierałaby się jednakową liczbę atomów.

Skoro naprzykład tlen jest 16 razy gęstszy od wodoru, trzeba stąd będzie wnioskować, że jeden atom tlenu będzie 16 razy cięższy od jednego atomu wodoru. Atom wody składać się będzie zgodnie z tem z dwu atomów wodoru i jednego atomu tlenu.

Dotąd wszystko zgadzało się dobrze, trudności wynikły jednak już przy parze wodnej. Z jednego atomu tlenu i dwóch atomów wodoru nie może powstać więcej niż jeden atom wody, para wodna musiałaby więc zajmować tyle miejsca co tlen, z którego powstała. Faktycznie zajmuje tyle miejsca co wodór, z którego powstała, to znaczy dwa razy tyle.

Założenie, że jeden atom wody składa się z jednego atomu wodoru i pół atomu tlenu, usunęłoby tę trudność, ale nikt tego przyjąć nie śmiał, bo w pojęciu atomu zastrzeżoną była niepodzielność. To też Berzelius porzucił wkrótce »teorię objętościową«, gdyż przeciwko faktom nic zaradzić się nie da.

Bardzo prędko po odkryciu tej trudności podano sposoby, by ją usunąć bez popadania w sprzeczność z pojęciem atomu. Dwaj fizycy *A m a d e u s z A v o g a d r o* (1776—1850) i *A n d r z e j M a r y a n A m p è r e* (1755—1836), niezależnie

jeden od drugiego, opracowali tę samą ideę. Skoro w powyżej podanym przykładzie z jednej objętości tlenu powstają dwie objętości pary wodnej, a pół-atomów tlenu w wodzie przyjąć nie chcemy, to należy tylko podwoić atomy tlenu w tlenie gazowem; wtedy na każdy atom pary wodnej przypada jeden atom tlenu. Jeśli w tym duchu zbadamy i inne istniejące przypadki, okaże się, że nie potrzeba nigdzie bardziej zawiłych stosunków przyjmować. Proste podwojenie, jak w przypadku z wodą, wystarcza, żeby i wszystkie inne reakcje gazowe dały się przedstawić bez ułamków atomów, przytem tak, by w jednakowych objętościach różnych gazów tę samą liczbę najmniejszych cząstek przyjąć było można. W każdym razie te najmniejsze cząsteczki nie należy już uważać za identyczne z atomami, lecz u elementarnych gazów, np. za pary atomów (podwójne atomy).

Ten proces myślowy się nie odbył tak prosto, jak to tu w krótkości przedstawiłem. Szczególniej Ampère miał jeszcze na myśli inne stosunki, mianowicie krystallograficzne, i, aby je wyrazić, przyjął nie dwa lecz cztery atomy w najmniejszej cząstce gazowej. Chwiejne też były nazwy, które nadawano tym małym cząstkom, dla odróżnienia od atomów. Obecnie te najmniejsze cząsteczki gazowe zowią się drobinami, zaś najmniejsze podstawowe cząstki pierwiastków — atomami. Jedne i drugie są naturalnie jednakowo hypotetyczne.

Należało się spodziewać, że Berzelius chętnie powita takie przewyciężenie tych właśnie szkopułów, które nie pozwoliły mu upierać się przy teorii objętościowej. Tak się jednak nie stało. Berzelius uznał wprawdzie, że przez rozróżnienie między atomami a drobinami można tamtą trudność usunąć, ale zarazem nie widział żadnego innego powodu, aby takie odróżnienie uczynić. Można bowiem wszelką hipotezę, jeśli się ona w swej pierwotnej formie ze zjawiskami nie zgadza, przez odpowiednie hipotezy dodatkowe tak uzupełnić, że zgodność znowu będzie osiągnięta. Takie zmiany nie mają jednak większego znaczenia: nie wykrywają one nowych przyczynowych związków, lecz tylko raz jeszcze w sposób obrazowy opisują zjawisko, które miało być objaśnione. Stan wiedzy samej nie zwiększa się jednak przez takie *ad hoc* poprawiane hipotezy.

I w istocie w praktyce Berzelius miał słusność: wybieg wskazany przez Avogadro i Ampèra był prawie przez pół stulacia bez użytku i dopiero, gdy wykryto inne jeszcze powiązania faktów, których brak odczuwał Berzelius, powołano na nowo dawną ideę. Dopiero wówczas ukazała się jej pożyteczność, a wpływ jej rozciąga się aż na dobę dzisiejszą.

Tą dziedzinę, w której idea Avogadry i Ampèra płodną się okazała, była chemia organiczna. Podczas gdy w dwóch pierwszych dziesięcioleciach dziewiętnastego wieku chemia nieorganiczna głó-

wną na siebie skupiała uwagę, to zaraz później, zwłaszcza pod ożywczym wpływem Justusa Liebiga (1803—1873) niezwykle szybko poczęła się rozwijać chemia organiczna i jej to główną zaczęto poświęcać uwagę. Codzień odkrywano nowe ciała, a wobec tak szybko rosnącego bogactwa dobry system ułożenia tych wszystkich skarbów stał się najniezbędniejszą potrzebą. Zagadnienie, by jak najlepiej ułożyć i zestawić związki organiczne, stało się najważniejszym zadaniem chemii owej epoki.

Najbliższą myślą przewodnią, której Berzelius w ciągu całej swej działalności trzymał się uporczywie, było to, aby do nowej tej dziedziny zastosować pojęcia, wytworzone w chemii nieorganicznej. W stanie ówczesnym znaczyło to: zastosować do związków organicznych dualizm chemiczny, t. j. pogląd, że każdy związek zbudowany jest z dwóch części, jednej dodatniej, drugiej ujemnej. Ten pogląd opierał się na badaniu soli. Już przy odkryciach Richtera widzieliśmy i nieraz jeszcze się z tem spotkamy, że sole miały podstawowe znaczenie dla rozwoju poglądów chemicznych. Że sole złożone z dwóch pierwiastków można rozpatrywać dualistycznie, to nie wymaga nawet specjalnego uzasadnienia, trudności powstają jednak już u soli tlenowych, złożonych przynajmniej z trzech pierwiastków. Berzelius rozpatrywał takie sole, jako złożone z jednego tlenku zasadowego i z jednego — kwasowego i w ten sposób stworzył pojęcie rodnika, tj. złożonej grupy, która

się formalnie zachowuje jak pierwiastek i przeto bez zmiany składu przechodzi z jednego związku w drugi.

Pojęcie rodnika właśnie użyto jako podstawy systematyki ciał organicznych, które również przeważnie składają się z trzech pierwiastków. Chemię organiczną określano nawet wówczas jako chemię rodników złożonych.

Szczegółowe znakomite badania Gay-Lussaca nad cyanem i jego związkami już poprzednio dały cyan jako rodnik niezmiernie podobny do chlorowców, a stojący w związku z dziedziną ciał organicznych. W podobnyż sposób uważano alkohol za wodnik odpowiedniego rodnika węglowodorowego i wówczas powstało pytanie, w jakim stosunku stoi alkohol do eteru. Z powodu, że eter można otrzymać z alkoholu przez odjęcie wody, to najprostszem wydawało się rozpatrywać eter, jako pierwszy wodnik węglowodoru C_2H_4 , alkohol zaś, jako drugi wodnik tegoż, jak to wyrażają w dzisiejszej notacyi wzory: $C_2H_6 (H_2O)$, względnie $C_2H_6 (H_2O)_1$.

Przeciwko temu zauważono, że gdy oba wzory odniesione zostaną do jednakich objętości pary, wówczas w alkoholu znajdzie się dwa razy mniej atomów węgla niż w eterze i dlatego wzory podane wyżej nie mogą być słuszne. Zwolennicy teoryi rodników odpowiadali natomiast, że to właśnie przemawia przeciwko odnoszeniu wzorów do jednakiej objętości pary.

W tym punkcie przypada właśnie sławna praca Williamsona (1824—1904), która opiera się na następującem rozumowaniu. Jeśli eter, stosownie do gęstości swej pary, ma dwa razy większy wzór w porównaniu z alkoholem, to w takim razie eter ma dwa rodniki węglowodorowe, a alkohol tylko jeden, w takim zaś razie możliwem być musi otrzymanie eteru, który zawiera dwa odmienne rodniki. Przez dokładne badanie eksperymentalne szczegółów tworzenia się eteru z alkoholu i kwasu siarkowego, Williamson opracował odpowiednie metody i stwierdził, że etery o dwóch odmiennych rodnikach istotnie mogą być otrzymane.

Stąd wypływa ogólniejszy wniosek, że wzory chemiczne, odniesione do jednakowych objętości pary, lepiej aniżeli wszelkie inne wyrażają wzajemne stosunki i przemiany ciał organicznych, i przeto wzory te posiadać muszą pewne określone znaczenie metodyczne. W tej właśnie chwili przywołano dawne pojęcie (patrz wyżej), tem bardziej, że przypadków takich, jak opisany wyżej z eterem, znalazło się daleko więcej. Pojęcie drobiny i ciężaru drobinowego weszło wówczas do nauki i dotąd zachowało swe znaczenie.

Początkowo ujmowano to pojęcie w sposób wyłącznie obrazowo-atomistyczny i aż dotąd podręczniki określają drobinę jako najmniejszą ilość substancji, która samoistnie egzystować może. Oczywiście takie określenie prowadzi do błędu, o ile będziemy je pojmowali dosłownie, nigdy jeszcze nie

wykonywano doświadczeń nad najdrobniejszych ilościach ciał, które samodzielnie istnieć mogą, i nie można orzec, czy te najdrobniejsze ilości wynoszą milionowe czy kwadrilionowe części miligrama, również cała historia rozwoju pojęcia drobin wskazuje, że chodzi tu o liczby nieabsolutne, ale o liczby względne. Pod tym względem ciężary drobinowe są zupełnie analogiczne do ciężarów atomowych. Powstaje zatem pytanie: cóż więc znaczy pojęcie ciężaru drobinowego, niezależnie od hypotetycznie związanych z nim wyobrażeń. Stosownie do tego, co wyłożono wyżej, odpowiedź brzmieć będzie: ilości ciał, które w stanie gazowym pod jednakowymi warunkami, jednakowe zajmują objętości, stoją do siebie w osobliwie prostym stosunku. Użyjmy znane równania gazów:

$$\frac{p \cdot v}{T} = r$$

gdzie p oznacza ciśnienie v objętość T absolutną temperaturę, zaś r wielkość, która dla oznaczonej masy gazu jest stała i do tej masy jest wogóle proporcjonalna. Możemy wówczas twierdzenie powyższe jeszcze ściślej wyrazić: ilości rozmaitych gazów, dla których r przybiera tę samą wartość, mają się do siebie jak ciężary drobinowe. Oznaczmy np. wartość r dla $2 \times 16 = 32$ g, gdzie 32 oznacza dowolnie wybrany ciężar drobinowy tlenu, równy tutaj podwojonemu ciężarowi atomowemu. Ciężary drobinowe innych gazów otrzymamy wówczas wtedy, gdy oznaczymy

te ich ilości, które dają taką samą wartość r co i 32 gramy tlenu. Tę wartość przyjęto oznaczać przez R . Oczywiście należy się zapytać teraz, skądże ta stała R ma taki zadziwiający związek z równoważnikami. Odpowiedzieć możemy, że mamy tutaj szczególny przypadek ogólniejszego prawa. Jeśli np. w elektrolizie określimy te ilości ciał, które przechodzą z tą samą ilością elektryczności, to również — jak to następnie jeszcze obszerniej rozpatrzymy — otrzymamy ilości chemicznie porównywać się dające, a mianowicie według prawa Faraday'a otrzymamy ilości chemicznie równoważne. Jeśli znów dla rozmaitych pierwiastków oznaczymy te ich ilości, które posiadają jednakową pojemność cieplną, to znów otrzymamy ilości chemicznie porównywalne, mianowicie ciężary atomowe. A więc istnieją i inne jeszcze prawa, które głoszą, że gdy dla rozmaitych ciał oznaczymy takie ich ilości, że pewne wielkości wówczas staną się dla nich równe — temi wielkościami są właśnie pojemności rozmaitych energii — to wówczas ilości te są i pod względem chemicznym ze sobą związane. Wszak przecież równoważniki są właśnie tylko wartościami pojemności energii chemicznej. Mamy tu więc do czynienia z ogólnym związkiem między pojemnościami rozmaitych energii u rozmaitych ciał, to jest u rozmaitych zbiorowisk energii.

Tego rodzaju rozważania pomija się zwykle w podręcznikach współczesnych. Wskutek dalszego

rozwoju poglądów atomistycznych, które użyte zostały również do uzmysłowienia zjawisk izomeryi, jak o tem mowa będzie w następnym rozdziale, chemicy coraz więcej przyzwyczaili się uważać atomy za coś istotnie realnego i wskutek tego pojęcie ciężaru drobinowego rozumiane w znaczeniu atomistycznym, uważano za najodpowiedniejsze dla zjawisk i teorii chemicznych.

W świetle hipotezy atomistycznej wzory drobinowe tak muszą być pisane, aby w nich nie znajdowały się ułamki atomów, gdyż oczywiście wedle hipotezy ułamki atomów istnieć nie mogą. Ten sam warunek w postaci wolnej od hipotez brzmi, że w pisaniu wzorów drobinowych należy unikać ułamków równoważników. Oczywiście jest to postanowienie zupełnie dowolne i z ogólnego punktu widzenia równie dobrze wzory drobinowe — albo powiedzmy raczej wzory molarne tlenu i wodoru moglibyśmy napisać O i H . Stąd wynikałoby wówczas, że wzór molarny wody byłby $HO_{1/2}$. Wzorowi temu nicby nie można zarzucić, gdy O i H oznaczać mają tylko równoważniki tych pierwiastków. Korzyścią takiego znakowania byłoby nawet to, że równoważniki i ciężary drobinowe naszych najważniejszych pierwiastków np. tlenu wodoru i t. d. byłyby sobie równe. Każdy nauczyciel wie, jak trudno jest początkującemu zrozumieć, że ciężary atomowe odnosi się wprawdzie do tlenu równego 16, ciężary drobinowe zaś do tlenu równego 32. Jednak niechć do ułamków w atomach

jest zbyt wielka i powszechna, by można się spodziewać, iż propozycja podobna do tej, którą zaznaczyłem, mogłaby być przyjęta.

Jak wspomniano, wystarcza już podwojenie równoważników najpospolitszych pierwiastków, aby otrzymać wzory drobinowe, które wyrażają jednako-
we objętości w stanie gazowym i zarazem obywają się bez ułamków w symbolach atomowych. Wprawdzie przez pewien czas ten wynik wydawał się zagrożony, lecz później sprzeczność wyjaśniono i pomyślny rezultat niemało się przyczynił do rozpowszechnienia hipotezy drobinowej. Gdy mianowicie poczęto opracowywać gęstości pary z punktu widzenia hipotezy drobinowej, wówczas okazało się, że cała pewna grupa ciał, mianowicie sole amonowe nie godzą się z wymaganiami teorii. Dla chlorku amonowego naprzykład otrzymano gęstość pary, która nie wskazuje na ciężar drobinowy 53·5, stosownie do wzoru NH_4Cl , ale na ciężar dwakroć mniejszy. Ale zaledwie przeciwnicy hipotezy drobinowej wskazali na tę sprzeczność, już z wielu stron podano sposób jej usunięcia. Wystarcza mianowicie przypuścić, że para salmiaku nie składa się z nierozłożonego związku ale z mieszaniny chlorowodoru i amoniaku, aby sprzeczność tę usunąć. Wskutek takiego rozkładu z jednej drobiną powstają dwie, przez co objętość podwaja się, a gęstość dwukrotnie się zmniejsza. Przeciwnicy uznali możliwość takiego wyjaśnienia, ale słusznie twierdzili, że dowodu jeszcze na to niema i że ci, którzy taki roz-

kład przypuszczają, dowód taki dostarczyć powinni.

Tutaj wystąpiła trudność, jak u jednorodnego gazu stwierdzić, czy jest ciałem jednolitem czy też mieszaniną gazów. Zwykle pytanie takie rozstrzyga się, zamieniając gaz na ciało stałe lub ciecz, i obserwuje, czy taka zamiana odbywa się przy stałej temperaturze i ciśnieniu. Jeśli tak jest, mamy do czynienia z ciałem jednolitem, jeśli nie, mamy do czynienia z roztworem. W tym przypadku było już wiadomem, że para salmiaku zamienia się pod stałym ciśnieniem, na salmiak krystaliczny, ale mogło to i stąd pochodzić, jak to zaraz zauważono, że oba gazy łączą się na nowo w chwili zgęszczenia. Nie pozostało więc nic innego, jak zbadanie składu pary salmiaku lecz tak, aby stan pary podczas badania był zachowany. Zagadnienie to rozwiązał *Pebal*, posiłkując się niejednakową szybkością dyfuzji obu tych gazów. Jeżeli para salmiaku składa się z amoniaku i chlorowodoru, to przez porowatą przegrodę lżejszy amoniak będzie przechodził prędzej aniżeli cięższy chlorowodór, wskutek czego skład pary się zmieni, natomiast skład ten pozostanie niezmieniony jeśli para ta jest chemicznie jednolita.

Pebal w istocie dowiódł, że za pomocą dyfuzji przez ścianę asbestową część pozostała przyjmuje reakcję kwaśną, część przechodząca zaś reakcję zasadową, jak to było przewidywane. Na co znowu zarzucono, że ściana asbestowa może rozkładać parę salmiaku i *Pebal* powtórzył swoje doświadczenia.

z przegrodą salmiaku stałego: wynik był ten sam. Następnie wykazano, że i przy dyfuzji bez przegrody ten sam wynik otrzymać można. Przeciwnicy nie łatwo jednak odstępili od zarzutu. Zarzucili teraz, że dyfuzja sama może wywoływać rozkład. Na to słusznie odpowiedzieć można, że rozdział przez dyfuzję polega na tem, że oba już istniejące gazy posiadają odmienną szybkość dyfuzji; dopóki rozkład chemiczny nie nastąpił, oczywista, że własności ciał powstających przez ten rozkład, nie mogą mieć znaczenia. Na to przeciwnicy znów odpowiedzieli, że na bardzo nieznaczny rozkład można ostatecznie się zgodzić. Ponieważ przez dyfuzję produkty rozkładu stale są usuwane, więc rozkład może posuwać się dalej i dojść do tak wielkiego stopnia, jaki okazuje się w doświadczeniu.

Obrońcy teorii drobinowej nie mogli na to początkowo dać odpowiedzi, gdyż nie było sposobu zmierzenia stopnia rozkładu chlorku amonu, natomiast w innym przypadku, z wodnikiem chlorału, można było ten dowód ostatecznie podać. Wodnik chlorału bowiem również miał zbyt małą gęstość pary i tutaj przypuszczano rozkład na wodę i chlorał. Jeśli para wodnika chlorału składa się w połowie z pary wodnej, to sól z wodą krystalizacyjną nie będzie w niej wietrzała, o ile ciśnienie pary wody krystalizacyjnej mniejsze jest od połowy ciśnienia pary wody czystej. W przeciwnym razie para wodnika chlorału musi się zachowywać jak para sucha, w której kryształki wietrzeć mogą. Był to zupełnie słuszny i za epokę

swoją wybiegający pogląd, działało się to w szóstym dziesiątku lat ubiegłego stulecia. Jednak doświadczenie to, podane przez Würtza nie rozstrzygnęło sprawy, gdyż Würtz sam twierdził na podstawie doświadczenia, że wodnik chloralu zachowuje się jako para wilgotna, natomiast przeciwnicy twierdzili, że wynik doświadczenia jest wręcz odmienny. Tak więc sprawa pozostała wówczas nierozstrzygnięta; liczba przeciwników teorii drobinowej zmniejszyła się jednak tak znacznie, iż nie wydawało się rzeczą ważną wysilać się dla nawrócenia niepoprawnej a nielicznej grupy chemików.

W ostatnich czasach tę ostatnią lukę szczęśliwie wypełniono, a to mianowicie przez zastosowanie zupełnie innych faktów. Okazało się mianowicie, że wiele gazów, które zwykle bardzo żwawo ze sobą reagują, zdolność tę tracą, jeżeli uprzednie będą jak najstaranniej osuszone. Można to było tłumaczyć w ten sposób, że w tych wypadkach para wodna działa jako katalizator, to znaczy, że ona znacznie przyspiesza to działanie, które między suchymi gazami niezmiernie wolno przebiega. Jeżeli salmiak, który ma być wyparowany, nadzwyczaj starannie uwolnimy od wody (przyrządy oczywiście muszą być również jak najstaranniej osuszone), to wówczas rozkłada się on tak powolnie, że można swobodnie obserwować jego normalną gęstość pary. Podobnie mieszanina amoniaku i chlorowodoru, jeżeli jest zupełnie sucha, łączy się nadzwyczaj powoli, zgodnie z wymaganiami teorii, że pod wpływem

katalizatorów obie reakcye łączenia się i rozkład jednakowym ulegać muszą zmianom. Inne zagadnienie, które tu bezpośrednio się narzuca, tyczy się ściśłości prawa Gay-Lussaca. Podczas gdy bowiem prawo równoważników i prawo Faraday'a okazały się tak ścisłemi, że dotąd z pewnością żadnych uchyień od tych praw nie stwierdzono, to na przykład prawo Dulonga i Petita tylko bardzo niedostatecznie godzi się z faktami. Wogóle rozmaite prawa o zachowaniu pojemności co do ściśłości nader różnią się od siebie. Wiadomo też, że prawo gazów nie tyczy się ściśle gazów rzeczywistych, wszystkie one w mniejszym lub większym stopniu zachowują się nieco odmiennie, niż tego wymaga prosty zasadniczy wzór: $p v = R T$. Ten wzór odpowiada zatem nie jakiemuś rzeczywistemu, ale tylko idealnemu gazowi, to samo tyczy się, według mego zdania, prawa Gay-Lussaca. Dla gazów rzeczywistych jest to tylko prawo przybliżone, albo raczej prawo graniczne.

Rozpaczliwie jednak cała ta sprawa nie stoi i właśnie to wyrażenie »prawo graniczne« wskazuje, gdzie mamy się spodziewać ścisłego zachowania tego prawa. Wyrażenie »prawo graniczne« znaczy, że jakieś prawo tem ściślej się stosuje, im bardziej się zbliżamy do pewnej granicy i że po osiągnięciu tej granicy prawo stałoby się zupełnie słusznem.

Jednak znamy już z matematyki pewną nieprzyjemną właściwość takich granic, mianowicie

leżą one zwykle w nieskończoności i dlatego nie mogą być osiągnięte. W naszym przypadku rzecz się ma zupełnie podobnie, gazy tem ściślej ulegają prostemu prawu gazowemu, im mniejsze jest ciśnienie, a zatem większa ich objętość. Pod ciśnieniem nieskończenie małym każdy gaz zachowywałby się jak gaz idealny. Temperatura natomiast niema określonego i znaczniejszego wpływu na ścisłość praw gazowych, możemy ją zatem pominąć.

Nieskończoność w znaczeniu fizycznym nie jest jednak to samo co w znaczeniu matematycznym. Rachunek matematyczny można wykonać z każdym dowolnem przybliżeniem i dlatego, gdy urywamy ten rachunek na wielkości skończonej, pozostaje pewien, obliczyć się dający, błąd. Choćby go uczynić najmniejszym, jednak pozostaje on zawsze skończony i ma określoną wielkość. W pomiarach fizycznych występuje jednak zawsze tak zwana granica błędów. Co jest mniejsze od tej najdrobniejszej różnicy, którą jeszcze obserwować możemy, jest dla nas praktycznie równe zeru. Nie wiemy bowiem, czy jeszcze jakaś różnica istnieje i jak wielką jest, wiemy tylko, iż musi być mniejsza od pewnej oznaczonej wielkości. W ten sposób nasze zagadnienie przemienia się na następujące: czy istnieją warunki w których uchylenia od praw gazowych są mniejsze, aniżeli błędy doświadczenia. Na pytanie to musimy odpowiedzieć twierdząco, ale ta odpowiedź obciążona jest zastrzeżeniami, które odbierają im znaczną część doniosłości. Im mniejsze jest

bowiem ciśnienie, im bardziej gaz zbliża się do gazu idealnego, tem mniejsza jest ścisłość naszych pomiarów i stąd nie wiemy z całą pewnością, czy brak uchyień dla małych ciśnień pochodzi stąd, że uchylenia stały się zbyt małe, czy stąd, że błędy doświadczenia stały się dość wielkie.

Mamy tu jednak inną drogę, która nas lepiej do celu doprowadzi. Gazy rzeczywiste w istocie uchylają się od prostego prawa gazowego, ale mimo to całe ich zachowanie w ogólnych zarysach odpowiada temu prawu. Ich rzeczywiste zachowanie można dostatecznie dokładnie wyrazić, jeżeli do prostego prawa gazów dodamy uzupełniające człony, wyrażające te uchylenia. Człony te przy nieskończeniu małych ciśnieniach i nieskończenie wielkich objętościach musiałyby zbliżać się do zera.

Gdy w równaniu tak uzupełnionem, zastosowaniem do gazu rzeczywistego, ciśnienie uczynimy nieskończenie małym, a objętość nieskończenie dużą, to wzór, który wówczas otrzymamy, będzie wyrażał nie tylko pewien ogólny gaz idealny, ale i gaz rzeczywisty w tych właśnie warunkach objętości i ciśnienia. Pytanie sprowadza się zatem do kwestyi, czy te poszczególne gazy idealne stosują się do prawa Gay-Lussaca w granicach błędu doświadczalnego. W tym celu możemy wykonać pomiary w najlepszych warunkach, możemy posunąć dokładność tak daleko, jak tylko istniejące środki techniczne nam pozwolą, możemy dokładnie zatem zbadać ścisłość praw Gay-Lussaca.

By zrozumieć, jak się taką próbę wykonywa, przypomnijmy sobie, że prawo Gay-Lussaca wyraża się wzorem

$$R = \frac{pv}{T}$$

stała R ma tę samą wartość dla chemicznie równoważnych ilości rozmaitych gazów. W praktyce jednak ta wartość R u rozmaitych gazów wypada cokolwiek odmiennie, zależnie od tego, czy te gazy mniej lub więcej uchylają się od idealnego prawa gazowego. Co więcej dla tego samego nawet gazu R wypadnie rozmaicie, zależnie od ciśnienia pod którym gaz badamy, gdyż ze wzrostem ciśnienia odstępstwa od stanu gazowego wzrastają. Możemy jednak, jak wspomniano wyżej uzupełnić prawo gazów i obliczyć odpowiednią stałą R wyzwoloną uż od wpływu ciśnienia i objętości. Jeśli prawo Gay-Lussaca jest zupełnie ściśle to wówczas stała R obliczona dla rozmaitych gazów, musi wypaść zupełnie jednakowo.

Ze wszystkich wzorów, które wyrażają zachowanie gazów rzeczywistych, najpożyteczniejszym i najbardziej znanym jest wzór van der Waalsa. Wzór ten wprowadza pewne poprawki do objętości i do ciśnienia gazów, które nam dane są przez doświadczenie.

Po pierwsze bowiem gazy, zwłaszcza pod silnemi ciśnieniami, zachowują się tak, jak gdyby nie cała ich objętość, a tylko pewna jej część ulegała prawu Boyle'a, pozostała część objętości już nie

daje się ścisnąć. Jeśli v oznacza całą objętość, to prawu Boyle'a ulega tylko jej część, którą możemy wyrazić przez różnicę $v - b$, gdzie b oznacza część nieściskalną.

Pozatem gazy zachowują się tak, jak gdyby na nie oprócz zewnętrznego ciśnienia, mierzonego przez manometr, działało jeszcze inne, im samym właściwe ciśnienie wewnętrzne, które się do ciśnienia zewnętrznego dodaje. To ciśnienie wewnętrzne zależy od objętości gazu i wzrasta bardzo szybko w miarę jak objętość maleje. W większości wypadków wystarcza przyjąć, że ciśnienie wewnętrzne jest odwrotnie proporcjonalne do kwadratu objętości. Zamiast zewnętrznego ciśnienia p musimy w równaniu gazowym wstawić sumę obu ciśnień, mianowicie:

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right)$$

gdzie a oznacza pewną stałą, mianowicie ciśnienie wewnętrzne w objętości równej jednostce.

Poprawiwszy w ten sposób równanie gazów, otrzymujemy wzór:

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

Mierząc objętości gazów pod rozmaitemi ciśnieniami możemy z tych pomiarów wyliczyć a i b . Podstawiając zaś te wielkości do wzoru, możemy znów wyliczyć R dla ciężaru drobinowego (t. j. dla równoważnika lub jego wielokrotności) rozmaitych

gazów i możemy stwierdzić, czy ta wielkość R , obliczona na podstawie pomiarów z rozmaitymi gazami, będzie identyczna w granicach błędów dopuszczalnych.

W ostatnich czasach rachunki takie wykonano wielokroć. Wynika z nich, że prawo Gay-Lussaca dla gazów w ich idealnym stanie granicznym jest wobec dzisiejszego stopnia dokładności dostrzegalnej zupełnie ściśle. Ten wynik wskazuje nam zarazem, że inne prawa podobne, w zwykłych warunkach niezupełnie ściśle, zamienić się dadzą na prawa ściśle dokładnie przez to, że w wielkościach zmiennych rozdzielić się da część zmienna od części stałej, niezmiennej. Przyszłość niejedną zapewne w tym kierunku odsłoni nam prawdę.

Zwykłe, mechanistyczno-atomistyczne ujęcie ciężaru drobinowego okazuje się najlepiej w powracającym wciąż zagadnieniu o wielkości drobinowej cieczy i ciał stałych. Dopóki uwzględniamy czysto doświadczalnie związek między pojęciem ciężaru drobinowego a prawem stosunków objętościowych Gay-Lussaca, dopóty oczywiście wogóle nie można mówić o ciężarze drobinowym ciał niegazowych, gdyż dla tych ciał nie ma prawa analogicznego do prawa Gay-Lussaca. Mimo to w chwili powstania pojęcia ciężaru drobinowego literatura chemiczna roi się od spekulacji, które pragną rozszerzyć to pojęcie i do stanów niegazowych. Usiłowania te dotąd pozostały prawie

bez skutku, jak też wobec genezy tego pojęcia inaczej być nie mogło.

Dopiero w przedostatnim dziesiątku XIX stulecia udało się w sposób racjonalny oznaczać ciężary drobinowe w cieczach, wprawdzie nie ciężary drobinowe cieczy czystych, lecz tylko ciężary drobinowe ciał rozpuszczonych. Stało się to dzięki odkryciu J. H. van't Hoffa, że w roztworach rozcieńczonych ciała rozpuszczone ulegają tym samym prawom co i gazy. Podobnie jak gaz dąży do tego, by wypełnić równomiernie wszelką przestrzeń sobie dostępną i nie dojdzie do spoczynku, dopóki w całej przestrzeni gęstość nie będzie jednakowa, podobnie ciało rozpuszczone rozchodzi się w całej objętości swego rozpuszczalnika dopóty, dopóki wszędzie nie ustali się jednakowe stężenie roztworu.

Objawem tej dążności rozszerzenia się poza w danej chwili zajmowaną objętość jest właśnie ciśnienie gazu, van't Hoff okazał, że i ciała rozpuszczone wywierają analogiczne ciśnienie. Ciśnienie to jednak w zwykłych warunkach niełatwo może okazywać swe działanie, albowiem niezbędnym warunkiem jego wystąpienia jest to, aby roztwór był oddzielony od pozostałej ilości rozczynnika przez przegrodę. Przez tę przegrodę przechodzić może tylko rozczynnik, nie zaś ciało rozpuszczone. Rozczynnik jest tu względem ciała rozpuszczonego tem, czem pusta przestrzeń dla gazu. U gazów również ciśnienie obserwować możemy wtedy, gdy gaz od

pozostałej przestrzeni oddzielony jest przegrodą, która gazu nie przepuszcza, ale przepuszcza przestrzeń, t. j. przegrodę ruchomą.

Że te warunki niezbędne dla okazania ciśnienia ciał rozpuszczonych istotnie zrealizować się dadzą, tego dowiódł już był poprzednio Wilhelm Pfeffer. Dostrzegł on, że w komórkach roślinnych pod wpływem czystej wody wytwarzają się uderzająco wielkie ciśnienia, i, chcąc poznać naturę tych ciśnień, począł szukać warunków, w których można by wywoływać je dowolnie według woli eksperymentatora. Posiłkując się dawniejszemi doświadczeniami Maurycego Traubego nad przeponami osadowemi — badania te w swoim czasie były podjęte również dla wyświeślenia pewnych zjawisk biologicznych — udało mu się zbudować sztuczne komórki, zapomocą których można było mierzyć owe ciśnienia osmotyczne ciał rozpuszczonych i poznać prawa nimi kierujące.

Wyobraźmy sobie, że mamy dwa roztwory, które ze sobą dają nierozpuszczalny osad. Jeżeli do jednego z tych roztworów, dolejemy drugiego tak ostrożnie, by się obie ciecz nie zmieszały, wówczas osad powstanie tylko na powierzchni zetknięcia obu roztworów: roztwór wlany do środka będzie zamknięty niejako w worku utworzonym z powstałego osadu. Ten worek nie przepuszcza żadnego z ciał rozpuszczonych i każda szparka, przez które ciało rozpuszczone przenikać by mogło, za-

łka się natychmiast powłoką, od tworzącego się tu osadu. Zależnie od rodzaju osadu powstaje albo bardzo gruba przegroda, albo tak cienka jak skórka. Takie cienkie błony pozwalają swobodnie krążyć wodzie, natomiast nie przepuszczają ani tych ciał, które utworzyły osad, ani wielu innych soli.

W ten sposób powstała błona osadowa odpowiada zatem warunkom, które chcieliśmy urzeczywistnić. Ale błony otrzymane tak, jak opisano wyżej, według metody Traubego, są nader delikatne i łatwo się rozrywają, nie nadają się zatem do pomiarów ciśnienia, gdyż właśnie ciśnienia nie wytrzymują.

Ten szkopuł przezwyciężył Pfeffer, wytwarzał taką błonę wewnątrz porowatej ścianki glinianej. Szkielet gliniany na którym błona się rozpościera, chroni ją od pęknięcia. Pfeffer stwierdził, że ciśnienie, które powstaje, w tak spreparowanym naczynku glinianem, wypełnionem roztworem, gdy zanurzymy do czystej wody, jest proporcjonalne do stężenia roztworu i pozatem zależy od natury ciała rozpuszczonego: krystaloidy okazują duże ciśnienie, koloidy natomiast tylko bardzo nieznaczne. Ciśnienie to zawsze wzrasta z temperaturą.

Te fakty pozostały w ukryciu w piśmiennictwie fizyologiczno-botanicznem. Wprawdzie Pfeffer starał się i w Bonn i w Tubindze zainteresować swych kolegów fizyków i chemików temi zjawiskami. Fizycy nie chcieli najpierw mu wierzyć, a gdy

im okazano doświadczenie, odpowiedzieli milczącym kiwaniem głowy. Nie wiem, czemu chemicy pozostali obojętni.

Na przechadzce z jednym kolegą botanikiem van' t Hoff przypadkowo dowiedział się o tych zdumiewających zjawiskach i odrazu ukazał mu się daremnie dotąd poszukiwany związek tych zjawisk z innymi faktami. Na podstawie pomiarów Pfeffera van' t Hoff okazał, że prawa, wedle których ciśnienie osmotyczne zmienia się z temperaturą i objętością są zupełnie te same, co prawa ciśnienia gazów. Do ciał rozpuszczonych stosuje się zatem prawo Boyle'a i prawo rozszerzalności Gay-Lussaca. Udowodnił on dalej, że ciśnienie osmotyczne, wywierane względem wody przez pewien roztwór np. cukru jest co do wielkości swej identyczne z ciśnieniem, któreby ta sama ilość cukru wywarła, gdyby jako gaz czy para znajdowała się w tej samej temperaturze i w objętości, jaką zajmuje roztwór. Innymi słowy dla cukru w roztworze stosuje się wzór:

$$pv = RT$$

i dla chemicznie równoważnych ilości stała R ma tę samą wartość liczbową, co i u gazów.

Te wnioski opierały się początkowo tylko na niezbyt obfitych pomiarach Pfeffera. Van' t Hoff poparł je nowymi faktami, gdyż dowiódł, że stałe R oznaczyć można za pomocą wszelkiego pomiaru zjawisk, polegających na usunięciu części rozczynnika z roztworu. Do dziedziny takich zjawisk na-

leżą przedewszystkiem zmiany punktów marznięcia i punktów wrzenia roztworów.

Nieco przed pracą van' t Hoffa, R. M. Raoult za pomocą bardzo licznych pomiarów wykrył cały szereg praw dotyczących się tych punktów. Van't Hoff dowiódł, że prawa Raoult'a — z wyjątkiem jednego, które następnie okazało się błędnem — dają się wyprowadzić z jego zasadniczego poglądu. Wszystkie pomiary Raoult'a możemy uważać zatem za potwierdzenie teorii van' t Hoffa.

Mamy tu do czynienia z zupełnie uprawnionem rozszerzeniem pojęcia ciężaru drobinowego: ciężar drobinowy ciała rozpuszczonego może być określony w ten sam ścisły, wolny od hipotez sposób, co i ciężar drobinowy gazu. Chodzi tu znowu o tę ilość ciała, która w roztworze daje na R pewną określoną wielkość. W rzeczy samej wkrótce się okazało, że ciężary drobinowe w roztworach — z wyjątkiem pewnych przypadków, które następnie w zupełności wyjaśniono — są takie same, co ciężary drobinowe tychże ciał w stanie pary, o ile naturalnie ciała te w stanie pary, w danych warunkach temperatury istnieć mogą. Przez to zarazem wzrosła niezmiernie możność oznaczanie ciężarów drobinowych dla rozmaitych ciał: każde ciało bowiem w jakimś rozpuszczalniku się rozpuszcza, natomiast zaś tylko niewiele ciał ulatnia się bez rozkładu. Ciężary drobinowe, zmierzone dla ciał rozpuszczonych, okazały się dla systematyki chemicznej równie przydatne jak ciężary oznaczone za

pomocą gęstości pary. Wyniki otrzymane w teorii ciśnienia osmotycznego włączyły się zupełnie naturalnie do już istniejącej struktury naukowej.

Poglądy swoje v a n' t H o f f rozciągnął również i na stan stały. Ciałom, które w postaci roztworu rozcieńczonego tworzą układ stały, możemy zasadniczo również przypisać pewną określoną wielkość drobinową. Jest tu jednak bardzo trudno o dokładne pomiary, to też wyniki uzyskane dla roztworów stałych jeszcze są bardzo nikłe. O ile dotąd można się zorientować, ciężary drobinowe w roztworach stałych nie różnią się od ciężarów drobinowych w gazach i w cieczach. Dawniej powszechnie przyjmowany pogląd — nie oparty zresztą nigdy na dostatecznie jasnych faktach — jakoby w stanie stałym atomy tworzyły bardziej złożone drobiny, zgoła się nie sprawdził.

Wszystkie te oznaczenia ciężarów drobinowych tyczą się takich stanów, gdzie mało substancji zawarte jest w dużej objętości. U gazów wprost mamy do czynienia z takim stanem. U roztworów prawo ciśnienia osmotycznego zachowuje się tem ściślej, im bardziej roztwór jest rozcieńczony, czyli im większa jest objętość, w której się znajduje ciało rozpuszczone. Wszystkie te pomiary nie mówią więc nam nic o ciężarze drobinowym roztworów stężonych, lub zgoła o ciężarze drobinowym samego rozczynnika. Innemi słowy prawa gazów stosują się dopiero począwszy od pewnej gęstości krytycznej w dół; dla gęstości większych od tej są nieważne.

Wówczas wpływ ciśnienia wewnętrznego (p. wyż. str. 89), które wzrasta proporcjonalnie do kwadratu gęstości tak przeważa, że o zachowaniu się praw gazowych już mowy być nie może. Oczywiście otwiera się tu ta sama droga, którą postępowano u gazów, aby stwierdzić ścisłość prawa Gay-Lussaca (p. wyż. str. 89).

Uchylenie obserwowane u roztworów stężonych można starać się wyrazić odpowiednim wzorem i w ten sposób do wielkości bezpośrednio obserwowanych wprowadzić poprawki, wynikające ze wzoru. Drogi tej próbowano wielokroć, jak dotąd bez większego powodzenia jednak. Zagadnienie jest tu bowiem o wiele więcej skomplikowane, aniżeli było u gazów. Mamy tu do czynienia z własnościami dwu ciał: z własnościami rozczynnika i ciała rozpuszczonego; liczba współczynników, które wprowadzić trzeba do wzoru, znacznie przez to wzrasta. Pozatem w roztworach łatwo dochodzimy do stężeń, gdzie ciśnienie osmotyczne już liczy się na tysiące atmosfer; jest to dziedzina u gazów bardzo trudno dostępna, do której też rzadko się dochodzi.

Chociaż ten szereg pomysłów naukowych tak świetnie skutecznym okazał się w wielu działach chemii, w jednym kierunku natomiast przyniósł tylko rozczarowanie. W ostatnich trzydziestu latach ubiegłego wieku zachowanie gazów tłómaczono sobie zapomocą hipotezy kinetycznej, która wówczas została tak powszechnie przyjęta bez zastrzeżeń,

że i dziś jeszcze wielu poprostu uważa ją za rzeczywistość, aczkolwiek krytyka teoryopoznawcza sprawiła już dziś tyle, że niejako urzędowo już tę hipotezę uważa się tylko na dowolny obraz rzeczywistości. Według tej hipotezy kinetycznej, gazy składać się mają z drobnych cząstek sprężystych, poruszających się bezładnie szybkim ruchem prostoliniowym. Ciśnienie gazu objaśnia się tu jako skutek niezliczonych uderzeń cząstek o ściany; dyfuzja gazów w tym obrazie znajduje od razu swe wyjaśnienie. Było oczywiście wnioskiem bezpośrednio się nasuwającym, cząstki te u gazów zidentyfikować z drobinami. W istocie zapomocą dodatkowych bardzo prawdopodobnych przypuszczeń można z hipotezy kinetycznej wyprowadzić wniosek, że w jednakowych objętościach — przy jednakowej temperaturze i ciśnieniu — zawiera się jednakowa liczba takich cząstek, a więc drobin — jak tego żąda właśnie hipoteza drobinowa.

Nad znaczeniem hipotezy kinetycznej dla fizyki nie chcę się tu rozwodzić: chemii, poza uzmysłowieniem pojęcia ciężaru drobinowego, nie wiele ona przyniosła. Stosowano ją wprawdzie wielokroć w ten sposób, że mówiono o ruchach drobin, jako o známym fakcie, nie wyprowadzono stąd jednak nigdy ścisłych praw dla wielkości dostępnych pomiarowi*).

*) Aby uniknąć posądzenia o niesprawiedliwość, chcę jeszcze zaznaczyć, że chemiczne prawo działania mas można wyprowadzić z rozważań kinetycznych, tak samo — jak bezpośrednio z doświadczenia, tj. z energetyki. Ale wy-

Wobec wielkiego umiłowania, które otacza hipotezę kinetyczną, powitano, w dokonaniem przez *van't Hoffa* rozszerzeniu praw gazowych, możliwość zastosowania hipotezy kinetycznej do nowych działów i niezwłocznie zaczęto rozpatrywać ciśnienia osmotyczne, jako wynik uderzeń ciała rozpuszczonego o półprzenikliwą przegrodę. Ilekroć jednak poważnie próbowano ten obraz przerachować, zgodnie z prawami mechaniki, natrafiano zawsze na sprzeczności nie do rozwikłania. To też odkrywca praw osmotycznych wyraźnie zaznaczył, że mało go to obchodzi, jak z punktu widzenia hipotezy kinetycznej trzeba sobie tłumaczyć ciśnienie osmotyczne, i że ważnem dlań tylko jest, jak wielkiem jest to ciśnienie i do jakich praw się stosuje.

Dopiero w nowszych czasach słyszy się o ciężarach drobinowych cieczy czystej, jest przeto interesujące, dokładnie sobie zdać sprawę, o co w tym przypadku chodzi. *Eötvös* i *Ramsay* podali sposób, w jaki zapomocą pomiarów napięcia powierzchniowego cieczy czystych można oznaczyć ich ciężar drobinowy. Również do tego samego celu dałyby się zastosować pomiary nad ciepłem parowania i nad stałemi w równaniu *van der Waals'a*. Cóż oznaczają wszystkie te metody z punktu widzenia poglądu, nieopartego na hipotezach.

nik ten w istocie już mieści się w tem, że hipoteza kinetyczna pozwala wyrazić prawa gazowe zupełnie zgodnie z doświadczeniem, ta zaś okoliczność prowadzi bezpośrednio do prawa działania mas.

Odpowiedź dać możemy na zasadzie poprzednio już przytoczonych roztrząsań (str. 80). Już poprzednio zwróciliśmy na to uwagę, że bardzo wiele własności ciał jest w związku z równoważnikami i mianowicie, aby te własności przybrały jednakową wartość, należy uważać takie ilości ciał, które są chemicznie sobie równoważne. Dochodzimy w ten sposób zawsze albo wprost do równoważników, albo do racjonalnych ich wielokrotności, albo ich ułamków. Te metody oznaczania ciężaru drobinowego cieczy polegają właśnie na mierzeniu takich własności; liczby, które tu otrzymujemy, nie są więc w istocie ciężarami drobinowymi w ścisłym znaczeniu słowa, gdyż nie opierają się na prawach gazowych. Są to zupełnie inne wielkości stechiometryczne, które w każdym przypadku są w prostym stosunku jednak do równoważników. A że u cieczy czystych chętnie w razie potrzeby przyjmujemy polimeryzację, to łatwo jest te liczby uważać za ciężary drobinowe. Związek pożądaný ustanawia się wówczas przez odpowiednie przypuszczenie, podobnie jak dowolnie ustanowiliśmy związek pomiędzy gęstościami pary a równoważnikami.

Aby to dokładniej wyjaśnić, rozpatrzmy oznaczenie ciężarów drobinowych na zasadzie napięcia powierzchniowego. Prawo doświadczałne głosi w tym przypadku: jeżeli z rozmaitych cieczy sporządzimy kulę, to utworzenie powierzchni na tych kulach wymaga pewnej określonej pracy. Dobierzmy wielkość tych kul tak, by przy odpowiednich tempera-

turach prace zużyte na wytworzenie ich powierzchni były równe, wówczas ciężary tych kul będą się miały do siebie jak równoważniki lub ich proste wielokrotności *).

Łatwo dostrzedz wielką analogię tego prawa z prawem Gay-Lussaca. Wszak prawo Gay-Lussaca daje się również wyrazić w tej formie. Dajmy przy odpowiednich temperaturach powstać takim masom rozmaitych gazów, aby prace na ich powstanie były równe, wówczas ilości tych gazów są w stosunku równoważników lub prostych ich wielokrotności.

Analogia nie jest jednak tożsamością, w każdym wypadku chodzi o zupełnie odmienne własności: w pierwszym razie tyczą się one bowiem energii objętościowej, w drugim razie — energii powierzchniowej. Również i metody oznaczania ciężarów drobinowych cieczy na zasadzie ciepła parowania prowadzą do zupełnie podobnych rozumowań co do zmian entropii podczas zmian stanu skupienia.

Wszystkie te metody są w pewnym związku ze sobą wskutek stałego związku swego z równoważnikami, ale przez nie nie określamy bynajmniej

*) Odpowiedniemi temperaturami nie są w tym przypadku tak jak u gazów temperatury równe, ale temperatury jednako odległe od odpowiednich temperatur krytycznych. Napięcie powierzchniowe cieczy względem pary jest w temperaturze krytycznej = zeru, podobnie jak ciśnienie gazu w zerze absolutnem staje się również = 0. Przeto dla energii powierzchniowej temperatura krytyczna jest naturalnym punktem zerowym, podobnie jak zero absolutne jest punktem zerowym dla energii objętościowej.

wielkości identycznych, podobnie jak nie są identyczne ciężar atomowy, ciężar drobinowy i równoważniki elektrochemiczne. Wprawdzie istnieje bezpośredni związek pomiędzy energią powierzchniową a ciepłem parowania i wskutek tego wielkości stochiometryczne oznaczone temi dwiema metodami muszą stać ze sobą w bliższym związku. Ale od praw gazowych zjawiska te są w każdym razie tak daleko, że stałych zgodności rezultatów niepodobna się tu spodziewać: gdy liczby tak otrzymane nazywamy ciężarami drobinowymi, czynimy tylko dowolne przypuszczenia.

Rozpatrzmy teraz całość naszych rozważań, a dojdziemy do wniosku, że liczne prawidłowości dostrzeżone u gazów, u ciał rozpuszczonych i u ciał czystych, dają się wyrazić w sposób prosty i bez użycia hipotez. Istotna treść pojęcia ciężaru drobinowego u gazów, u par i u ciał rozpuszczonych polega na tem, że ilości ciał, dla których stała R w równaniu gazowem $pv = RT$ ma tę samą wartość, że ilości te chemicznie sobie odpowiadają uwzględnienie ich jest osobliwie pożyteczne w systematyce związków organicznych. Stałą R , która się zatem okazuje wielkością bardzo ważną, można by najlepiej nazywać *niezmiennikiem gazów*. Już poprzednio przy innej okoliczności zwróciliśmy uwagę, jaką doniosłość ma pojęcie niezmiennika dla nauk fizycznych, zwłaszcza zaś dla chemii. W matematyce znaczenie niezmienników już dawno jasnem się stało. Tu mamy nowy przypadek, który

jednocześnie wygodnie nam obrazuje pojęcie nie zmiennika fizycznego.

Równanie gazów $p \cdot v = R \cdot T$ względnie

$$R = \frac{p \cdot v}{T}$$

orzeka mianowicie, że jakiegokolwiek zmiany ciśnienia objętości i temperatury podejmiemy z oznaczoną masą gazu, w żaden sposób nie możemy zmienić wartości stałej R . Zawsze przy dowolnej zmianie dwu zmiennych trzecia tak się ustawi, aby R pozostało niezmienione. Prawo Gay-Lussaca i wyprowadzone zeń pojęcie ciężaru drobinowego orzeka dalej, że nawet przy zmianach chemicznych niezmiennik gazowy R albo pozostaje bez zmiany, albo zmienia się skokami o prostą wielokrotność wartości pierwotnej. Z podobnych roztrząsań możemy się spodziewać takiego rozszerzenia naszych poglądów na prawa przyrody, które — muszą się do tego przyznać — nie wydaje mi się zgoła mniej ważnem od doniosłości hipotez drobinowych.

Izomerya i budowa chemiczna.

W poprzednich rozdziałach rozpatrzyliśmy historyczny rozwój poglądu ogólnego, że ciała niepierwiastkowe są związkami atomów pierwiastkowych. Z tego poglądu wyłonił się cały szereg kwestyi, których początkowo nie można było nawet przewidzieć, lecz które następnie wysunęły się na czoło badań chemicznych i były głównie roztrząsane w drugiej połowie XIX stulecia. Zagadnienia te tyczą się kwestyi, jak atomy łączą się na związki, a więc tyczą się tego, co dzisiaj przyjęto nazywać budową chemiczną.

Kwestye te nie powstawały dopóty, dopóki chemia rozpatrywała przeważnie związki prostsze. Dalton sam chętnie uzmysławiał swoje atomy zapomocą czarnych i białych kulek i już, ogłaszając swą teorię, podał takie obrazy dla znanych mu połączeń. Z wzorów Daltona nie można wyciągnąć jakichkolwiek określonych zasad, jedynie może tylko skłonność do symetrycznego ustawienia. Skłonność ta jako przeważnie nieświadoma myśl kierownicza

daje się w tej kwestyi dostrzegać aż do chwili obecnej.

W istocie o tem, jak dwa atomy połączone są ze sobą na związek, różnicy zdań być nie może: są one poprostu wzajemnie ze sobą związane. Różne możliwości występują dopiero wtedy, gdy są trzy lub więcej atomów. Kwestye o budowie powstały też dopiero wtedy, gdy poznano więcej bardziej złożonych związków.

W dziejach chemii poraz pierwszy powstają zagadnienia o budowie przy rozpatrywaniu soli tlenowych, to jest soli, które oprócz metali zawierają jeszcze jeden pierwiastek nie metaliczny (albo też metaliczny) oraz tlen. Już w początkach rozwoju ścisłej chemii znajomość soli wysunęła się na plan pierwszy i już nieraz zwracaliśmy uwagę na rozstrzygającą rolę, jaką teoria soli miała w rozwoju ogólnych poglądów chemicznych. Podobnież badanie soli doprowadziło do poznania zasadniczego faktu w sprawie ich budowy — faktu, który był tak wyraźny, że uważano go za zrozumiały sam przez się, tj. za niewymagający dalszego rozmyślenia.

Tym faktem była dwoistość soli. Od początku XIX stulecia prawie cała chemia była chemią soli i zwłaszcza analityczna znajomość rozmaitych pierwiastków polegała przeważnie na zachowaniu się ich związków solnych. Analiza chemiczna na drodze mokrej z powodu większej szybkości i różnorodności w wykonaniu, wyparła dawniejszą analizę na drodze suchej w temperaturze płomienia,

która rozwinęła się była ze sztuki probierczej. W analizie roztworów pierwszym ogólnym faktem, narzucającym się badaczowi jest ten, że każda sól okazuje dwie charakterystyczne reakcje, jedną dla kwasu, a jedną dla zasady. Każda z tych reakcji nie zależy od drugiej, to też sole należało koniecznie rozpatrywać jako związki dwoiste, i wszelka teoria związków chemicznych musiała przedewszystkiem tę okoliczność wyrazić.

Widzieliśmy np., że Richter rozpatrywał sole wprost jako połączenia zasad i kwasów, gdyż przez zmieszanie tych ciał powstają sole bez widomych produktów ubocznych, zwłaszcza w roztworach wodnych. Od czasów Lavoisiera kwasy i zasady rozpatrywano jako tlenki i dziś jeszcze nazwa tlenu w językach zachodnich wyraża ten pogląd na kwasy, aczkolwiek dawno przekonano się, że jest on błędny.

Dla zgodności z tym poglądem rozpatrywano między innemi chlor jako produkt utlenienia kwasu solnego i nazwano go nadkwasem solnym, gdyż otrzymuje się go przez działanie ciał utleniających z kwasu solnego. Gdy rozpoznano kwas solny jako chlorowódór, rozpatrywano chlor jako tlenek nieznanego pierwiastka *murium*. Stare nazwy zachowane jeszcze najdłużej w aptekach jako *kalium muriaticum* i *oxymuriaticum* (chlorek i chloran potasowy) są takimi kopalniami zabytkami dawnej teorii.

Tę powszechnie uznaną teorię soli założył już Berzelius, gdy w swym podręczniku począł opra-

cowywać dla wszystkich związków ogólną teorię połączeń chemicznych. Teorię tę potwierdził on swojemi doświadczeniami elektrolitycznemi, o których zaraz będzie mowa. Nie możemy się dziwić, że teoria ta, która powstała w pierwszych dwu dziesiątkach XIX stulecia, przybrała charakter elektrochemiczny. Aż do ostatnich dziesiątków lat chemia była skazaną na to, aby się w jej teoriach odbijał wszelki znaczniejszy postęp, dokonany w pokrewnych dziedzinach. Gdy przez Galileusza i jego uczniów rozkwitła mechanika naukowa, chemia stała się mechaniczną i reakcye chemiczne tłumaczono zapomocą ostrzy, uszek i zazębien na atomach. Newton uogólnił pojęcie ciężkości i na plan pierwszy wysunęła się idea ciężenia powszechnego, tłumaczono związki chemiczne zapomocą przyciągania atomów. Było więc rzeczą nieuchronną, że wielkie odkrycia Galvaniego i Volty wśród chemików wzbudziły pytanie, czy też zjawiska chemiczne nie dadzą się sprowadzić do elektrycznych własności atomów. Stąd też widzimy zaraz, że powstają liczne teorye elektrochemiczne: pośród nich teoria Berzeliusa wywarła największy wpływ i utrzymała się najdłużej.

Teoria Berzeliusa opiera się głównie na wynikach pracy dokonanej w młodości przez Berzeliusa i Hilingera nad zachowaniem się soli pod wpływem prądu elektrycznego. W pracy tej okazało się, że kwasy wydzielają się na biegunie dodatnim, na biegunie ujemnym zaś zasady lub metale.

Czy się wydzielał metal czy zasada, to zależało głównie od tego czy badany metal mógł istnieć wobec wody, tworzącej roztwór. Jeśli tak, to osadzał się metal, w przeciwnym razie powstawała zasada oraz wodór, podobnie jak obok kwasów na biegunie dodatnim powstawał tlen. Oczywiście można było tutaj rzecz rozpatrywać dwojako. Albo metal jest istotnym produktem elektrolizy, a wodór powstający obok zasady jest rezultatem rozkładu wody przez metal, albo też wodór wraz z zasadą są produktem pierwszym, a wtórnie tylko tworzą się metale przez redukcję zasad wodorem *in statu nascendi*. Berzelius skłonił się do tego drugiego zapatrywania oczywiście dlatego, że otrzymywanie soli z kwasów i zasad było powszedniejszą i częstszą czynnością, niż otrzymywanie z kwasu i metalu, wraz z wywiązywaniem z wodoru. Po części też zapewne i dlatego, że u kwasów tlenowych ta część soli, która pozostaje oprócz metalu, w stanie wolnym wogóle nie była znana. U najprostszych soli jednak, u chlorków, tę drugą część znano wprowadzić, jest nią właśnie wolny chlorowec.

Ale już wspominaliśmy przecie, że właśnie ze względu na tlenową teorię kwasów, chlorowce uważano za związki tlenowe. Gdy następnie, dzięki głównie badaniom Davy'ego, chlorowce okazały się pierwiastkami, musiano tę teorię porzucić, zamiast jednak, jak Davy słusznie żądał, wszystkie sole rozpatrywać według typu związków chlorowcowych i za charakterystyczny składnik kwasów uważać

wodór dający się zastąpić przez metale, uczyniono wnioski tylko połowiczne. Sole chlorowcowe musiano wprawdzie rozpatrywać tak, jak je analiza wskazywała, ale sole tlenowe zostawiono pod dawną rubryką. Pozostał więc fakt niewytłomaczony, że te dwa rodzaje związków chemicznych pomimo zasadniczo odmiennej budowy, jednak tak uderzająco zgodnie się zachowywały. Dopiero daleko później rozwój, który sprawił całkowity upadek teorii elektrochemicznej, usunął tę sprzeczność systematyczną. Tymczasem pomimo tej omyłki Berzelius okazał się mistrzem w systematyce. Wszystkie związki chemiczne, podobnie jak sole, uważa on za złożone z dwóch części: jednej dodatniej, drugiej ujemnej. Podobnie jak Volta ustanowił szereg napięć elektromotorycznych, Berzelius uszeregował wszystkie pierwiastki w jeden szereg, poczynający się najbardziej dodatnim pierwiastkiem — potasem i kończący się najbardziej ujemnym — tlenem. Gdy zatem dwa pierwiastki łączą się na jeden związek podwójny, to ich z położenia w szeregu Berzeliusowskim odrazu wyczytać można, który działa dodatnio a który ujemnie. Związki większej liczby pierwiastków rozpatrywano także dualistycznie, jedną część związku biorąc za dodatnią, drugą za ujemną. W solach np. tlenek zasadowy uważany był za dodatni, tlenek kwasowy natomiast za ujemny. Gdy dwie sole tworzą sól podwójną, jak np. siarczan potasowy i siarczan glinowy w alunie, to znowu zgodnie z kwaśnymi własnościami siarczanu

glinowego, ten uważano za ujemny, siarczan potasowy natomiast za dodatni. Oczywiście przeciwieństwo elektrochemiczne jest tem mniejsze, im bardziej złożone są składniki, o które chodzi, gdyż już tem większa część pierwotnej biegunowości jest wyczerpana. To też poczęły występować niepewności co do dodatniego, czy też ujemnego charakteru takich hypotetycznych składników bardziej złożonych związków.

Jak widzimy zasadnicza myśl tego systematycznego ugrupowania związków chemicznych jest wzorowana na zachowaniu się soli w roztworach wodnych. To też nic dziwnego, że zachowywała się dobrze, dopóki sole stanowiły główny przedmiot chemii. Sprzeczności i niezgodności dopiero tam można się było spodziewać, gdzie przeważają związki nie mające cech soli, mianowicie w chemii organicznej.

Tymczasem na plan główny wystąpiło jeszcze inne zagadnienie, którego pierwszy przypadek zauważono wprowadzić jeszcze w dziedzinie soli, ale już na granicy między związkami organicznymi a nieorganicznymi. Chodziło tu o rozszerzenie związku między składem chemicznym ciał, a ich własnościami. Gdy poznano stosunki między pierwiastkami, a związkami chemicznymi, gdy utwierdziło się pojęcie indywiduum chemicznego, poczęto mniemać, że każde ciało równie dobrze cechować się daje przez swój skład chemiczny, jak przez swe własności. Mniemano dalej, opierając się na ów-

czesnem doświadczeniu, że związek między składem chemicznym a własnościami jest jednoznaczny i wzajemny, to jest innemi słowy, że ciała mające ten sam skład nie mogą mieć odmiennych własności, ciała o tych samych własnościach nie mogą mieć odmiennego składu.

Z tych dwóch twierdzeń tylko drugie okazało się słusznem i dziś również nie znamy żadnego przypadku, by dwa ciała o odmiennym składzie miały te same własności. Tylko co do własności fizycznych wymaga to twierdzenie eksperymentalnego potwierdzenia: wszak mieć te same własności chemiczne, to znaczy przy odpowiedniem traktowaniu odczynnikami dawać te same produkty reakcyi, a więc tożsamość reakcyi chemicznej mieści się w pojęciu tożsamości składu.

To też następujące zdarzenie zwróciło natychmiast uwagę kół chemicznych. Dwaj, wówczas mało jeszcze znani, badacze Justus Liebig z Giessen (1803—1873) i Fryderyk Wöhler z Frankfurtu (1882), niezależnie od siebie, pracowali w dwu oddzielnych dziedzinach. Liebig jeszcze jako uczeń w aptece, na strychu apteki wykonał pracę o rtęci piorunującej, prace te siłą wybuchową wydobyły go z apteki i zapewniły mu poparcie osób wpływowych: mógł się udać do Paryża i tam w laboratorium Gay-Lussaca dalej prowadził swoje badania. Pod kierunkiem tego mistrza udało mu się nawet to niebezpieczne ciało zaanalizować i rozpoznać, że jest to sól rtęciowa kwasu, któremu

(w dzisiejszem znakowaniu chemicznem) przypada wzór HCNO. Wöhler natomiast otrzymał z żółtej soli (żelazo-cyanu potasowego) cyanian potasowy z tego dalej kwas cyanowy i inne jego sole; badanie to w dalszym ciągu miało go doprowadzić do pierwszej sztucznej syntezy związku organicznego do syntezy mocznika. On również zanalizował swoje związki i dla kwasu cyanowego znalazł wzór HCNO. Nie spostrzegli obaj zgodności swoich analiz, przenikliwy wzrok Berzeliusa dojrzał zaraz to dziwne zjawisko. Wobec powszechnego przekonania o jednoznacznym związku między własnościami a składem chemicznym, wobec tego, że oba te związki, które wykazywały ten sam skład, były co do własności swych zupełnie odmienne, Berzelius przede wszystkim zastanawiał się nad możliwemi błędami, które jeden lub drugi z badaczy mógł był popełnić, skoro każdy przekonany był o ścisłości swoich analiz i jeden drugiemu raczej błąd przypisywał. Mogło między nimi łatwo przyjść do waśni, lecz szczęśliwie postanowili osobiście się rozmówić i rzecz całą sobie wyjaśnić. Z tego spotkania wynikła przyjaźń dożygonna, która w dziejach chemii świeci podobnie doniosłym przykładem jak przyjaźń Goethego i Schillera w dziejach piśmiennictwa. Co do istoty sprawy, to przekonali się, że żaden nie pomylił się w analizie. Ogłosili to publicznie, a świat chemiczny i jego wódz Berzelius musieli się pogodzić z faktem, że w rzeczy samej istnieć mogą ciała, które mają jednakowy

skład, a odmienne własności, a przytem nie zamieniają się bezpośrednio na siebie wzajem tak, jak np. lód i woda.

Z tem odkryciem Berzelius załatwił się ze zwykłym mu mistrzostwem. Wielkość jego polegała głównie nad tem, że umiał on wiązać ze sobą pojedyncze odkrywane fakty, a to, co było w nich zasadniczego, wyrażać w formie jasnej, zdatnej do dalszego rozwoju. Ta zdolność i w tym przypadku znakomicie się uwydatniła: pojęcia przezeń tworzone przetrwały aż do chwili dzisiejszej, nawet nazwy, które on ponadawał, są jeszcze dotąd w użyciu i zapewne długo jeszcze pozostaną.

Tę grupę nowych faktów Berzelius nieodrazu jednak włączył do żelaznego skarbca wiedzy. Gdy już zupełnie wykluczonym było, że tożsamość składu mogła być rezultatem błędów, Berzelius orzekł najpierw, że trzeba porzucić twierdzenie, jakoby identyczny skład chemiczny warunkował zawsze te same własności. Jako przekonany zwolennik hipotezy atomistycznej, przyczynę tych różnic sprowadzał on do tego, że te same atomy w takich związkach są w obu przypadkach inaczej ułożone. Tę samą myśl wyraził też wkrótce Dumas, wskazując na allotropię pierwiastków, jak np. na różnicę między węglem grafitu a dyamentem, lub na różnicę między czerwonym a białym fosforem, oraz na zjawiska polimorfizmu, odkryte nieco poprzednio przez Mitscherlicha, a stwierdza, że to samo ciało w rozmaitych postaciach krystalograficznych

występować może. Jednak są to wszystko przypadki, gdzie różne formy wzajem się na siebie zamieniają, lub też przynajmniej w zasadzie zamieniać się mogą.

Ale wkrótce też odkryto i ten przypadek, że dwa ciała mogą mieć jednakowy skład, a nie są zdolne wzajem się przemieniać. Faraday wykonał pracę nad cieczami, które się otrzymują przez ściśnienie gazu świetlnego. W tej pod wieloma względami doniosłej pracy, w której między innemi po raz pierwszy opisano *b e n z o l*, Faraday scharakteryzował pewien węglowodór, który posiadał ten sam skład co i dawniej już znany *e t y l e n*, miał natomiast odmienne własności, a przede wszystkim dwa razy większą gęstość.

Wreszcie sam Berzelius spotkał się z przypadkiem, który więcej niż wszystkie inne przekonał go, że trzeba tu do nauki wprowadzić nowe pojęcia. W fabrycznem otrzymywaniu kwasu winowego, otrzymano po drodze kwas, który co do składu chemicznego i co do otrzymywanych soli w istocie zgadzał się z kwasem winowym, ale niektórymi własnościami, jak np. zawartością wody krystalizacyjnej, tworzeniem nierozpuszczalnej soli wapniowej i t. p. różnił się odeń: różnice te pozostawały po przekrystalizowaniu, zamianie na sole i t. p. Berzelius sprowadził sobie dostateczną ilość tego *k w a s u* gronowego i przekonał się, że wprawdzie jest to kwas stanowczo odmienny od kwasu winowego, lecz jego skład i skład jego soli jest ten sam, co u kwasu winowego. Podobieństwo tych obu kwasów jest tak

znaczne, że wydawało się wykluczonem, aby tu, jak w przypadku zbadanym przez Faradaya, jeden związek posiadał dwa razy większą drobinę niż drugi. Ścisłego wówczas na to dowodu wprowadzić nie posiadano, a dzisiaj wiemy nawet, że przynajmniej w stanie stałym kwas winowy do kwasu gronowego ma się, jak rzecz pojedyncza do podwójnej.

Wobec tych faktów Berzelius wprowadził pojęcie i nazwę *izomeryi* dla ciał o tym samym składzie a odmiennych własnościach. Rozróżnił dalej między *metameryą* i *polimeryą*, zależnie od tego, czy wzór uważanych ciał jest jednakowy, czy też jeden wzór jest wielokrotnością drugiego. Jak wiadomo pojęcia te i nazwy przechowały się aż dotąd.

Przyczynę odmiennych własności przy jednakowym składzie, Berzelius upatrywał zgodnie z innymi współczesnymi chemikami w odmiennym układzie atomów. I tutaj też należy podziwiać jego naukową przezorność i roztropność. W swoich sprawozdaniach rocznych uzasadnia on szeroko, że produkty, które przez rozkład związków powstają, bynajmniej nie muszą istnieć, jako odrębne grupy w samym związku. Używa on np. wzoru w którym siedem atomów, wchodzących w skład magnetytu Fe_3O_4 oznacza kółkami i na tym wzorze wyjaśnia, że ciało może mieć ten sam rodzaj układu atomów, a jednak w rozmaity sposób się chemicznie rozkładać. Tę ostrożność zarzucili następnie i on sam i inni badacze, i w istocie rzeczy, aby sobie wyrobić pogląd na tę hypotetyczną kwestyę, nie podobna nic innego uczynić,

jak badać przemiany chemiczne ciał i zważać na grupy, które wówczas trwalej od innych bez zmiany pozostają. Innemi słowy w tego rodzaju badaniach należy wogóle założyć, że budowa produktów przemiany jakiegoś ciała, jest identyczną z budową tegoż ciała. Gdy, badając zachowanie jakiegoś ciała względem rozmaitych reakcyi, zauważamy sprzeczności, to wówczas zwykle tę reakcyę, która się najlepiej zastosowuje do pozostałej systematyki, uważamy za normalną, podczas gdy w pozostałych reakcyach przyjmujemy zmianę budowy. Niepodobna jednak zaprzeczyć, że takie postępowanie jest nieco dowolne, objawia się to zresztą w skutkach, gdyż odtąd cała historia chemii pełna jest sporów, które wynikają z braku jednolitości w zasadach określania budowy.

Myśl, że pewne atomy w drobinie są ze sobą ściślej spojęne, wyraziła się po raz pierwszy w teorii rodników. Teorya ta jest zupełnie naturalnem rozwinięciem dualizmu elektro-chemicznego, gdyż tlenki, które wedle tej teoryi są bliższemi składnikami soli tlenowych, są już właśnie najprostszemi rodnikami. Badanie cyanu i amoniaku oraz ich związków dowiodło, że niektóre ciała złożone mogą być ze wszech miar podobne do pierwiastków. Cyan jest np. podobny do chlorowców, amon do metali alkalicznych.

Pojęcie rodnika zyskało na różnorodności, ale straciło na ściśłości wskutek rozwoju chemii organicznej. W związkach organicznych nie mających

charakteru soli rozróżniono również — ze względu na dualizm elektrochemiczny — składniki dodatnie i ujemne, bliższych i dalszych rzędów. Zachowanie się chemiczne tych ciał tylko bardzo niedokładnie pozwalało rozstrzygnąć tę kwestyę, to też skoro nieraz sprzeczne poglądy jednako wydawały się uzasadnione, łatwo powstawały dyskusye chemiczne. Ta niejasność była znakiem, że pogląd elektrochemiczny w nowej dziedzinie mniej był odpowiednim i tym samym przygotowywał opór przeciwko sobie.

Sprzeczności wkrótce stały się gorsze i bardziej określone, wodór np. uchodził za pierwiastek dodatni, chlor za ujemny, było zatem wykluczone, by chlor i wodór w dwóch związkach mieli wzajem sobie odpowiadać tak, jak np. odpowiadają sobie wodór i sód w kwasie solnym i soli kuchennej. A mimo to odkryto wiele związków organicznych, które miały zupełnie ten sam skład z tą tylko różnicą, że zamiast kilku atomów wodoru przypadała w nich taka sama liczba atomów chloru. Nie było to rzeczą przypadku bynajmniej, gdyż przez działanie chloru można było związek wodorowy zamienić na związek chlorowy, przyczem własności ciała nawet nie bardzo się zmieniały. Później udało się nawet działaniem wodoru *in statu nascendi* wypędzić z powrotem chlor i odzyskać znowu ciało pierwotne. Niewątpliwie zatem w tych związkach organicznych chlor i wodór mogą się razem zastępować i wymieniać.

Dla naukowego wyzyskania tego odkrycia było

rzeczą rozstrzygającą, jakie stanowisko względem niego zajmie Berzelius. Ten wielki chemik w nauce, która mu tyle zawdzięczała, zajmował stanowisko mistrza i najwyższego sędziego. W swoich sprawozdaniach rocznych z roku na rok zestawiał on nie tylko dorobek naukowy, ale wykonywał zarazem jego ocenę, a współcześni tem chętniej poddawali się jego sądowi, że w ciągu długiego szeregu lat sąd ten okazywał się słusznym i bezstronnym. Berzelius świadomie był tego zdania, które nieraz poprzednio wygłaszał, że wszystkie teorie do tego tylko służyć mają, by zjawiska przejrzeć i uszeregować i że wszelka teoria, która temu zadość nie czyni, musi być odrzucona. Zdawał on sobie również sprawę z trudności osobistych, które sprzeciwiają się zastosowaniu tych zasad. Wszak sam napisał on w pewnej polemice, że do poglądu teoretycznego, który się przez dłuższy czas przechowywał, można się tak głęboko przyzwyczaić, że zupełnie jest niepodobna wówczas od faktów samych odróżnić teorię, która była przecież wynalezioną dla ich uzmysłowienia. Teraz właśnie zdarzyło się, że Berzelius sam stał się przykładem tej prawdy psychologicznej. W ciągu całej swej pracowitej działalności naukowej wystarczała mu zawsze tak doskonale teoria dualizmu, że nie postawił sobie pytania, czy też nie istnieją pewne działy wiedzy, które w tej teorii nie mogą się dobrze wyrazić, lecz przeciwnie, utożsamiał granice teorii elektrochemicznej z granicami nauki samej

i wszystko co wykraczało poza tę teorię zwalczał, jako rzecz nienaukową.

Wyniknął stąd długi i zacięty spór między Berzeliuszem a młodszymi badaczami w tej dziedzinie wiedzy. Gdy początkowo francuzcy chemicy, mianowicie Dumas i Laurent zwrócili uwagę na możliwość zastąpienia wodoru w związkach organicznych chlorem, w gronie chemików, wychowanych w poglądach Berzeliusa, powstał tak wielki opór i oburzenie, że Dumas zaraz oświadczył, że on tylko formalnie to podstawienie pojmował. Natomiast Laurent rzeczywiście wierzył w istotne podstawienie wodoru chlorem. Liebig ogłosił w swoich *Annalach* żartobliwy list Wöhlera do Berzeliusa, w którym tenże ośmieszał teorię podstawienia: zdawało się, że zwycięstwo pozostanie za Berzeliuszem. Ale najwyższa instancja, której i Berzelius poddawać się musiał — doświadczenie — rozstrzygnęła na korzyść nowatorów. Coraz więcej faktów przemawiało za tem, że w takich podstawieniach wodoru chlorem, tworzą się ciała, które mają budowę taką samą jak ciała pierwotne. To też nawracał się jeden przeciwnik za drugim. Nie wszyscy wprowadzili bez zastrzeżeń za Dumasem, który (z właściwym mu pośpiechem we wnioskowaniu) począł twierdzić, że własności związków chemicznych zależą wyłącznie od położenia, a nie od natury składających pierwiastków. Nie można jednak było zaprzeczyć, że w pewnych warunkach zwykły wpływ na-

tury pierwiastków na własności związków stosunkowo staje się bardzo nieznacznym.

Berzelius wprawdzie nie ustąpił, ale jego zaślępy go opuściły. Liebig był początkowo jednym z największych wielbicieli wielkiego szweda, który odrazu zyskał sobie przyjaźń ucznia. Obecnie wskutek tego sporu coraz bardziej stawał w sprzeczności ze swym starym mistrzem, który dał się porywać do gorzkich i niesprawiedliwych napaści. Wreszcie jawne zerwanie stało się nieuniknione. Wyjaśnienia naukowe, za których pomocą Berzelius chciał pogodzić teorię elektrochemiczną z wciąż nowymi odkryciami chemii organicznej, stawały się coraz bardziej naciągane i niedostateczne. Wreszcie człowiek, który w przeciągu całego pokolenia przewodził i rządził myślą naukową w swojej dziedzinie wiedzy, został opuszczony przez wszystkich pracowników w nowej dziedzinie.

Berzeliusa spotkał więc los, który nie oszczędza żadnego z twórców nauki, chyba że umrze młodo lub też zawczasu ustąpi z pozycyi kierowniczej. Wielkie postaci z dziejów ludzkości pozostają zwykle w pamięci z niezmienną świetnością, gdyż potomni tak zwykle je pamiętają, jakimi one były w najwspanialszym swoim okresie. Ale u każdego człowieka, który w jakiegokolwiek dziedzinie wpływał na swój wiek, dają się rozróżnić trzy okresy: z początku wyprzedza on znacznie swoich współczesnych i musi cierpieć wskutek tego, że ci nie chcą go rozumieć i nie chcą iść za nim. Do

tego dochodzi jeszcze naturalne działanie bezwładności, wskutek którego wszelka zmiana naszych poglądów, odrzucenie utartych dróg myślenia napotyka na opór. Wreszcie udaje się nowe myśli wprowadzić w życie. Najłatwiej przyjmuje je wrażliwa młodzież, na której prawo bezwładności mniej się odbija, gdyż u niej drogi myślenia nie przeszły jeszcze w przyzwyczajenie, a następnie bo posiada jeszcze znaczne zapasy energii do nowej pracy. Wytwarza się wielki ruch, który te nowe myśli utwierdza w wiedzy. Wówczas jednak owa młodzież właśnie poczyną dalej działać. Wódz musiał swego czasu zużyć całą energię na to, ażeby drogę wyłamać i największe przeszkody usunąć. Jego następcy mają już utartą drogę aż do tego punktu, do którego doszedł przewodca, wyczerpawszy swoje najlepsze siły, to też mogą obecnie z nowymi siłami dalej pracować.

To, co początkowo było osobistem dziełem owego przełomowego badacza, nabiera teraz własnego życia i tem lepiej samo dalej się rozwija, im lepsze i płodniejsze były owe idee. To też nieuniknienie zdarzyć się musi, że wódz, ów przewodnik nauki straci oddech, podczas gdy nauka dalej postępuje. Początkowo przewodnik wszystkimi siłami swemi wzruszył wóz wiedzy, teraz przy pomocy młodych współpracowników w tym drugim okresie tem szybciej naprzód się posuwa. Jeszcze przez czas pewien wódz może się utrzymać na czele, gdyż innych nie musi ciągnąć za sobą, lecz tylko wskazuje drogę, ale właśnie wskutek tego prze-

staje on mieć styczność z siłami istotnie czynnemi, i mimowoli próbuje on zatrzymać dawny kierunek, chociażby w nowych okolicznościach inny kierunek był bardziej pożyteczny. I nim się opatrzy, już wóz poszedł inną drogą niż ta, którą on wskazywał.

Potem rozpoczyna się trzeci okres, w którym jest tylko wybór między dwoma możliwościami. Jedna jest, by wódz usunął się na bok i bez przeszkody dał toczyć się wozowi po jego drodze, choć ośobiście jest zdania, że droga to błędna. Tak naprzykład postąpił Volta. Podczas gdy do odkrycia swego stosu rozwijał nader silną naukową działalność, po niem zamilkł prawie zupełnie, choć jeszcze długie lata życia przeznaczone mu były. Wielki wynalazek swój o ćwierć wieku przeżył i danem mu było wiedzieć jeszcze zwrot, jaki wywołał on w chemii. Ale strona chemiczna galwanizmu właśnie najmniej go interesowała, to też zrozumiałem jest, iż nie nęciło go iść za rozwojem wiedzy po drodze, którą uważał za zboczenie.

Drugą możliwością jest to, że uczony uważa za swój obowiązek służyć wiedzy, dopóki siły starczą, wówczas rozłam jest nieunikniony. Nowo powstały ruch naukowy tem trudniej daje się powstrzymać, im silniejszego doznał impulsu. Wszelki opór jest daremny i obala tego, który mu się opiera. W daremnej walce przeciwko nowym prądom, które coraz mniej może rozumieć i oceniać, giną jego ostatnie siły i mąż, któremu ludzkość do wiecznej wdzięczności jest obowiązana, umiera zgorzkniały

i stroskany, gdyż dzieło, które zbudował, w jego przekonaniu rozpada się zupełnie. Ten los spotyka najsumienniejszych właśnie pracowników, gdyż ci właśnie tem więcej chcą zaznaczyć swe zdanie, im dalej nowe drogi odchodzą od tej, którą oni w swojej długiej i owocnej działalności uważali za słuszną. A tragiczną stroną tego rozwoju jest jego konieczność, nieubłagana sprzeczność między rozwojem wiedzy, liczącym się na tysiącolecia, a krótkotrwałem życiem jednostki ludzkiej.

U Berzeliusa wszystkie okoliczności tak się sprzegły, że nieubłagany los wielkich ludzi spotkać go musiał w całej pełni. Opanowanie ogółu wiedzy i sumiennosc w szczegółach sprawiały, że cały świat cywilizowany w ciągu całego pokolenia uznawał bezsprzecznie hegemonię Berzeliusa w chemii. Ale to właśnie przeszkadzało mu uznać, a choćby tylko spostrzedz różnicę między jego własnymi siłami a siłami nowej nauki. Im bardziej nauka szła własną drogą, tem bardziej uważał on za swój obowiązek ochraniać od wypaczenia i zboczenia to, co wypełniało całe jego życie. Te względy najwyższe wraz z niższemi, czy nieświadomie działającemi, skłaniały go do tego, by walki nie porzucać, ale prowadzić ją do ostatniego tchnienia. Jak dalece mieszał on wówczas teorye i fakty, przed czem sam był dawniej ostrzegał, świadczy często spotykany wtedy w jego pismach argument, że poglądy jego przeciwników już dlatego nie mogą być słuszne, gdyż są niezgodne z teorią elektrochemi-

czną. Ale nie powinniśmy ani ganić tego, ani drwić z wielkiego męża, sąd nasz wynikać musi z pełnej szacunku boleści, iż ograniczoność natury ludzkiej uczuwać się daje nawet u największych, o czym, ze względu na wdzięczność jaką im winniśmy, chętnie zapomniećbyśmy chcieli.

Z ostrej walki starej i nowej teoryi wynikło to, że różnice między niemi jak najwyraźniej zaznaczono. Przez to wraz z niesłusznymi wymaganiami dualizmu elektrochemicznego, obalono również i słuszne. Zamiast dawnego dualizmu w pojmowaniu wszystkich związków chemicznych wprowadzono równie radykalny unitaryzm. Berzelius nie zwrócił był uwagi na brak wyraźnego dualizmu u związków organicznych, natomiast nowe poglądy przeoczyły niewątpliwy dualizm w budowie soli. Dopiero w ostatnich dziesiątkach ubiegłego stulecia rozwój elektrochemii słusznie rozdzielił i ocenił oba poglądy: dualistyczny i unitarystyczny.

Najważniejszym faktem z nowego punktu widzenia stało się zjawisko podstawienia. Jeśli dwa tak odmienne pierwiastki jak wodór i chlor mogą się wzajem podstawiać, przyczem budowa ciała się nie zmienia, to tembardziej dziać się to musi u pierwiastków podobniejszych. Około jakiegoś podstawowego związku można zgromadzić prawie niezliczoną ilość pochodnych, które wszystkie z tamtego związku podstawowego dadzą się wyprowadzić przez podstawienie. Najodpowiedniejszymi ciałami podstawowemi okazały się związki wodorowe i che-

nia organiczna zgrupowała swe związki około podstawowych węglowodorów, podstawiając ich atomy wodoru innemi pierwiastkami

Taka była zasada teorii rdzeniów Laurenta. Teorya ta nie była powszechnie przyjęta, chociaż ze względu na jej systematyczną przejrzystość, Gmelin wprowadził ją do swego wielkiego podręcznika chemii.

Jak to się zwykle zdarza, nawet w największych przewrotach znaczna część dawnego materiału z obalonej teorii została użyta do zbudowania teorii nowej. Że niektóre grupy zachowują się podobnie do pierwiastków o tyle, iż z jednakowemi pierwiastkami tworzą podobne związki, to jest faktem niezależnym od wszelkich teorii i ten fakt tworzy niezniszczalną część teorii rodników. To też rodniki chemiczne zostały przyjęte i do teorii substytucyi: rodniki te, podobnie jak pierwiastki, uważano za grupy podstawiające.

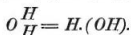
Stąd jednak znowu wytworzyła się nieograniczona swoboda możliwych kombinacyi. Zwłaszcza gdy uważamy grupy węglowodorowe również za rodniki, możemy bardziej złożone węglowodory uważać za produkty podstawienia prostszych. Rdzenie Laurenta straciły przez to znaczną część swej doniosłości systematycznej, zamiast niej wystąpiły rozmaite charakterystyczne typy związków.

Krok ten uczynił współpracownik Laurenta, Karol Gerhard (1816—1856). Ustanowił on typy: wodoru — HH , chlorowodoru — HCl ,

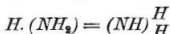
wody — O_H^H i amoniaku — $N_{H,H}^H$. Przez podstawienie pierwiastków lub grup złożonych, można z tych ciał otrzymać wszystkie inne związki.

Uderza nas, że początkowo wprowadzono jako dwa odmienne typy, wodór i chlorowódz, aczkolwiek oba jednak składają się z dwu atomów, to też istotnie typów tych nie uważano później za odmienne. Ze względu na swą wielką prostotę ten pogląd szybko się rozpowszechnił i w przeciągu kilku dziesięcioleci rządził formalnym układem chemii. Nowy pogląd rozciągnięto również i na sole, przeprowadzono gruntownie teorię wodorową kwasów i sole uważano za produkty podstawienia, gdzie wodór kwasowy zastąpiony jest przez metal. Nie wiele się troszczono wówczas o to, że pogląd taki niewątpliwie kaleczy dwoistą naturę soli: całkowite zainteresowanie naukowe było wówczas skoncentrowane na ciałach organicznych. Tu każdy dzień przynosił nowe ciała i nowe reakcje i było najbardziej koniecznem zadaniem, jakkolwiekby utrzymać w porządku to przelewające się bogactwo. Zwolna jednak i w teorii typów począł się ujawniać proces rozkładowy, który niezbędnie prowadzić musiał do jej zniszczenia. Źródło zguby leżało w tem, że schematowi typów brak właściwie jednoznacznej określoności. Wszelki, cokolwiek więcej złożony związek można bowiem, jeśli kto chce, zaliczyć równie dobrze do każdego typu. Najlepszym tego przykładem są typy same: wodę możemy przecie uważać za produkt podstawienia wodoru, gdzie jeden atom

wodorowy zastąpiony jest grupą wodorotlenową,



Równie dobrze można zaliczyć amoniak bądź do typu wodoru, bądź do typu wody:



Zatem włączono do tych typów, opartych na prawidłowości, ujawniającej się w rosnącej liczbie ich atomów wodoru, jeszcze pewne inne czynniki dowolne, które niezbędnie usunąć należało, aby typy pozbawić bezcelowej wieloznaczności.

Drogę ku temu znaleziono, rozpatrując rozmaitą wartość podstawiającą, jaką mają rozmaite pierwiastki i rodniki. Gdy wyobrazimy sobie, że ze związku, który istnieć może, usunięto jeden atom wodoru, to oczywiście reszta, jako rodnik, będzie zdolna połączyć się na nowo z jednym atomem wodoru, również będzie ona mógł zastąpić jeden atom wodoru w innym związku. To osobliwie przejawia się na rodniku OH, który możemy sobie wyobrazić, jako powstały z wody, przez utratę jednego atomu wodoru. Już przy pierwszych doświadczeniach z pojęciem podstawienia, ten rodnik tak nieodparcie się narzucał, że to częste jego występowanie, oraz izomerya z dwutlenkiem wodoru były używane za argument, mający dowodzić bezmyślności teorii podstawienia. Dopiero później Gerh ar d t uczynił ten rodnik jednym z kamieni węgielnych całej teorii. Jeśli ze związku, który istnieć może,

usuniemy dwa atomy wodoru, to powstaje reszta albo rodnik, który jest równoważny dwom atomom wodoru w każdym innym związku i t. d. W ten sposób można było nie tylko dla złożonych rodników, ale i dla pierwiastków samych oznaczyć tę wartość podstawiającą. Okazało się też np., że tlen jest dwu, a azot trójwartościowy. To była więc droga, która od rodników prowadziła znowu do samych pierwiastków i stąd dalej rozwinęło się pojęcie rozmaitych wartościowości pierwiastków. Właściwą wartość idea ta zyskała dopiero, gdy ten sposób rozumowania rozciągnięto na węgiel, najważniejszy pierwiastek chemii organicznej. Tutaj to okazało się, że węgiel musimy rozpatrywać jako pierwiastek czterowartościowy tak, iż metan CH_4 jest najogólniejszym typem związków organicznych. Przez należyte wielokrotne podstawienie rodników węglowodorowych w metanie, można otrzymać wszystkie pozostałe węglowodory. Już poprzednio pokazał był Laurent, że wszystkie pozostałe związki dadzą się z tych węglowodorów wyprowadzić.

Tak więc typy Gerhardta rozplynęły się w ogólniejszem pojęciu wartościowości pierwiastku. Dwa pierwiastki jednowartościowe, jak np. wodór i chlor mogą się łączyć tylko według pierwszego typu; pozostałe typy są tylko najprostszymi związkami wielowartościowych pierwiastków z wodorem. Każdy związek należy zatem do tylu rozmaitych typów ile wartościowości znajduje się w jego pierwiastkach, albo ogólniej należy on do wszystkich

typów, aż do tego, który wynika z najwyższej wartościowego jego pierwiastka.

Tę teorię strukturalną rozwinęli jednocześnie niezależnie od siebie Kekulé, Couper i Butleron około roku 1858. Teoria ta zyskała szybko zupełne powodzenie, przyczynił się do tego przede wszystkim wydany przez Kekulé'go podręcznik, w którym zastosowano nowe poglądy do całości wszystkich znanych wówczas związków organicznych. Dzieło Kekulé'go nie jest jednak bynajmniej konsekwentnie wykończone w duchu tych prostych, przed chwilą wyłożonych poglądów: przeciwnie, można łatwo dostrzedz, że podczas systematycznego opracowywania materiału, autor coraz lepiej wyjaśniał sobie te ogólne zasady. Ale przez to właśnie podręcznik ten tem skuteczniej ułatwił przejście od dawnych poglądów do nowych. Prawie każdy chemik przechodził wraz z autorem niejako sam od swych własnych dawnych poglądów do poglądów nowych. W drugiej części dzieła Kekulé'go przyłączyła się do tego wewnętrznego rozwoju autora, jeszcze druga, niezmiernie doniosła idea, mianowicie, stworzenie hexagonalnego wzoru benzolu. To wszystko tak podziało na Kekulé'go, że nie mógł on opętać duchów, które sam wywołał i jego epokowe dzieło pozostało niedokończone.

Wartość teorii strukturalnej polega przede wszystkim na dwóch okolicznościach; z jednej strony teoria ta daje lepszą i niedwuznaczną systematykę związków organicznych, aniżeli to czyniła dawna

teorya typów. Pozatem teoria ta dała wyjątkowo doskonały obraz dla znanych wówczas i odkrytych później przypadków izomeryi. Jak już poprzednio zwracaliśmy uwagę, zjawisko to, — istnienie ciał o jednakowym składzie, ale rozmaitych własnościach — wymagało właśnie nowej systematyki (t. j. nowego objaśnienia) na podstawie tej lub innej zasady metodycznej. Już teoria rodników w tym kierunku dawała pewne początki. Berzelius zwracał np. uwagę, że siarczan cynawy miałby ten sam skład chemiczny co i zasadowy siarczyn cynowy, gdyby takie ciało kiedykolwiek otrzymano. Różnica zawartości tlenu w zasadach jest w tym razie skompensowana przez odwrotną różnicę w ilości kwasu, tak, że całkowity skład pozostaje niezmienny. Podobnie można odszukać prawie niezliczoną ilość kombinacji, wedle których składowe pierwiastki ciała grupują się w rodniki.

Ten szemat był oczywiście o wiele za luźny, by według niego można było ze znanego składu obliczyć ilość możliwych izomeryi; istotnie do tego celu nawet nigdy go nie stosowano. Podobna uwaga tyczy się też teorii typów i w tej teorii nigdy nie można było być pewnym, czy dwom ugrupowaniom tych samych pierwiastków, według rozmaitych typów, odpowiadają dwa różne ciała czy też nie. Dopiero teoria budowy (teoria strukturalna) wprowadziła jaśniejszy związek między wzorem a ciałem, który on wyraża. Tym wzorom, w których wiązań atomowych nie można było sprowadzić do

jednakowej postaci, odpowiadać też muszą ciała odmienne. Gdzie nie można było zbudować odmiennych wzorów strukturalnych, tam też tylko jednego ciała spodziewać się należało.

To też swego czasu wielkie było zainteresowanie, gdy według danych piśmiennictwa naukowego zdawać się mogło, że istnieją dwa rozmaite ciała o wzorze CH_3Cl . Z czterowartościowym atomem węgla można tylko w jeden jedyny sposób powiązać 3 jednowartościowe atomy wodoru i jeden jednowartościowy atom chloru; to też teoria budowy przewiduje tylko jeden chlerek metylu. Badanie wykonane przez A. Baeyera — wówczas jeszcze studenta — pod kierunkiem Bunsena zdawało się potwierdzać różnicę obu chlorków metylu: jednego z kwasu kakodylowego, drugiego z alkoholu metylowego. Na badaniu tem opierały się też napaści ze strony teorii rodników na teorię strukturalną. Później jednak okazało się, że różnica między chlorkami metylu była tylko pozorna: polegała ona tylko na tem, że wówczas nie umiano jeszcze otrzymywać tego ciała — które w zwykłych warunkach jest gazem — w stanie czystym.

Teoria strukturalna odniosła podobnych tryumfów bardzo wiele. Okazało się, że może ona nie tylko objaśnić bardzo dobrze już znalezione przypadki izomeryi, ale również przewidzieć przypadki jeszcze nie odkryte i wskazywać drogi do ich otrzymania.

Utarło się twierdzenie o organizmach państwo-

wych, że utrzymują się tymi samymi środkami, przez które powstały. O teoriach chemicznych można raczej wygłosić wprost odwrotne twierdzenie. Te same zagadnienia doprowadzają je do upadku, które niegdyś spowodowały ich tryumf. W rzeczy samej około zagadnienia izomeryi toczyły się dalej wszelkie walki o teorię budowy: walki te wywołały najpierw odpowiednie rozszerzenie poglądów strukturalnych, a obecnie poczynają podkopywać cały gmach tej teorii.

Rozpatrzmy najpierw założenie teorii strukturalnej. Aby teoria wzajemnego wiązania, innemi słowy nasycanie się wartościowości atomów pierwiastkowych, dała zupełnie określony obraz, czy szemat rzeczywistości — niezbędnem jest uważać wartościowość za wielkość ściśle określoną, niezmienną. Tej konieczności Kekulé zupełnie był świadom i twierdził też zawsze, że wartościowość jest niezmienną cechą atomów pierwiastkowych. W dwu kierunkach jednak założenie to wcale nie zgadza się z rzeczywistością: popierwsze bowiem istnieją połączenia, których wzory strukturalne wymagają mniej wartościowości — mniej kresek łączących między niektórymi pierwiastkami — powtóre zaś istnieją również związki, których wzory strukturalne wymagają znacznie większej liczby kresek, niżby to zgodne było ze stałą wartościowością.

Kekulé znał przypadki i tego i tamtego rodzaju, próbował je też wyjaśnić przynajmniej formalnie, zapomocą dwu pojęć uzupełniających. Ciała pierw-

szego rodzaju nazwał nienasyconemi i twierdził, że w pewnych warunkach niektóre wartościowości, chociaż wzrastają, ale nie są czynne. Ciała drugiego rodzaju określił jako związki drobinowe i powstawanie ich przypisywał siłom innym, aniżeli te, które tworzą zwykłe związki chemiczne. Dowolność tego rozróżnienia starano się zmniejszyć przez ścisłe twierdzenie, że związki drobinowe nie mogą istnieć w stanie pary. Później przekonano się jednak, że tak nie jest, i wówczas zwolennicy teoryi wartościowości stałej, poczęli pisać rozprawy na temat, że związki drobinowe i w postaci pary też istnieć mogą.

Pozostało zatem tylko to jedno określenie, że te związki są istotnemi połączeniami chemicznymi, które ulegają prawu zachowania niezmienniej wartościowości, wszystkie inne zaś zaliczać trzeba do połączeń drobinowych.

Widoczne odrazu, że te pojęcia uzupełniające znowu niweczą najistotniejszą doniosłość teoryi strukturalnej, mianowicie jednoznaczny związek między ciałem, a wzorem jego. Jeśli mimo to ta teoria przez pół wieku utrzymała się prawie bez istotnych zmian, to należy wnioskować, że inne jej zalety są tak wielkie, iż o jej stronach ujemnych się zapomina. I tak też jest w istocie. Teoria ta w sposób zupełnie zadawalniający wyjaśnia ciała najważniejsze, owe bardzo złożone związki organiczne, a natomiast wyjątki pojawiają się dopiero u niektórych ciał prostszych, gdzie te uchylenia dają się łatwo za-

pamiętać. Swoje zadanie systematyzujące i heurystyczne wypełnia ona zatem zupełnie dostatecznie i dlatego pomimo istniejących luk utrzymała się dotąd.

Początkowo zupełnie naiwnie uważano wzory budowy tak, jak się je wypisuje na płaszczyźnie papieru i przyjmowano je za zupełnie wystarczający obraz wszystkich stosunków i izomeryi ciał. Okolicznościowo nieraz zwracano uwagę, że właściwie dopiero obraz przestrzenny może rzecz wyczerpywać. Uwagi te pozostały bez skutku, dopóki nie można było dokładnie wyrazić, na czym polega różnica między przedstawieniem rzeczy w przestrzeni, a na płaszczyźnie, dopóki się nie okazało, że tej nowej graficznej różnorodności odpowiada specjalna różnorodność związków chemicznych. Stało się to dopiero wskutek teorii van' t Hoffa o czworościennej atomach węgla i odtąd więcej zaczęto zwracać uwagi na te sposoby rozumowania. Gdy na podstawie tej teorii świetnie przepowiedziano niejedno zjawisko i w ten sposób potwierdzono teorię, wówczas uwaga szerszych kół chemicznych skłoniła się do tego rozszerzenia wzorów strukturalnych i dzisiaj *stereochemia*, takich właśnie wzorów używająca, stanowi ważną część systematyki chemicznej.

I tutaj także pewne zagadnienie o izomeryi uczyniło niezbędnem takie rozszerzenie wzorów strukturalnych. Znano dawno dwa kwasy izomeryczne, pochodzące przez dehydratację kwasu jabłkowego, a mianowicie kwas maleinowy i fumaro-

wy, którym w żaden sposób na płaszczyźnie odmiennej budowy przypisać niepodobna. Ciekawem jest obserwować — chociaż za długoby nas to zajęło, by to szczegółowo opisywać — jak początkowo próbowano wszelkich możliwych wykrętów, aby jednak uzasadnić odmienną budowę strukturalną tych ciał: nie udawało się to jednak nigdy. Znano również inne jeszcze podobne pary kwasów, jak np. dwa kwasy krotonowe. W podręcznikach siódmego dziesiątka ubiegłego stulecia, które, chcąc być dokładnemi, nie mogły przecie takich związków ominąć, spędzano je do osobnego kącika, gdzie miały pozostać w ukryciu.

Van' t Hoff, a jednocześnie i niezależnie od niego Le Bel wskazali wówczas, że wzory strukturalne, zbudowane w przestrzeni, wskazują takie rodzaje izomeryi, które z punktu widzenia wzorów płaszczyźnianych nie były dotąd uważane za ciała odmienne.

Zależnie od tego, czy cztery wartościowości węgla umieścimy w kwadracie, albo skierujemy w przestrzeni do naroży czworościanu, otrzymamy wówczas charakterystyczne różnorodności. Dwie pary ciał A, A i B, B możemy w kątach kwadratu rozmieścić w rozmaity sposób, a mianowicie jako ABAB lub też AABB, w czworościanie zaś wszystkie ugrupowania dadzą się na siebie nałożyć, a więc są równoznaczne. Doświadczenie wskazało, że stosunki, które możemy wyprowadzić dla czworościanu, wskazują istotnie obserwowaną liczbę izome-

rów u związków węglowych i dlatego szemat przestrzenny jest tutaj stosowniejszy. Druga okoliczność, która dopomogła do zwycięstwa poglądów van' t Hoffa tyczyła się pewnego specjalnego rodzaju izomeryi. Ten sam kwas gronowy, który niegdyś w rozwoju pojęć Berzeliusa odegrał taką ważną rolę, tutaj znowu spowodował rozwój ważnych poglądów chemicznych.

Już w roku 1848 Pasteur odkrył, że rozmaitemi sposobami można kwas gronowy rozłożyć na dwa kwasy: jeden z nich, to zwykły t. zw. prawoskrętny kwas winowy, drugi zaś jest także kwasem winowym, co do własności chemicznych i fizycznych zupełnie identyczny ze zwykłym kwasem, z tą tylko różnicą, że płaszczyznę polaryzacji światła o tyle stopni skręca na lewo, o ile zwykły kwas prawoskrętny skręca na prawo. Van' t Hoff dowiódł znowu, że jego wzory przestrzenne dają dla kwasu winowego dwa wzory, które co do przestrzennego ułożenia atomów, co do odległości i kątów są zupełnie identyczne. Ale te układy nie dają się na siebie nałożyć, lecz mają się do siebie tak, jak przedmiot i odbicie w zwierciadle — jak prawa rękawiczka do lewej. Dowiedziono dalej, że ilekroć wzór przestrzenny wskazuje na taką rozmaitość w tych ciałach, odnajduje się też owe optyczne różnice, gdy zaś nie można wyprowadzić dwóch wzorów symetrycznych, to i ciała owe nie mają wpływu na płaszczyznę polaryzacji.

Gdy wreszcie pewne istniejące jeszcze sprze-

czności udało się usunąć, wykazawszy w nich błędy eksperymentalne, wówczas stereochemia została gorąco przyjęta i obficie opracowywana. Wogóle dotąd spisywała się ona tak dobrze, że zupełnie nie można o tem wątpić, iż różnorodność zjawisk chemicznych istotnie bardzo ściśle daje się przez te wzory wyrazić. Hypoteza czworościennych atomów węgla okazała się pożyteczną w obu kierunkach wymaganych od dobrej hipotezy: zarówno w usystematyzowaniu istniejących doświadczeń, jako też w pobudzeniu do nowych badań, których wyniki teoria umiała przepowiedzieć. To też nic dziwnego, że dzisiaj stereochemia uchodzi za zupełnie pewną część wiedzy i wciągnięta jest nawet do elementarnego wykładu chemii organicznej.

Spójrzmy jednak na losy dotychczasowych teorii chemicznych, a zobaczymy stale powracające zjawisko. Najpierw rozwija się teorię, aby zapomocą wybranego szematu wyrazić różnorodność znanych związków chemicznych. Naturalnie wybiera się taki szemat, w którym ta różnorodność dokładnie wyrazić się daje i dlatego wszelka teoria doskonale odpowiada zawartości wiedzy ze swego okresu. Ale zawartość wiedzy bezprzestannie zwiększa się i zmienia, to też niezbędnie prędzej lub później następuje chwila, gdzie te dwie różnorodności, różnorodność faktów doświadczalnych i różnorodność szematu teoretycznego już sobie wzajemnie nie odpowiadają. Wówczas skoro z teorii, którą łatwiej wzrokiem ogarnąć, nic się więcej wydobyć nie

daje, próbuje się naginać fakty. Ale fakty na dalsze mety są odporniejsze niż wszystkie teorye, a raczej niż ich konserwatywni obrońcy, i wówczas staje się niezbędnem, albo należycie rozszerzyć dawną teoryę, albo zastąpić ją odpowiedniejszą nową. Nowy szemat jest oczywiście lepiej zastosowany do właśnie poznanych faktów, z tego też powodu pozwala przewidywać nowe fakty nieznane jeszcze, ale z punktu widzenia nowej teoryi analogiczne do już istniejących. To też nowa teorya początkowo zdumiewająco się potwierdza. Ten stan trwa krócej lub dłużej, zależnie od tego, czy nowa teorya mniej lub więcej szczęśliwie była dobrana, lecz wreszcie nastaje znowu chwila, że jakieś fakty nie chcą się dobrze z teoryą pogodzić. Wówczas poczyną się gwałtowne staranie, by nanowo ze sobą pogodzić teoryę i fakty, narzuca się siłą hipotezy uzupełniające i dopiero, gdy się pozna niepowodzenie wszystkich takich przeróbek, staje się znów niezbędną sanacya radykalna.

Ten drugi okres zdaje się obecnie zbliżać dla chemii strukturalnej i stereochemii. Dwojakie pojawiają się różnice między teoryą a faktami. Po pierwsze, odkryto więcej przypadków izomeryi niż ich można było przewidywać, według wzorów strukturalnych na płaszczyźnie czy w przestrzeni. Powtóre, w dziedzinie związków optycznie czynnych, na polu największych tryumfów stereochemii, wystąpiły zjawiska, które wydają się tem niebezpieczniejszymi, że tyczą się stosunkowo prostych przypadków.

W przypadkach tych chodzi o zamianę związków optycznie czynnych na inne związki czynne i o powrotną zamianę tych produktów na związki pierwotne. Tu należałoby się spodziewać, że gdy wymienimy tylko jeden atom na inny, a ten nowy atom znowu na atom pierwotny, to otrzymamy związek skręcający płaszczyznę polaryzacji w tym samym kierunku co związek pierwotny. Wprawdzie znamy przypadki, gdzie optyczna czynność w takich reakcyach znika zupełnie. Pochodzi to stąd, że ze wszystkich możliwych form, najtrwalszą formą jest mieszanina lub też związek obu odmian prawo i lewo skrętnych. To też mieszanina taka powstać musi, gdy podobna przemiana wywołana np. przez katalizatory wogóle się rozpocznie. Ale nie obserwowano nigdy zupełnej i bezpośredniej zamiany jakiegoś ciała optycznie czynnego na czynne odwrotnie, taka zamiana byłaby też sprzeczna z zasadami energetyki. Otóż P. W a l d e n zauważył, że gdy się zamienia kwas jabłkowy na chlorowco-bursztynowy, np. działaniem chlorku lub bromku fosforu, to przy zachowaniu należnych ostrożności można otrzymać rezultaty prawidłowo, mianowicie z lewoskrętnego kwasu jabłkowego — prawoskrętny kwas chlorowo-bursztynowy, z prawoskrętnego zaś jabłkowego — lewoskrętny. Natomiast gdy zamieniamy kwas chlorowco-bursztynowy powrotnie na kwas jabłkowy działaniem zasad, to wówczas, zależnie od użytej zasady można uzyskać albo pierwotny kwas jabłkowy albo jego antypodę opty-

cznego. Również z czynnego kwasu asparaginowego można zależnie od użytej reakcyi otrzymać prawoskrętny lub lewoskrętny kwas jabłkowy. Zatem można, zachowując zupełną optyczną czynność, dojść z jednego i tego samego ciała do obu symetrycznych konfiguracyi, nie przechodząc przez stadium związków t. zw. racemicznych.

Fakt ten zdaniem mojem jest zasadniczo sprzeczny z podstawami stereochemii. Zwykły wybieg zapomocą przestawienia drobinowego tu nie wskóra, gdyż przestawienie wszelkie doprowadzić może tylko do związku racemicznego, nigdy zaś do związku optycznie czynnego z odwrotnym kierunkiem skręcenia. Oczywiście, nie można jeszcze twierdzić, że niema wyjścia z tej trudności. Jak sądzę jednak, wszelka poważna próba w tym kierunku musi wstrząsnąć i zmienić znacznie dotychczasowe podstawy poglądów stereochemicznych.

W całym tym wykładzie ostatnim posługiwałem się bez wszelkich zastrzeżeń atomistycznym czy drobinowym sposobem wyrażania: niema bowiem dotąd innego sposobu. Pozostałbym przeto niezrozumiany, gdybym tu próbował inaczej się wysławiać. Ale skoro dotąd starałem się zawsze dać zamiast powłoki hipotez stosunki rzeczywiste, w ich istotnych prawach, tj. w związkach stałych pomiędzy wielkościami uchwycić i mierzyć się dającymi — to i tu powstaje pytanie, czy można podobnej operacyi dokonać również z pojęciem budowy używanem w chemii organicznej. W rozmo-

wach z kolegami chemikami zwracałem nieraz uwagę, że pojęcie atomu nie jest niezbędne dla wyłożenia i zrozumienia zasad chemii — prawie zawsze odpowiadano mi wówczas: co jak co, ale już własności związków organicznych nie podobna wyłożyć bez teorii atomistycznej, a przez to niezbędność teorii tej jest dowiedziona.

Muszę tu przyznać odrazu, że nie znam zgola wykładu związków organicznych bez teorii atomistycznej i że nie mógłbym też teraz jeszcze wykładu takiego podać choć na próbę na kilku związkach. W przeciągu stulecia prawie wszystkie badania naukowe w tej dziedzinie wyrażano wyłącznie zapomocą teorii atomistycznej i z tego powodu formy tej teorii tak się udoskonaliły, a badanie naukowe ze swej strony mimowoli w taką zwróciło się stronę, że z konieczności wynikło stąd zupełne przystosowanie się teorii tej z jednej, a wiadomości naszych — z drugiej strony. Mimo to muszę tu wypowiedzieć, że jestem przeświadczony, że niedługo już może stanie się rzeczą możliwą i te fakty przedstawić bez pomocy wszelkich hipotez. Przekonanie swe opieram zaś na podstawach następujących.

Związki chemiczne ze swemi stosunkami genetycznymi i z przypadkami izomeryi są pewną określoną prawidłową wielorakością. Gdybyśmy znali matematyczne prawo tj. wielorakości, to znalibyśmy odrazu zupełną i doskonałą systematykę wszystkich związków znanych czy nieznanymi jeszcze, znalibyśmy wówczas stosunki genetyczne między temi wszystkie-

mi ciałami. Wystarczałoby do tego, byśmy znali własności wszystkich ciał jako funkcyę pewnych odpowiednich zmiennych. Skład chemiczny należy do liczby tych zmiennych. Że ta zmienna sama nie wystarcza jednak jeszcze — to wynika już z faktu izomeryi. Musimy zatem szukać jeszcze innej zasadniczej zmiennej, również nie hypotetycznej i mierzyć się dającej.

Zmienną taką odnaleźć możemy w ilości energii zawartej w ciałach. Bez wszelkich zastrzeżeń związku izomeryczne tem się pewnie odznaczają, że w jednakowych warunkach zawierają rozmaite ilości energii. Ze wszystkich określeń izomeryi, to określenie właśnie wydaje mi się najodpowiedniejsze, nie mieści ono bowiem niedowiedzionych hipotez i podaje najbardziej wyraźną różnicę między izomerami. Ta różnica w zawartości energii sprawia, że wogóle w pewnych określonych warunkach tylko jedna jedyna forma może być trwałą. U ciał stałych może to być ciało chemicznie czyste, o ile rozmaite izomery nie tworzą ze sobą roztworów stałych. Jeżeli zaś te ciała są cieczami lub gazami, to wówczas formą trwałą jest zawsze mieszanina wszystkich izomerów, których skład zależy od ciśnienia i od temperatury.

Izomery organiczne odznaczają się zwykle bardzo wielką trwałością, to znaczy, iż na formy trwałe zamieniają się tak powoli, że zwykle nie mamy sposobności obserwować tego procesu przemiany. Prócz tego, jak dotąd celem chemików organicznych było

wytwarzać warunki, w których właśnie powstają produkty jednolite, nie zaś badać takie stany równowagi. Chemia organiczna jest w znacznej części chemią takich przemieniać się mogących ciał przejściowych; dla zrozumienia istniejących tu możliwości nie wystarczają jeszcze dotąd prawa mechaniki chemicznej, te prawa tyczą się bowiem przede wszystkim *f o r m t r w a ł y c h*. Jeżeli to wszystko co powiedziałem złączymy razem, to dochodzimy do wniosku, że systematykę związków organicznych będziemy mogli wytworzyć bez udziału hipotez w ten sposób, że, posiłkując się tylko składem chemicznym i zawartością energii w połączeniach, ustalimy jakie cechy ma różnorodność form trwałych. Ale przez to uporządkujemy tylko stosunkowo drobną część istniejących różnorodności: jeszcze stworzyć będziemy musieli teorię *nie*trwałych ciał przejściowych i dopiero to da nam zupełny przegląd wszystkich znanych i możliwych ciał.

Te *f o r m y* przejściowe odznaczają się następującą ciekawą własnością. W zjawiskach stosunkowo prędkich, zachowują się one jako określone ciała o pewnych określonych własnościach. Im wolniejsze jednak są reakcye, lub też im krótszym uczynimy czas potrzebny do wzajemnej przemiany tych ciał, tem bardziej zaciera się samodzielność poszczególnych form i w rezultacie istnieje tylko jedna jedyna, której własności zależą od wspólnych cech wszystkich ciał pojedynczych. Znamy niektóre bardzo proste związki organiczne, odzna-

czające się tak wielką szybkością reakcyi przemiany, że niepodobna było wyodrębnić ich ciał pojedynczych. Wskutek tej własności ciała te reagują wedle wzorów, wyrażających oba ich składniki; o istocie tych ciał spierano się nieraz, aż wreszcie zebrano je w jedną grupę systematyczną ciał tautomerycznych.

Pozatem zwrócimy jeszcze uwagę, że tautomeria związana jest ze stanem ciekłym, natomiast ciała stałe mają ściśle określone wzory. Pochodzi to stąd, że roztwory dwu lub więcej ciał izomerycznych — a za roztwory takie poczytać musimy ciała tautomeryczne — mogą istnieć tylko w postaci ciekłej, nie zaś w postaci stałej. Dochodzimy zatem do wniosku zdumiewającego z punktu widzenia zwykłych pojęć chemicznych, że budowa i wzór związku chemicznego zależy od tego, czy związek ten jest stały, ciekły, czy też gazowy.

Te stosunki między rozmaitymi izomerami uczą nas, że oprócz form bezwzględnie trwałych istnieć mogą również formy uboczne, mniej trwałe: przyszła teoria związków organicznych będzie musiała odpowiednio uwzględnić ich warunki powstawania i istnienia.

»Funkcja egzystencyi« związków organicznych, zależna od składu i zawartości energii, posiadać będzie tę ciekawą własność, że przy pewnym określonym składzie chemicznym nie będzie dopuszczać wszelkich możliwych zawartości energii, ale przybie-

rać będzie tylko niektóre, ściśle określone i stwierdzone zawartości.

O tem ogólnem zagadnieniu w dzisiejszym stanie rzeczy nic więcej powiedzieć bym nie mógł. Widzimy stąd, że chemia organiczna nie mogła istotnie inną iść drogą, aniżeli tą, którą rzeczywiście poszła: zadowolnić się musiała tem pozornem szematyzowaniem zjawisk na powstawaniu znanych reakcyi tworzenia się i przemiany ciał organicznych. Że ta szematyzacya posługiwała się wyłącznie hipotezą atomistyczną — to jest już jednak rzeczą przypadku dziejowego, koniecznem to jednak nie było zgoła.

Elektrochemia.

Z poprzedniego wykładu dostatecznie widoczna, jak wielki wpływ wywarła Berzeliusowska teoria elektrochemiczna na zagadnienie o budowie chemicznej ciał. Stąd też jest rzeczą bardzo ważną nie tylko poznać źródła powstania tej teorii, ale zarazem uprzytomnić sobie związek między zjawiskami chemicznymi a fizycznymi.

Dzisiaj wydawałoby się powszechnie rzeczą zupełnie naturalną, że już przy pierwszym badaniu zjawisk galwanicznych powinien być się narzucić ich związek ze zjawiskami chemicznymi. Ale należy tutaj pamiętać o tem, że w epoce t. zw. prostego galwanizmu — a więc nim nauczono się łączyć ogniwa w dowolnej ilości na złożoną baterję — umiano wytwarzać tylko bardzo drobne siły elektrobodźcze, takie np. jakie powstają przy zestawieniu dwu metali i jednej cieczy. Ogniwa takie w najlepszym razie dają siłę elektrobodźczą ok. 1 volta. Polaryzacja, występująca w zwykłych elektrolizach i utrudniająca, a nawet przerywająca jej przebieg, waha się też około tej

samej wartości. Z takim ogniwem nie można zatem wykonać stałej, prawidłowej elektrolizy, to też z niewyraźnych zjawisk wówczas występujących wyciągnąć prawa, tyżące związku między zjawiskami elektrycznymi a chemicznymi — było też rzeczą bardzo trudną.

Aleksander Volta, ów genialny fizyk, który z doświadczeń Galvaniego nad udkami żabiemi wysnuł znakomitą i konsekwentną teorię wzbudzania elektryczności przez zetknięcie — Volta — rzecz to dziwna — zupełnie pomijał zjawiska chemiczne, z któremi spotykał się przecież ciągle w swych doświadczeniach. Utlenianie się płyt cynkowych uważał on w najlepszym razie za przykre zjawisko poboczne, które zmuszało go do ciągłego starannego czyszczenia płyt, utleniania tego nie traktował jednak jako istotną część zjawiska. Inny zaś badacz doszedł pierwszy do fundamentalnego odkrycia, że szereg napięć metali, ustanowiony i uzasadniony przez Voltę, jest identyczny z szeregiem metali, ustawionym według ich łatwości utleniania: na dodatnim krańcu stoją najłatwiej utleniające się metale, na ujemnym końcu natomiast metale szlachetne. W szeregu napięć metale ustawione są ściśle w tym samym porządku, w jakim się wzajem stracają ze swych roztworów.

To zasadnicze odkrycie zawdzięczamy Janowi Wilhelmowi Ritterowi (1776—1810). Jego imię jest mało znane, chociaż zasługuje na to, by je uważano za jedno z pierwszych w ele-

ktrochemii. Oprócz tego odkrycia bowiem dokonał on jeszcze wielu innych, które również mają podstawowe znaczenie w elektrochemii. W blasku nazwisk Volty i Davy'ego nazwisko Rittersa ustąpiło w cień, przyczynił się do tego również niejasny i napuszony styl Rittersa, ale dziś dzieje wiedzy poczynają oddawać mu sprawiedliwość i Ritter coraz powszechniej uważany jest za jednego z wielkich elektrochemików. Powszechniej uwagi świata naukowego nie obudziły jednak ani nieoczekiwane prawa, odkryte przez Rittersa, ani ciekawe doświadczenia, któremi je wyjaśnił. Stało się to dopiero wtedy, gdy Volta wynalazł swój stos i w ten sposób pokazał, jak można dowolnie powiększyć napięcie ogniw elektrycznych. Bardzo zabawnym jest własny opis Volty o tem wielkiem odkryciu. Zaczyna on od tego, że właściwie chodzi tu o coś zbytecznego, gdyż już przedtem rozwinął całą teorię zjawisk galwanicznych i pomiarami je uzasadnił. Trzeba tu jednak mierzyć bardzo drobne siły, a są ludzie, którym nie wystarcza, że słomka jego elektrometru posuwa się o kilka linii, ci chcieliby aby ona odrazu uderzała o ściankę przyrządu. Tak samo nie zadawalnia wielu mała iskra elektryczna, iskra ma dla nich porządnie trząsкаć. Aby właśnie takim niedowiarkom pokazać szczegółowo całą teorię na większą skalę, Volta podaje swój sposób powiększania działań elektrycznych przez zestawienie pojedynczych ogniw w stos. Po-

czem opisuje on swoje wielkie odkrycie — swój stos i swoją baterię naczyniową.

Volte samego w tej sprawie to zaś tylko ciekawi, że zapomocą takiego stosu można dokładnie naśladować uderzenia ryb elektrycznych. Dokładnie też opisuje jak można obszyć taki stos w skórę, dorobić doń sztuczną głowę i ogon i w ten sposób jak najdokładniej naśladować węgorza elektrycznego. Nas uderza w tem, że wspomina on o tem, iż w tych doświadczeniach oba druty od końca swego stosu zanurzał do wody: musiała wtedy niewątpliwie nastąpić elektroliza z wywiązywaniem gazów, ale o tem Volta nie wspomina ani słowa. Czy był wówczas dotknięty ślepotą, czy też przeczuwał może, że te wywołane wówczas zjawiska chemiczne obalą kiedyś jego teorię, tak przenikliwie zbudowaną o elektryzacyi przez zetknięcie?

Jakkolwiek rzecz się miała, doniosłym przyrzędem elektrochemicznym stał się stos Volty dopiero wtedy — i to natychmiast — gdy przeszedł w inne ręce. Odkrycie swoje Volta opisał w liście przysłanym do Banksa, prezydenta towarzystwa królewskiego w Londynie, dla ogłoszenia w *Philosophical Transactions*, wydawanem przez to towarzystwo. Banks jeszcze przed wydrukowaniem pokazywał ten list wielu swoim kolegom, a ci powtarzali te ciekawe doświadczenia, opisane przez Voltę. Przy takiej właśnie okazji dwaj z nich, Nicholson i Carlisle, którzy ani przedtem, ani potem, nie odznaczyli się żadnemi naukowemi odkryciami, do-

strzegli, że skoro przewodniki od końców stosu Volty zanurzymy do wody, tak by się w niej nie stykały, na przewodnikach tych poczynają wywiązywać się gazy. Wkrótce przekonano się, że gazami temi są po jednej stronie wodór, po drugiej zaś tlen. Również dostrzeżono, że rozmaite metale wydzielają się z roztworów swych soli i to zawsze na drucie połączonym z ujemnym końcem stosu. Te doświadczenia pobudziły do nieskończonej liczby innych, wykonywanych w najrozmaitszych kierunkach, tak że wkrótce powstała oddzielna nauka: elektrochemia. Bardzo różnym bywał stosunek tej nauki do chemii ogólnej, chwilami córka zupełnie opanowywała swą matkę, w innych okresach znikła prawie zupełnie. Dopiero w czasach najnowszych ustalił się trwały stosunek: elektrochemia w swej własnej dziedzinie (w dziedzinie elektrolitów) ustaliła się stanowczo i, rezygnując z hypotetycznych nieoczekiwanych zdobyczy w krajach sąsiednich, spokojnie bada, jak dalece słusznymi środkami może rozszerzyć swój wpływ.

W rozwoju elektrochemii możemy przedewszystkiem rozróżnić trzy kierunki. Po pierwsze, stos Volty jest potężnym środkiem wywoływania reakcyi chemicznej, w ten sposób od początku okresu, którym się zajmujemy, powstała elektrochemia preparatywna i do dzisiejszej jeszcze chwili przy pomocy prądu elektrycznego odkrywamy nowe ciała i zarówno w nauce jak i technice nowe sposoby otrzymywa-

nia ciał. Powtóre, studyum przewodzenia prądu w elektrolitach doprowadziło do daleko idących wniosków. Zagadnienia tej kwestyi się ty-czące opracowywano w ciągu bardzo długiego okresu, ale najważniejszych odkryć dokonano dopiero w naszych czasach. Po trzecie, źródło napięcia elektrycznego w ogniwie było problematem już rozpoczętym i pozornie rozwiązanym przez Voltę. Problem ten ciągle jednak wymagał nowej jeszcze pracy i dziś jeszcze nie jest ostatecznie roztrzygnięty. Te trzy linie rozwoju elektrochemii będziemy rozpatrywali następnie obok siebie.

Ze wszystkich badaczy, którzy początkowo zajmowali się odkrywaniem i wyjaśnianiem działań chemicznych stosu Volty, najwspanialsze wyniki otrzymał Onufry Davy (1778—1829), młody fizyko-chemik niedawno wówczas mianowany profesorem w Royal Institution*).

Dzięki działalności Davy'ego i jego pośredniego następcy Faraday'a, postęp elektrochemii w ciągu

*) Nie należy mieszać Royal Institution z Royal Society (towarzystwo Królewskie), o którym poprzednio była mowa. Royal Society jest towarzystwem naukowym, takim jak Akademia na lądzie stałym. Royal Institution natomiast jest prywatnem stowarzyszeniem; członkowie tegoż za opłacane składki utrzymują zakład, w którym odbywają się dla nich wykłady naukowe, przeważnie popularne. Dla lepszego wykonania tych wykładów istnieje laboratorium, a uczeni, wykładający tam, mogą w wolnych godzinach zajmować się badaniami własnemi. W wyborze swych profesorów Royal Institution miało stale bardzo szczęśliwą rękę.

długiego okresu czasu był ściśle związany ze skromnem laboratoryum tego towarzystwa.

Prace Davy'ego miały bardzo skromny początek. Już bardzo wczesnie dostrzeżono, że po przejściu prądu elektrycznego około bieguna ujemnego powstaje reakcja alkaliczna, około bieguna dodatniego — reakcja kwaśna. Wydawało się początkowo, że zjawisko to występuje nawet wówczas, gdy się elektrolizuje nie roztwory solne, ale czystą wodę: ludzie obdarzeni dostateczną fantazyą, budowali na tem tle fantastyczne teorie. Davy przede wszystkim postanowił tu skonstatować fakty i rzeczywiście początkowo otrzymał wyniki, które zdawały się przemawiać za istotnem powstawaniem tych ciał z wody: najczystsza nawet woda Davy'ego dawała jeszcze to zjawisko, aczkolwiek znacznie słabiej. Ta okoliczność wzmocniła w Davym przekonanie, że chodzi tu tylko o zanieczyszczenie wody, im bowiem woda była czystsza, tem mniej kwasu i zasady znajdowano po elektrolizie. Już nieznacznie drobne zanieczyszczenia wystarczały, by zjawisko wywołać, np. szkło z naczyń już dostarczało na to dość ciał rozpuszczonych; potrzeba więc było osobnych środków ostrożności, by te źródła błędu usunąć. Pracując w naczyniach złotych — naczynia platynowe były jeszcze wówczas nieznanne — Davy doszedł wreszcie do tego, że nie pojawiały się już więcej po przejściu prądu na biegunach owe reakcje kwaśne i alkaliczne. Zadanie więc było tem samem rozwiązane.

Nie możemy tu iść za Davym w dalszych stadyach jego pracy. Rozpoznał on rychło, że prąd elektryczny z niesłychaną mocą rozkłada najrozmaitsze ciała chemiczne, to też jedno ciało za drugim poddawał działaniu tego nowego, potężnego czynnika. Wreszcie zastosował on go do rozwiązania jedno dawnego zagadnienia. Wówczas alkalia nie były jeszcze rozłożone na składniki prostsze, chociaż pod wielu względami zachowywały się one tak samo, jak tlenki metali. Davy poddał je działaniu prądu i stwierdził natychmiast ich rozkład: po jednej stronie ukazał się tlen, tak jak się tego spodziewano, po drugiej stronie natomiast metal — metal o nieoczekiwanych, zdumiewających własnościach. Było to ciało nietylko nader lekkie, ale zapalało się na powietrzu, a zwłaszcza łatwo, gdy rzucono na wodę. To też było trudno zebrać tych ciał dostateczną ilość dla badania — jakkolwiekbydź Davy otrzymał ich tyle, że poznał i stwierdził najważniejsze własności sodu i potasu.

Doświadczenia te wywołały niezmierne wrażenie, a odkrywca tych zjawisk stał się natychmiast europejską znakomitością. Powtarzano je i słuszność ich potwierdzono wszędzie: były one wówczas przedmiotem powszechnego zainteresowania, tak jak dzisiaj promienie Roentgena lub rad.

Rozwój późniejszy tej części elektrochemii nie przyniósł już dalszych niespodzianek lub odkryć doniosłych pod względem teoretycznym.

Mniej więcej pół stulecia później Bunsen

otrzymał kilka trudnych do uzyskania metali, przez elektrolizę stopionych ich soli chlorowcowych, gdy zaś w ostatniej ćwierci ubiegłego stulecia rozkwitła elektrotechnika i potrafi dziś tanio dostarczyć chemikowi dostateczną ilość tej łatwo podatnej energii elektrycznej — rozwinęła się wówczas dalej doniosła elektrochemia techniczna.

Ale te postępy szczegółowe nie wytworzyły żadnych nowych pomysłów kierowniczych — przeciwnie np. dziś ponownie otrzymujemy sód w zupełnie ten sam sposób, jak go po raz pierwszy wydzielił Davy.

Prawie jednocześnie z świetnymi odkryciami Davy'ego ogłoszono inną pracę, która wówczas przeszła prawie niedostrzeżona, bo tyczyła się zjawisk mało uderzających, ale z biegiem czasu miała wywrzeć wpływ o wiele donioślejszy od tamtych prac rozgłośnych. Praca ta była dziełem dwu młodych uczonych szwedzkich — Berzeliusa i Hisingera — i tyczyła się również rozkładu innych ciał złożonych przez prąd elektryczny. Zbadano pod tym względem przeważnie sole najpospolitsze np. saletrę, sól glauberską, sól kuchenną. Stwierdzono, że poprzednio już wspomniane zjawisko, iż na biegunie dodatnim — kwaśna, na ujemnym — alkaliczna występuje reakcja, jest zupełnie ogólne. Z tego spostrzeżenia — a nie jest ono zupełnie ścisłe, gdyż w elektrolizie soli metali ciężkich, wydzielają się na katodzie same te metale, a nie ich wodorotlenki — wywnioskował Berzelius nietylko

to, że kwas i zasada są to związki, z których sól otrzymać można, lecz i więcej jeszcze, a mianowicie, że kwas i zasada są składnikami soli i że w gotowym już nawet związku zachowują pewną samodzielność.

Poczęto więc rozpatrywać sole jako złożone z części dodatniej i części ujemnej i wnet ten sam pogląd rozszerzono i na wszystkie inne ciała. Według poglądów Berzeliusa każdy związek składać się miał z części dodatniej i części ujemnej. Te dwie przeciwne własności nie miały się jednak w związku kompensować zupełnie ściśle, tak że związek ten również być musiał albo dodatni albo ujemny i wedle tych swoich własności elektrycznych mógł dalej wstępować do związków wyższego rzędu. To samo rozumowanie tyczy się również i związków wyższego rzędu, tylko, że im bardziej złożony związek, tym słabszy musi być jego pozostały charakter elektrododatni czy elektroujemny. Na tem oto polega słynna elektrochemiczna teoria Berzeliusa.

Ta teoria Berzeliusa właściwie nie należy jednak do dziejów elektrochemii. Wynika to już choćby z tego, że nie dała ona pobudki do badań we wspólnych dziedzinach chemii i nauki o elektryczności. Berzelius sam już dalej nigdy podobnych doświadczeń nie wykonywał. Teoria Berzeliusa miała znaczenie wyłącznie dla systematyki chemicznej — i pod tym względem właśnie rozpatrzyliśmy ją poprzednio szczegółowo.

Ale nawet skutki badań doświadczalnych Davy'ego nie potrafiły stworzyć okresu stałych badań elektrochemicznych. Chemia poszła inną drogą. Związki, na których coraz bardziej skupiała się uwaga badaczy, związki organiczne nie stoją zgoła w wyraźnym związku z zagadnieniami elektrycznymi. Z drugiej zaś strony nauka o elektryczności rozwijała się przeważnie pod wpływem poglądów Volty. Wedle teorii Volty w jego ogniwie elektryczność powstawać miała przez zetknięcie rozmaitych przewodników. Teorya ta formalnie czyniła zadość wymaganiom, to też fizycy przyjęli ją bez zastrzeżeń; a i ci nieliczni chemicy, którzy jeszcze podobnemi zagadnieniami się zajmowali, również znajdowali się pod jej zupełnym wpływem.

To też potrzeba było nowych, istotnych odkryć, aby dać pobudkę do dalszego rozwoju. Zobaczymy dalej, że jednej pobudki nawet nie było dosyć, trzeba było pobudek wielu, aby wreszcie powstać mogła elektrochemia naukowa. Dopiero przed dwoma dziesiątkami lat rzecz dojrzała do tego, że na tylekroć uprawianej roli mogło się rozpocząć prawidłowe żniwo, na które pracował przedtem daremnie cały szereg wybitnych uczonych.

Rozpatrzmy teraz badania nad przewodzeniem prądu w elektrolitach. Już Volta odróżnił był przewodniki pierwszej i drugiej klasy. Do pierwszej klasy zaliczamy metale, które przewodzą prąd, nie ulegając przytem żadnej zmianie; przewodnikami drugiej klasy są te, które rozkładają się podczas

przewodzenia prądu. Do tej właśnie klasy należą wodne roztwory soli, kwasów i zasad.

Już pierwsze badania Nicholsona i Carlisle'a wykryły, że rzeczą zadziwiającą w elektrolizie nie jest tylko sam rozkład chemiczny. W tych miejscach, gdzie przewodniki metaliczne, prąd wiodące, zanurzają się w cieczy, wytwarzają się gazy, po jednej stronie czysty tlen, po drugiej czysty wodór. To zjawisko zgoła nie zależy od tego, jak długa jest droga w cieczy między dwoma biegunami. To też powstało wkrótce zagadnienie: jeśli po jednej stronie wywiązuje się tlen z rozłożonej wody, jak się to dzieje, że wodór na drugiej stronie natychmiastowo może się pokazać? Aby wodór miał się precisnąć od razu przez całą długość cieczy, wydawało się zgoła nieprawdopodobne, okazało się bowiem również, że zjawisko się nie zmienia, jeśli po drodze włączymy jeszcze jakiegokolwiek inne przewodniki drugiej klasy, nawet takie, które reagują z wodorem albo tlenem.

Pierwsza próba rozwiązania tej zagadki pochodzi od Theodora Grotthusa (1785—1822). Teorię, która dotąd nosi w elektrochemii jego nazwisko, ogłosił on, mając lat 20. Teorya ta polega na tem, że atomy możemy ułożyć w łańcuch, który składa się kolejno z wodoru i tlenu; ładunek elektryczny przewodników metalowych działa wtedy indukcyjnie: następuje wówczas w roztworze kolejno rozkład i łączenie się tych atomów, na podobieństwo *grande chaîne* w polonezie, z którego wy-

nika odrazu, że pierwiastki mogą się tylko wydzie-
lać na biegunach, zaś w środku roztwór, w którym
odbywają się te kolejne rozkłady i łączenia się
w końcu odnajduje się niezmiennym.

Teorya ta przez czas dłuższy była uznawana,
istotnie bowiem, oprócz części błędnych i przemi-
jających, ma także części zdrowe i trwałe. Taką
myślą trwałą jest przedewszystkiem to, że gdy przy-
puścimy, że składniki elektrolitu mogą się wzglę-
dem siebie przesuwac w ten sposób, że jeden skła-
dnik posuwa się w kierunku prądu dodatniego,
drugi zaś — w kierunku prądu ujemnego, wów-
czas środkowa część elektrolitu nie ulegnie żadnej
zmianie, a zmiany i rozkłady chemiczne wystąpią
tylko na krańcach, gdzie prąd wchodzi i wychodzi
z roztworu. Zobaczymy następnie, że dalszy rozwój
nauki korzystał z tego wyobrażenia wprawdzie
w sposób śmielszy, niż to stosownie do pojęć nau-
kowych swego czasu uczynił był Grotthus.

W ideach Grotthusa zaznaczyła się jedynie
tylko możliwość wyjaśnienia tej dziedziny nauki; dla
prawdziwej teoryi potrzeba jeszcze było dokładniej-
szych danych faktycznych.

Wkrótce też posunęły się dalej badania do-
świadczałne. Zwłaszcza Michałowi Faraday-
owi (1791—1867), następcy Davy'go w Royal In-
stitution, zawdzięczamy najważniejsze zdobycze. Już
wówczas, dzięki odkryciu indukcji elektrycznej i ele-
ktromagnetycznej, Faraday wyrobił był sobie bar-
dzo poważne nazwisko w nauce. Właśnie w związku

z temi badaniami nad indukcją zwrócił się był do zgłębiania elektryczności galwanicznej. Chodziło mu przede wszystkim o to, czy zależnie od sposobu swego powstawania elektryczność może wykazywać jeszcze inne różnice, prócz różnicy między dodatnią elektrycznością a ujemną, tak jak np. światło, które prócz natężenia, różni się jeszcze może barwą tj. liczbą drgań. Dla rozwiązania tej kwestyi trzeba było zmierzyć różne skutki wywołane przez elektryczność i stwierdzić, czy rozmaite skutki pozostają do siebie proporcjonalne, pomimo, że zmieni się źródło elektryczności. Z jednej strony można tu było użyć znanych już fizycznych skutków elektryczności, np. wywiązywania ciepła, odchylenia igły magnetycznej, z drugiej zaś miano użyć działań chemicznych. Co do chemicznego działania prądu wiedzano tylko, że działanie takie zachodzi, natomiast nie znano jeszcze, od jakich czynników rozmiar tego działania zależny. Zbadanie tej sprawy doprowadziło do wykrycia dwu bardzo ciekawych praw, które do dziś dnia noszą nazwę praw Faradaya'a. Po pierwsze, bez względu na ciało, poddane elektrolizie, ilość rozłożona tegoż jest proporcjonalna do ilości elektryczności, która przeszła przez elektrolit. Powtóre, ilości rozmaitych związków, rozłożone przez pewną ilość elektryczności, mają się do siebie jak ciężary drobinowe lub bardzo proste wielokrotności ciężarów drobinowych tych

ciał. Ilości ciał, wydzielone przez pewną ilość elektryczności są proporcjonalne do równoważników tych ciał i nazywa się je przeto nieraz **równoważnikami elektrochemicznymi**.

Już w jednym z poprzednich wykładów zwracałem na to uwagę, że mamy tu do czynienia z prawem bardzo podobnem do prawa gazów $p v = R T$. I tu współczynnik pojemności pewnej energii, mianowicie energii elektrycznej, przybiera tę samą wartość, dla chemicznie równoważnych ilości ciał. Istnieje jeszcze wiele praw tego samego rodzaju.

Prawa Faradaya skłaniają nas do wyobrażenia sobie, że z określonymi ilościami ciał związane są określone ilości elektryczności dodatniej czy ujemnej i że te ciała wraz ze swymi ładunkami poruszają się podczas elektrolizy. To wyobrażenie jest zgodne z teorią Berzeliusa. Można się było zatem spodziewać, że Berzelius z radością powita ten niespodziewany sukces z obozu fizyków, ale tu powtórzyła się historia Daltona i prawa Gay-Lussaca. Berzelius nie wierzył prawu Faradaya, a później zwalczał je nawet jako błędne. Przyczyna uporu Berzeliusa polegała na nieporozumieniu, bardzo jednak łatwem do usprawiedliwienia w owym czasie. Twierdzenie Faradaya, że ten sam prąd wydziela równoważne ilości najrozmaitszych związków, pojmował on w ten sposób, jakoby potrzeba było tej samej pracy dla rozłożenia rozmaitych związków, i temu właśnie zarzucał on, że przecież niewątpliwie, rozmaite sole nie-

wątpliwie z rozmaity siłą powinowactwa są utworzone. Dopiero później się okazało, że różnice w powinowactwie odbijają się na wartości siły elektrobodczej polarazacyi w elektrolizie, drugi zaś współczynnik energii elektrycznej — ilość ładunku elektrycznego — ma u wszystkich ciał tę samą wartość. Podobnie więc jak Dalton nie ocenił należycie prawa Gay-Lussaca, również i Berzelius zwalczał to właśnie odkrycie, które później miało się stać podwaliną dla odnowienia jego własnej teoryi. Opór Berzeliusa był zresztą równie daremny, jak opór Daltona i wkrótce powszechnie uznano prawa Faradaya.

Sam Faraday zresztą pod jednym ważnym względem nie doceniał należycie swego prawa, a mianowicie co do jego powszechności i ścisłości. Uważał on za rzecz możliwą i sądził, że doświadczeniem nawet to potwierdził, iż w elektrolitach oprócz przewodnictwa elektrolitycznego, połączonego z rozkładem, może się też odbywać przewodnictwo metaliczne bez rozkładu. Wówczas ilość rozłożonego ciała nie mogłaby być ściśle proporcjonalna do ilości przesłanej elektryczności. Późniejsze ścisłe badania stwierdziły, że prawo Faradaya jest najzupełniej ściśłem w bardzo rozległych granicach. Z tego, że w elektrolitach zjawiska chemiczne zachodzą tam tylko, gdzie prąd wchodzi albo wychodzi z roztworu, wywnioskował Faraday, że w elektrolitach elektryczność jest przenoszona przez elektrycznie naładowane cząstki elektrolitów i że na elektrodach, na miejscach wej-

ścia i wyjścia prądu, już tylko elektryczność sama dalej się posuwa, podczas gdy jej chemiczne podłoże pozostaje, i zjawisko chemiczne polega właśnie na tem, że to podłoże wydziela się w stanie już nieelektrycznym. Te cząstki elektrolitów, które posuwają się z prądem albo przeciw niemu, nazwał Faraday jonami tj. wędrowcami: k a t j o n e m — cząstkę posuwającą się w kierunku prądu dodatniego, a n j o n e m — w kierunku prądu ujemnego. Jakie części elektrolitów należy uważać za jony, co do tego Faraday nie rozstrzygnął rzeczy konsekwentnie i jednolicie: w jednym razie np. uważał za jony metale i chlorowce — w stopionym chlorku srebrnym, z którym osobliwie lubił eksperymentować, nie można przecież odszukać prostszych części, jak tylko srebro i chlor — ale już u soli potasowców np. Faraday gotów był za jony uważać kwas i zasadę, podobnież w amoniaku uważał za jon amoniak NH_3 .

Znaczna część rozwoju elektrochemii skupia się odtąd około zagadnienia o przewodzeniu elektryczności w elektrolitach, rozwój ten odbywa się w myśl zasadniczych poglądów Faradaya, usuwa tylko niektóre popelnione przezeń drobniejsze uchybienia.

Przedewszystkiem dzięki pracom Jana Fryderyka Daniells'a (1790—1845) ustalono ściślej pojęcie jonu. Potomni pamiętają o tym chemiku angielskim głównie dzięki jego ogniwu cynko-miedziowemu. W rzeczy samej przyrząd ten ma po-

ważną kartę w późniejszym rozwoju elektrochemii. Było to pewne ogniwo trwałe, niezmiennie i dlatego stało się podstawą do dokładniejszego mierzenia sił elektrobodźczych, będąc typem idealnej maszyny elektrochemicznej. Można słusznie twierdzić, że dopiero wówczas, gdy badania nad elektrycznością przez zetknięcie przestały się opierać na podstawowem doświadczeniu Volty, a zwróciły się do ogniwa Daniella, jako punktu wyjścia, dopiero wówczas można było konsekwentnie naukowo opracować ten rozdział wiedzy.

Również doniosłe były te jaśniejsze pojęcia, które Daniell wyrobił sobie o przewodzeniu elektrolitycznem. Zwracaliśmy przed chwilą uwagę, że u soli złożonych z dwu pierwiastków nie może być wątpliwości, jakie są ich jony.

Daniell wystąpił przeciwko uznawanemu wówczas podziałowi soli na sole tlenowe, a sole chlorowcowe i, wracając do dawniejszych już przez Davy'ego bronionych poglądów, twierdził, że również i w solach tlenowych jednym jonem jest metal, drugim zaś jonem — wszystkie pozostałe pierwiastki razem. Według teorii ówczesnej, rozwiniętej głównie przez Berzeliusa, siarczan magnezowy np. MgSO_4 składać się miał z zasady MgO i kwasu SO_3 . Te to bezwodniki musiały być zatem uważane za zasadę i kwas zamiast istotnych ciał Mg(OH)_2 i H_2SO_4 . Według Davy'ego i Daniella natomiast składnikami tej soli jest metal Mg i grupa SO_4 . — jon sulfanowy, jak go nazywał Daniell, jon sul-

f a t o w y, s i a r k a n o w y*), jakbyśmy go dzisiaj nazywali.

Warto zwrócić uwagę na to, że w tym samym mniej więcej czasie rozumowania czysto chemiczne usunęły Berzeliusowską tlenową teorię kwasów i zastąpiły ją teorią wodorową Davy'ego. Liebig dowiódł przekonywująco, że w teorii wodorowej można bardzo prosto przedstawić zawikłane stosunki kwasów wielozasadowych. Ta praca reformatorska Liebiga miała jednak na względzie przede wszystkim potrzeby chemii organicznej, to też jego idee powoli tylko wsiąkały do kół chemików — nieorganików i elektrochemików: ci jeszcze przez czas dłuższy trzymali się poglądów Berzeliusa.

Swoje nowe pojęcia o jonach Daniell przeprowadził w szeregu prac poświęconych wyjaśnieniu jednego specjalnego faktu, mianowicie temu, że około elektrod, gdzie prąd do elektrolitu wstępuje lub zeń wychodzi, zachodzą dziwne zgęszczenia lub też rozcieńczenia ciała rozpuszczonego w roztworze. Nie udało mu się rzeczy tej całkowicie wyjaśnić: wykonał to dopiero Wilhelm Hittorf (ur. w r. 1824). Hittorf nie tylko wyjaśnił to zagadnienie, ale również postąpił niemało naprzód w całym pojmowaniu przewodnictwa elektrolitycznego.

Jeśli bowiem trwamy przy zasadniczym poglądzie F a r a d a y a, że elektryczność z jonami przesuwa się przez elektrolit, wówczas możemy

*) Tj. anjon kw. siarkowego, wspólny wszystkim siarkanom i kwasowi siarkowemu. (Przyp. tłum.).

słusznie zapytać, jaka jest szybkość tego ruchu. Ta szybkość przejawia się właśnie w zjawiskach, badanych już przez Daniell'a. Oznaczmy przez K — katjon, przez A — anjon: możemy wówczas rozumować jak następuje. Jeżeli np. wędruje tylko sam katjon, anjon zaś pozostaje nieruchomy, to po przejściu prądu koncentracja anjonu musi być wszędzie taka sama jak poprzednio, podczas gdy od anody musiała odejść ilość katjonu zgodnie z prawem Faradaya i tę to ilość musi się odnaleźć na katodzie jako swobodny nadmiar. Naturalnie, że musimy się postarać o to, aby na elektrodach zaszły odpowiednie reakcje chemiczne z tymi składnikami elektrolitu — reakcje, które pozwolą oznaczyć ich ilość. Jony bowiem po utracie ładunku elektrycznego, zwykle same już istnieć nie mogą. Jeśli natomiast wędruje wyłącznie anjon, to wówczas koncentracja katjonu wszędzie będzie ta sama, natomiast koncentracja anjonu przy elektrodach się zmieni. Jeśli wreszcie posuwają się oba jony, wówczas u anody znajdziemy pewną stratę katjonu, koło katody zaś — pewną stratę anjonu. Te straty będą się do siebie miały tak, jak szybkości obu jonów.

Taką jest zasadnicza głęboka myśl Hittorfa. Przez analizę roztworu znajdującego się około elektrod możemy łatwo oznaczyć stosunek szybkości jonów w elektrolicie.

W całym szeregu prac klasycznych Hittorfa oznaczył ten stosunek szybkości jonów dla wielu elektrolitów i niejedna sporna wówczas kwestya che-

miczna wyjaśniła się w tych badaniach. Można by się było spodziewać, że to tak znaczne uproszczenie całego zagadnienia, skłoni szybko do tego, by powszechnie przyjęto ten nowy punkt widzenia. Stało się jednak zgoła inaczej. Hittorf był wówczas młodym, nieznanym człowiekiem, a nad tem zagadnieniem trudził się wówczas bez skutku nie jeden z powszechnie znanych uczonych. Wskutek niezbyt pięknego, ale zato bardzo ludzkiego, tj. bardzo powszechnego sposobu oddziaływania, zamiast radości z zdobytego postępu, wystąpiła zazdrość o lepsze wyniki człowieka zgoła nieznanego.

Przez ciche porozumienie wszystkich interesowanych, którzy wówczas kierowali opinią naukową, wyniki Hittorfa pozostały początkowo zupełnie bez wpływu.

Zmieniło się to dopiero wówczas, gdy F. Kohlrausch wynalazł łatwy i dokładny sposób mierzenia przewodnictwa elektrolitów i swoim sposobem wykonał bardzo wiele pomiarów. Oto jakie otrzymał on wyniki. Nazwijmy przewodnictwem drobinowem przewodnictwo, które między dwoma elektrodami odległymi o jeden centymetr ma roztwór, zawierający jeden mol elektrolitu: to przewodnictwo drobinowe u rozmaitych soli składa się zawsze z dwóch stałych, które zależą tylko od jonów tych soli. Uważajmy te stałe za ruchliwości jonów, wówczas możemy powiedzieć, że szybkość każdego jonu nie zależy zgoła od owego drugiego jonu, który z pierwszym razem tworzy sól. Kohlrausch na-

zwał swoje prawo, prawem niezależnej wędrówki jonów. Teraz zatem mamy dla wędrówki jonów dwie niezależne daty. Doświadczenia Hittorfa dają nam stosunek szybkości jonów, natomiast doświadczenia Kohlrauscha, dają nam sumę ruchliwości jonów. Wskutek tego musi oczywiście istnieć określony stosunek liczbowy między Hittorfoskimi współczynnikami przewodzenia i Kohlrauschowskimi danymi co do przewodnictwa. Oznaczmy szybkości katjonów K_1, K_2, K_3 znakami u_1, u_2, u_3 , szybkości zaś anjonów A_1, A_2, A_3 znakami v_1, v_2, v_3 , wówczas pomiary Hittorfa dają nam stosunek $u:v$, natomiast pomiary Kohlrauscha dają nam sumę $u+v$. Gdy dla jakiejś pary jonów A_1 i K_1 , oznaczono już stosunek $u_1:v_1$, przez pomiar przewodzenia, to wówczas możemy przewodnictwo tego elektrolitu u_1+v_1 , podzielić w tym stosunku i otrzymać ruchliwości obu jonów A_1 i K_1 oddzielnie. Mierząc przewodnictwo innych soli np. A_1K_2, A_1K_3, A_1K_4 czy soli A_2K_1, A_3K_1, A_4K_1 , otrzymujemy wartości u_1+v_2, u_1+v_3 itd. oraz wartości $u_2+v_1, u_3+v_1, u_4+v_1$ itd. Przez odjęcie wartości u_1 oraz v_1 można wtedy wyliczyć ruchliwości wszelkich znanych jonów. Z tych liczb można znowu obliczyć współczynniki przewodzenia $u:v$ i te liczby porównać z pomiarami Hittorfa. Również można zawczasu obliczyć przewodnictwa wszelkich kombinacji jonów, tj. wszelkich innych soli i porównać je z pomiarem bezpośrednim. Jednem słowem chodzi tu o stosunki bardzo podobne do odkrytych przez Richtera co do równoważ-

ników kwasów i zasad. Stosunki te, w ten sam sposób jak i tamte możemy porównać z doświadczeniem. Kohlrausch dowiódł, że wszystkie te stosunki liczbowe istotnie zachodzą ściśle i w ten sposób dobitnie dowiódł płodności naukowej poglądów Hittorfa.

Wyniki tych badań miały mieć jednak jeszcze donioślejsze skutki. Każdy jon wędruje z oznaczoną szybkością, bez względu na to, jaki jest drugi jon, z którym związany jest na sól. Związanie się jonów w sole nie wpływa zatem zgoła na ruchliwość jonów. To zaś jest zupełnie nie do pojęcia, jeśli wyobrazimy sobie według ówczesnych poglądów, że jony związane są ze sobą powinowactwem chemicznem, które w rozmaitych solach oczywiście rozmaite być musi. Jon potasowy np. wędruje z taką samą szybkością, jak jon amonowy, a przecież przypuszczano, że sole potasowe są utworzone przez najsilniejsze powinowactwo, natomiast sole amonowe przez najslabsze. Już Hittorf zwracał uwagę na tę sprzeczność względem zwykłych poglądów. Sole potasowe ze wszystkich najlepiej przewodzą prąd, najłatwiej zatem rozpadają się na swoje jony, podczas gdy sole rtęciowe bardzo źle przewodzą, a więc ich jony trwale są połączone. Zwykłe poglądy o sile powinowactwa chemicznego, są tu niejako jakby wprost odwrócone.

Wiedziano dalej, że dopóki polaryzacja na elektrodach nie wchodzi w grę, elektrolity zachowują się podobnie jak metale: nawet najdrobniejsza siła elektrodynamiczna wywołuje odpowiedni prąd, który

zależy tylko od przewodnictwa. Gdyby dopiero działaniem prądu elektrolit miał się rozpadać na jony, to potrzebaby na to było pewnej siły elektrobodźczej i od niej dopiero poczynawszy przewodzenie mogłoby się rozpocząć. Skoro w rzeczywistości tak nie jest, to już w r. 1857 Clausius — na zasadzie hipotezy drobinowej — przypuścił, że pewna niewielka część drobin soli już przez wzajemne zderzenie rozłożona jest na jony i że te jony właśnie sprawiają przewodnictwo. Jednak z takiej hipotezy wynikałoby, że przewodnictwo drobinowe musi być tem mniejsze, im roztwór jest bardziej rozcieńczony, gdyż zderzenia i spowodowany przez nie rozkład tem mniej mogłyby się zdarzać, im bardziej wskutek rozcieńczenia drobin oddalone są od siebie. Doświadczenie wskazuje jednak, że jest odwrotnie, przewodnictwo drobinowe wzrasta z rozcieńczeniem i zbliża się do pewnego *maximum*, które u wielu soli w łatwo wymiernych koncentracjach osiągnąć się daje. Zatem w myśl hipotezy Clausiusa należałoby raczej przypuszczać, że w roztworze rozcieńczonym jony zupełnie są od siebie oddzielone, że natomiast tem częściej się ze sobą łączą im w roztworach stężonych częściej się spotykają. Clausius nie mógł jeszcze wyprowadzić tego wniosku, gdyż nie znał jeszcze tego ostatniego faktu, natomiast uczynił to Swante Arrhenius (ur. 1859) i z nim rozpoczyna się nowa epoka elektrochemii. Przedewszystkiem przypuszczenie Arrheniusa możemy oczyścić od składników hipote-

tycznych, opierając się na prawie działania mas. Jeżeli rozpatrujemy jony jako ciała, które w pewnych warunkach istnieć mogą jako niezależne jednostki, w takim razie z prawa działania mas wynika, że ze wzrostem koncentracji musi nastąpić połączenie, z rozcieńczaniem natomiast rozkład na jony. Prawo działania mas pozwala nawet przewidzieć, jak zmienia się rozkład wraz z rozcieńczeniem i doświadczenie w bardzo wielu wypadkach jak najdokładniej potwierdziło te przewidywania.

Również zgodnie z teorią okazało się, że Kohlrauszkowskie prawo niezależnej wędrówki jonów jest zupełnie ściśle dopiero w bardzo wielkiem rozcieńczeniu, gdy rozkład na jony tj. dysocjacja elektrolityczna jest zupełna, w większych stężeniach jest ono w przybliżeniu tylko słuszne, należy jednak porównywać ze sobą elektrolity, których stopień dysocjacji jest w przybliżeniu jednakowy. Najwspanialej jednak potwierdziła się teoria Arrheniusa przez swój związek z teorią van't Hoffa o ciśnieniu osmotycznym. Teoria ta zupełnie ściśle stosowała się do związków organicznych, natomiast na pozór beznadziejnie odmawiała wszelkich usług w tak ważnym przypadku wodnych roztworów solnych. Ciśnienia osmotyczne, obniżenie punktu krzepnięcia i podwyższenie punktu wrzenia u tych roztworów okazywały się zawsze znacznie za duże. U soli tego typu co chlorek potasu, były one przeważnie dwa razy większe niż być powinny; u soli takich jak siarczan potasowy i t.p., były nawet trzy razy

większe od wartości teoretycznej. Sole należące do tego samego typu miały odchylenia podobne co do rodzaju i co do wielkości.

Przypuścić polimeryzację ciała rozpuszczonego byłoby tym razem daremnie, gdyż wskutek polimeryzacji wynikłyby wręcz na odwrót za małe ciśnienia osmotyczne i za małe inne wielkości odeń zależne. Dysocjacja wydawała się wykluczoną, gdyż i tak już chodziło o najprostsze wzory jakie można było napisać. Z powodu, że stała w prawie *van't Hoffa*, jest ta sama co w prawie gazów, to wydawało się również wykluczone przypuścić polimeryzację owych związków organicznych, przyjętych za podstawę, aby w ten sposób uratować dla soli należyte wartości. Zresztą rozmaite typy soli mają rozmaite uchylenia i nie dopuszczają przeto jednolitego rachunku w taki właśnie sposób. Jednem słowem sprzeczności były tak wielkie, że *van't Hoff* zostawił je nierozwiązane i tylko, by wyrazić nienormalne zachowanie się tych ciał, wprowadził pewien współczynnik w równanie ciśnienia osmotycznego, pisząc dla soli wzór $pv = iRT$. Otóż tu właśnie pokazał Arrhenius, że ten współczynnik i pojawia się tylko u takich roztworów, które przewodzą prąd elektryczny, to jest u elektrolitów. Jeśli przypuścimy, że w tych roztworach sole nie istnieją bez zmiany, lecz przeciwnie, w miarę rozcieńczania rozpadają się coraz bardziej na jony, to wówczas wszystkie sprzeczności wyjaśniają się odrazu. W roztworze, który zawiera 1 mol, tj. np. 74·5

chlorku potasu, nie znajduje się 1 mol w roztworze, ale 2 mole — przynajmniej w wielkiem rozcieńczeniu, gdzie cała już sól rozłożona jest na jony chloru i potasu. To też ciśnienie osmotyczne musi być dwa razy większe od tego, które się obrachowuje, przypuściwszy, że chlorek potasu jest niezdisocjowany. W roztworach bardziej stężonych dysocjacja jest niezupełna i przez to uchylenia są mniejsze.

Sole typu siarczanu potasu K_2SO_4 rozpadają się na 3 mole jonów, mianowicie 2 K i SO_4 , to też w roztworze zupełnie zdysocjowanym dają trzykroć większe ciśnienie osmotyczne. Jednem słowem, wszystkie pozorne sprzeczności względem teorii ciśnienia osmotycznego znikają przez przyjęcie hipotezy dysocjacji elektrolitycznej i potwierdzają zarówno obie te teorie.

Wreszcie teoria dysocjacji elektrolitycznej wyjaśnia powszechnie znane, ale dotąd nierozumiane zjawiska chemiczne. W chemii analitycznej związków solnych wiadomo powszechnie, że rozmaite odczynniki nigdy nie wykazują obecności pewnej poszczególnej soli, lecz przeciwnie wskazują wspólne składniki, czyli jony wszelkich soli. Wszystkie chlorki strącają się solami srebrowymi bez względu na to, z jakim metalem czy rodnikiem chlor był połączony. Jako odczynnik na chlor nie potrzebujemy zgoła brać, jak zwykle się czyni, azotanu srebra, każda rozpuszczalna sól srebrowa może do tego służyć. Dlaczego się tak dzieje, tego nigdy da-

wniej nie pojmowano, przestano się zaś dziwić tylko dlatego, że było to zjawisko powszechnie i codziennie spotykane. Teraz odrazu wszystko stało się jasne: reakcye analityczne odbywają się między jonami, aby one odbyć się mogły, właśnie muszą istnieć odpowiednie jony. Jon srebrowy jest odczynnikiem na jon chlorowy, gdy te dwa jony znajdują się razem, powstaje osad chlorku srebra, bez względu na to, jakie jeszcze inne jony są obecne. Te inne jony nie mają żadnego wpływu, gdyż istnieją swobodne obok tamtych.

Nie mogę tutaj zestawić wszystkich rozlicznych zdobyczy w najrozmaitszych dziedzinach, które zawdzięczamy tej genialnej teorii. Byłoby to nawet zbyt wiele, gdyż dzisiaj każdy początkujący zapoznaje się z zasadami teorii o wolnych jonach i uczy się ją stosować, i okazało się dalej, że właśnie elementarne nauczanie chemii staje się przez to znacznie jaśniejsze i bardziej zajmujące. Wystarczy więc powiedzieć, że wszystkie działy nauki o solach, wyjaśniły się i rozwinęły, dzięki teorii Arrheniusa. Czem nie potrafiła stać się teoria Berzeliusa, to zostało osiągnięte przez teorię dysocjacji elektrolitycznej, która stała się teorią zjawisk chemicznych. Ale jednocześnie ukazują się granice tych teorii — granice, których przeoczenie było tak zgubne dla teorii Berzeliusa. Teoria Arrheniusa daje się dotąd stosować do układów przewodzących elektrolitycznie, a więc przedewszystkiem do wodnych roztworów solnych, powtórę do soli stopionych. Do

nielektrolitów, do których się zalicza większość związków organicznych, nie można w dzisiejszym stanie rzeczy teorii tej stosować, gdyż jej założenia nie są tu spełnione. Nie jest rzeczą niemożliwą, że kiedyś będzie można teorię tę rozciągnąć również na estry, alkohole, ketony i t. p., gdyż ciała te nie są pozbawione przewodnictwa a to przewodnictwo jest prawie na pewno elektrolityczne, a więc wywołane przez jony. Ale te zagadnienia wymagają przede wszystkim dokładnych badań doświadczalnych, które tu są niezmiernie trudne, z powodu ogromnego wpływu, wywieranego przez drobne zanieczyszczenia.

Kończąc te roztrząsania, musimy jeszcze rzec słów kilka o naturze jonów. W myśl hipotezy atomistycznej musimy je uważać za elektrycznie naładowane ciała, które wskutek specjalnej właściwości swojej mogą zawierać tylko ściśle określone ilości elektryczności, lub też ilości do tej wielokrotne. Najnowsze badania fizyczne nad przewodzeniem elektryczności w gazach doprowadziły do wniosku, że te ładunki elektryczne jonów są elementarnymi ilościami elektryczności, które się już dalej podzielić nie dadzą i są ostatnią granicą zmniejszania ładunków elektrycznych. Pozostawmy na uboczu te rozumowania, wydały one wprawdzie zajmujące wyniki co do przewodzenia elektryczności w gazach, co do przewodnictwa natomiast w elektrolitach nic z nich ważniejszego nie wynikło. Z naszego ogólnego punktu widzenia możemy tylko to

powiedzieć, iż doświadczenie okazuje, że przejście ładunków elektrycznych z elektrolitu do powierzchni zamykających ten elektrolit, jest połączone z wydzieleniem odpowiedniej ilości ciał. O tem natomiast, jaki jest stosunek między temi ciałami a energią elektryczną wewnątrz samego elektrolitu. o tem doświadczenie nic nam nie mówi z wyjątkiem tego, że przewodnik elektrolityczny, przez który przechodzi prąd, wywiera na zewnątrz zupełnie te same działania, co zwykły przewodnik metaliczny tego samego kształtu i oporu. Nie potrzebujemy więc co do tego robić tu żadnych specjalnych przypuszczeń.

Z punktu widzenia chemicznego jony są tylko pewnemi określonymi ciałami, o określonych własnościach. W początkach teoryi jonów rozwodzono się obszernie nad tem, że jony elementarne tak są odmienne od swoich pierwiastków. Najmniej hypotetycznem jest uważać je za przypadek allotropii, jakie mamy np. u tlenu i ozonu, albo u fosforu czerwonego i białego. Jedyne bowiem, niehypotetyczne określenie allotropii polega na tem (str. 114), że są to ciała tego samego składu, ale rozmaitej zawartości energii. To określenie stosuje się również do różnicy między gazem, chlorem, a jodem chloru, ale rzeczy jeszcze nie wyczerpuje. Wszystkie jony mają pozatem tę własność, że występować tylko mogą równocześnie z równoważną ilością jonów o odmiennym znaku. Jaka jest chemiczna natura tych jonów jest rzeczą zupełnie obo-

jętną, istotnem jest tylko, że zawsze w roztworze muszą być jednocześnie równoważne ilości katjonów i anjonów. Tylko gdy roztwór cały posiada ładunek elektryczny, możemy i musimy nawet przypuścić istnienie nadmiaru odpowiednich jonów, które wraz ze swemi ładunkami znajdują się na powierzchni przewodnika. Ale te ilości ciał są wtedy zawsze bardzo drobne, gdyż bardzo małym ilościom ciał odpowiadają wielkie ilości elektryczności. Otrzymujemy zatem zupełnie dostateczny ogólny obraz natury jonów, jeśli je uważamy za ciała, które połączone są z określonymi, ale bardzo dużymi ładunkami elektrycznymi i dlatego ich stosunki energetyczne i własności fizyczno-chemiczne są zupełnie odmienne niż u tych ciał, które mają ten sam wprawdzie skład, ale nie są zjonizowane.

Podobnie jak cechą stanu gazowego jest wielka objętość ciała, cechą stanu jonowego jest związanie materii z wielką ilością elektryczności — i w obu przypadkach przewaga określonego rodzaju energii (raz energii objętościowej to znów energii elektrycznej) sprawia, że w obu razach występują ściśle określone, proste i ogólne własności takich ciał.

Zwróćmy się obecnie do trzeciego, wielkiego zagadnienia elektrochemii, do zagadnienia o miejscu i przyczynie sił elektrobodźczych w ogniwie galwanicznym.

Wielką zasługą Volty było to, że badając odkryte prace Galvaniego zjawiska potrafił był ich

stronę czysto fizyczną wydzielić i otrzymywanie i mierzenie zjawisk elektrycznych, wywoływanych w rozmaitych przewodnikach, wyjaśnić na tyle, że całe zagadnienie z punktu widzenia wiedzy ówczesnej można było uważać za rozwiązane. Volta stwierdził, że trzeba przynajmniej trzech przewodników dla otrzymywania działań elektrycznych, a mianowicie dwa przewodniki metaliczne, a jeden ciekły. Niedługo jednak trzeba było czekać, a przekonano się, że również jeden przewodnik metaliczny i dwa ciekłe, albo nawet trzy ciekłe przewodniki mogą wywołać pobudzenia elektryczne.

Jeśli z dwu metali M_1 i M_2 i z jakiejś cieczy F zestawimy ogniwo, to mamy trzy miejsca zetknięcia, a mianowicie dwa między metalami i cieczą i jedno między obu metalami. Siedliskiem napięcia elektrycznego może być każde z tych miejsc i Volta postawił sobie za zadanie zbadać, gdzie ono jest istotnie.

Najpierw przekonał się, że niepodobna zestawieć działających ogniw z samych metali, w żadnym dowolnym zestawieniu, przewodniki pierwszej klasy nie wywołują działań elektrycznych i stąd już bliskim był wniosek, że w miejscach zetknięcia metali niema siły elektrodynamicznej. Należałoby jej zatem szukać w miejscu zetknięcia metalu z cieczą.

Z tem jednak sprzeczne było jedno doświadczenie, które pod nazwą zasadniczego doświadczenia Volty weszło w skład podręczników fizyki i było stałą troską nauczycieli tego przedmiotu, bar-

dzo często nie chce się bowiem udawać. Volta wykonał to doświadczenie pierwotnie w ten sposób, że 2 płyty metalowe najpospoliciej płytę cynkową i miedzianą doskonale dopolerował jedną do drugiej, stykał je ze sobą, następnie równolegle je rozsuwał i następnie badał ich stan elektryczny. Gdy to doświadczenie się uda, cynk jest naładowany dodatnio, miedź zaś ujemnie. W lepszej postaci, przydatnej również do pomiarów, wykonywał Volta to doświadczenie w ten sposób, że obie płyty izolowane ustawiał blisko siebie, a równolegle łączył je na chwilę z sobą drutem, sporządzonym z metalu takiego samego jak jedna z płyt i po usunięciu drutu płyty rozsuwał. Płyty są wówczas naładowane i to tak, jak podano wyżej. Jeśli zmierzmy napięcie elektryczne, które panowało między płytami, gdy były do siebie zbliżone, to otrzymamy wartości mniej więcej te same, które przypadają tym metalom, gdy je zanurzymy w roztworze i zestawimy w ogniwo.

Volta, a za nim niezmierna liczba przyrodników późniejszych tłumaczyli sobie te na pozór sprzeczne doświadczenia, w sposób następujący. Z faktu, że z samych metali nie daje się zestawić działających ogniw, wynika na pozór, że między nimi niema siły elektrobodźczej. Doświadczenie podstawowe natomiast pokazuje, że całą siłę elektrobodźczą ogniw należy przypisać zetknięciu metali, w tem doświadczeniu bowiem nie mamy wcale do czynienia z cieczami. Aby te oba wyniki złą-

czyć, należy przyjąć, że między metalami działają wprawdzie siły elektrobodźcze, lecz o takich właściwościach, że u ogniw złożonych z samych metali wzajem się znoszą.

Jeśli zatem trzy metale A, B i C zestawimy w ogniwo, to mamy trzy siły elektrobodźcze A|B, B|C i C|A, które jednak razem dają:

$$A|B + B|C + C|A = 0$$

To równanie wyraża, że napięcie między metalami jest jednakowe bez względu na to, czy one stykają się bezpośrednio, czy też włączymy między nie jeden lub kilka metali.

Tak więc zatem teoria ogniwa galwanicznego, według Volty, polegała na tem, że siła elektrobodźcza powstaje w miejscu zetknięcia obu metali, a natomiast w obu miejscach zetknięcia metali z cieczą niema sił elektrobodźczych, lub tylko bardzo małe. Późniejsze badania stwierdziły i w tych miejscach siły elektrobodźcze, ale miano je za znacznie mniejsze niż te, które pochodzą z zetknięcia metali.

Pomimo swej sztuczności teoria Volty wkrótce była powszechnie przyjęta. Po części mogło to pochodzić wskutek bardzo wybitnego stanowiska jakie Volta zajmował, prócz tego jednak fizycy skłonili się do tej teorii, przeważnie zapewne ze względu na jej formalne wykończenie. To też ani świetne odkrycia elektrochemiczne Davy'ego ani powszechnie przyjęta Berzeliusowska teoria elektrochemiczna związków chemicznych, nie zdołała stworzyć chemicznej teorii galwanizmu.

Również pozostała bez skutku walka, prowadzona przez fizyka genewskiego de la Rive, w obronie chemicznej teorii ogniwa. Okres pierwszej świadomości teorii Volty, począł już błędnąć i pół świadomie poczynano już o niej wątpić, gdyż wskazywała ona wprawdzie siedlisko siły elektrobodźczej, ale nie wskazywała jej źródła. Dzisiaj nie zwlekalibyśmy długo z twierdzeniem, że proste zetknięcie bez jakichkolwiek trwałych zmian nie może wywołać prądu elektrycznego, który przed naszymi oczami płynie w ogniwie i wykonywa pracę, konieczną w jakimś miejscu energia musi się zużywać i tę energię można odnaleźć tylko w zjawiskach chemicznych, odbywających się między metalami a rozтворami. Nie należy jednak zapominać, że mówimy tu o zdarzeniach z pierwszych dziesiątków lat ubiegłego stulecia: prawo zachowania energii było zaledwie niewyraźnie przewidywane, dopiero przez kilka, bardziej posuniętych, umysłów.

Niektórzy badacze dzięki nieświadomemu sumowaniu odpowiednich doświadczeń, odczuwali już pewną instynktowną niechęć, ku zbyt jaskrawym naruszeniom tego prawa, ale chodziło tu raczej o pewien instynkt, niż o świadome rozumowanie.

Gdy więc zwolennicy chemicznej teorii galwanizmu nie mogli czerpać swych argumentów z tej wówczas jeszcze ciemnej dziedziny, musieli się więc zadawałniać mniej niezbitymi dowodami, które zwolennicy teorii kontraktowej odpierali zwycięsko. Daremnie więc np. chemicy przeciwko doświadczeniu

Volty przytaczali, że w niem wskutek nieuchronnej obecności wilgoci i powietrza, działanie chemiczne również nie jest wykluczone; przeciwnicy odpowiadali na to słusznie, że jest to już rzeczą chemików wykazać, jaki wpływ mają te warunki: sztuka doświadczalna owych czasów do tego jeszcze wówczas nie wystarczała. Dopiero w najnowszych czasach, dzięki rozwojowi techniki doświadczalnej, udało się i ten dowód przeprowadzić. Poza tem chemicy nie posiadali jasnej teoryi, w jaki sposób reakcja chemiczna jest w ogniwie związana ze zjawiskiem elektrycznem. Już wprawdzie Ritter jasno się był wypowiedział, że zjawiska elektryczne mogą być wytwarzane przez te reakcje chemiczne, które bez zjawisk elektrycznych wogóle nie mogą się odbywać i na kilku przykładach konkretnie swój postulat był wyjaśnił. Ale ta wskazówka, wraz z pozostałemi pracami Ritтера, popadła w zapomnienie i w czasach najnowszych musiano ją odkryć ponownie, przyczem wprawdzie wyrażono ją ogólniej i ściślej. Tymczasem przyjmowano powszechnie, że tam, gdzie w ogniwie odbywa się reakcja chemiczna, tam też wytwarza się elektryczność. Gdy np. zanurzymy do rozcieńczonego kwasu siarkowego cynk i miedź, cynk się roztwarza i tam też powinna się wytwarzać elektryczność. To przypuszczenie niesłuszne doprowadziło do pewnego eksperymentalnego obalenia teoryi chemicznej, które wydawało się tak przekonywującym, że nawet uznał je Berzelius, chociaż poprzednio na równi ze swą

teorią elektrochemiczną bronił chemicznej teorii ogniwa elektrycznego. Jeśli np. zanurzymy cynk w jakiegokolwiek soli obojętnej, a miedź natomiast do kwasu azotowego, któremu bronimy dostępu do cynku, bądź przez diafragmę, bądź przez różnicę gęstości, wówczas gwałtowna reakcja chemiczna odbywa się nie przy cynku, ale przy miedzi. Takie ogniwo jednak nie okazuje bynajmniej odwrotnego kierunku prądu, lecz ma kierunek taki sam i prąd silniejszy nawet, niż ogniwo: cynk — kwas siarkowy — miedź, gdzie reakcja chemiczna odbywa się przy cynku. Stąd więc wnioskowali zwolennicy teorii kontaktowej, że zjawisko chemiczne nie ma wpływu na prąd, a tylko natura metalu, jak to głosiła ich teoria.

Należy przyznać, że z punktu widzenia wiadomości ówczesnych nic temu wnioskowi zarzucić nie można i Berzelius miał słuszość widzieć w tem doświadczeniu dowód teorii kontaktowej. Że reakcja chemiczna przy miedzi niema nic wspólnego z powstawaniem prądu i że cynk roztwarza się w obojętnym siarczanie cynkowym podczas powstawania prądu, o tem nie wiedzano wówczas i dopiero dzięki wielu późniejszym odkryciom można było to doświadczenie wyjaśnić z punktu widzenia teorii chemicznej.

Śród tych pomysłów, nie przynoszących żadnego wyniku, trwałym postępem stały się dopiero odkrycia Faraday'a, że przewodzenie prądu w elektrolitach jest nieodłącznie związane z rozkładem ele-

ktrolitów. Nie potrzeba nawet zapewniać, że Faraday stanowczo stał po stronie chemików. Nie będziemy tu przytaczać licznych jego doświadczeń na korzyść poglądu chemicznego. I te doświadczenia dały się wyjaśnić z punktu widzenia teorii Volty. Przez odpowiednie przypuszczenia, chociaż nieraz bardzo sztuczne można było te fakty zmieścić w szemacie Volty. Pochodziło to stąd, że w tych wszystkich doświadczeniach zawsze mierzy się sumę wszystkich napięć na wszystkich miejscach zetknięcia. Wynika stąd, że liczba pojedynczych napięć jest zawsze większa, niż liczba niezależnych pomiarów, wystarcza też co do jednego napięcia uczynić pewne przypuszczenia: jeśli według tego przypuszczenia obliczymy napięcia pozostałe, to nigdy nie popadniemy w sprzeczność z doświadczeniem. Dopiero w końcu swych badań elektrochemicznych wygłasza Faraday myśl, którą poprzednio nazwaliśmy podstawową w tej sprawie. Zwraca on na to uwagę, że prąd galwaniczny może wytwarzać pracę, gdyby ten prąd, jak to uczy Volta, powstawał z zetknięcia, to znaczyłoby, że praca stwarzana jest z niczego, to zaś niema sensu.

Musimy zwrócić na to uwagę, że to rozumowanie pochodzi z r. 1840, a więc jest o dwa lata starsze od pracy J. R. Mayera, wygłaszającej poraz pierwszy zasady zachowania energii. To co dziś się nam wydaje oklepanem, było nie tylko wówczas myślą nową, ale nawet sporną. Wszak w owym to czasie prof. fizyki w Kilonii, Pfaff, jeden z naj-

gorliwszych obrońców teoryi Volty w Niemczech, twierdził, że istotnie siły przyrody tem się odznaczają, że są niewyczerpane. Tem większy szacunek winniśmy Faraday'owi, który swym nieomylnym instynktem naukowym przewidział tu zastosowanie zasady zachowania energii. Z późniejszych jednak prac Faradaya możemy poznać, że do zupełnie jasnych pojęć w tej kwestyi nie doszedł, mimo to często w swych licznych i różnorodnych badaniach doświadczalnych posługiwał się myślą o wzajemnej zamianie sił przyrody.

Wkrótce jednak poczęto już świadomie stosować do ogniwa zasadę zachowania energii. William Thomson i Helmholtz zupełnie niezależnie rozwinęli tę samą myśl, którą możemy wygłosić w sposób następujący. Energia elektryczna jest iloczynem z ładunku elektrycznego przez napięcie, ten pierwszy czynnik jest dany przez prawo Faradaya, według którego pewna ilość ładunku, wytworzona w jakichkolwiek ogniwach, rozkłada w tych ogniwach chemicznie równoważne ilości działających ciał. Różnice energii reakcyi chemicznej, zachodzącej w ogniwie, różnice objawiające się w wytwarzaniu różnych ilości ciepła, w bezpośrednim przebiegu tych reakcyi, muszą się zatem wyrażać w sile elektrobodźczej tych ogniw. Podzielmy zatem ciepło reakcyi przez ładunek elektryczny, odpowiadający według prawa Faradaya uważanej ilości ciał, iloraz będzie siłą elektrobodźczą. William Thomson wykonał ten rachunek dla ogniwa Da-

niella, rachunek ten nie był wówczas bynajmniej łatwym, gdyż w pomiarach używano rozmaitych jednostek. W ogniwie Daniella reakcja polega na tem, że siarczan miedzi i cynk metaliczny zamieniają się na siarczan cynku i miedzi. Ciepło tej reakcji można wprost oznaczyć, wrzucając cynk do siarczanu miedzi. Wówczas energia chemiczna nie zamienia się na energię elektryczną, ale bezpośrednio na ciepło. Joule wykonał ten pomiar i wynik jego świetnie potwierdził teorię.

Później okazało się, że ta prosta teoria jest niezupełną i że należy ją zastąpić przez inną, nieco więcej skomplikowaną. Ta poprawka wymagana w teorii doskonalszej, jest przypadkowo właśnie w ogniwie Daniella równa zeru. W innych ogniwach, które później badano, takiej zgodności z teorią prostą już więcej nie dostrzeżono. Mimo to postęp był bardzo doniosły, utwierdził on ostatecznie chemiczną teorię ogniwa galwanicznego.

I rzecz dziwna, obaj ci mężowie, którym zawdzięczamy ostateczny dowód na korzyść chemicznej teorii ogniwa, nie uważali bynajmniej, iż obalili poglądy Volty, twierdzili oni bowiem, że chociaż bezwątpienia energia prądu w ogniwie pochodzi z reakcji chemicznej, ale przecież napięcia w ogniwie mogą być tak ustosunkowane, jak to przyjmował Volta; suma napięć musi być taka, aby ten teoretyczny warunek był spełniony. Skoro zaś nie znamy pojedynczych napięć, to można je zawsze tak dobrać, aby ten warunek był dopeł-

niony. Tak silną bywa tradycja nawet u myślicieli samodzielnych, pierwszorzędnych.

Najistotniejszym punktem całego dokonanego postępu było jednak to, że wykryto określony i niedwuznaczny związek między siłą elektrobodźczą, a działającą reakcją chemiczną. Dla każdego ogniwa powstaje zatem pytanie, jaka reakcja chemiczna tam działa, przyczem okazało się, że w tych ogniwach, gdzie ta reakcja jest nieokreślona lub też się zmienia, niema też zgoła stałego napięcia. Stałość napięcia w ogniwie Daniella pochodzi stąd, że w tem ogniwie dla ściśle określonej reakcyi, wywołującej prąd, mianowicie dla strącenia soli miedzi przez cynk, potrzebne ciała znajdują się w należytem miejscu. Zachowując ten właśnie warunek, można zbudować niezliczoną ilość ogniw o stałym napięciu.

Jakże jednak brzmieć będzie ten warunek o najogólniejszej postaci. Tu znów, jak w wielu innych dziedzinach, teoria wolnych jonów rzecz ostatecznie wyjaśniła, dzięki pracom W. N e r n s t a (ur. 1864 r.). Rozpatrzmy jego rozumowania znowu na klasycznym przykładzie ogniwa Daniella.

Ogniwo Daniella składa się z płyty miedzianej, zanurzonej w siarczanie miedziowym i z płyty cynkowej w siarczanie cynkowym, porowate naczynie gliniane rozdziela oba roztwory, nie przeszkadzając przewodnictwu. W takim urządzeniu bezpośrednia reakcja chemiczna odbyć się nie może, pośrednia jednak zająć może. Cynk ma dążność przejść

do roztworu, metaliczny cynk zamienia się więc na jon cynkowy, do czego potrzebny mu jest ładunek elektryczny, którym się jony od swoich pierwiastków w wolnym stanie różnią. Gdy do roztworu soli miedziowej, zawierającej jony miedzi, zanurzymy cynk bezpośrednio, to cynk odbiera jonowi miedzi jego ładunek i zamienia się na jon cynkowy, natomiast jon miedziowy się wyładowuje, tj. wydziela jako metal. W otwartym ogniwie Daniella to się wcale dzieć nie może, gdyż cynk wcale się nie styka z jonem miedziowym. Gdy jednak zamknijemy ogniwo, tj. połączymy przewodnikiem oba metale, wówczas jon miedziowy może oddać swój ładunek cynkowi poprzez ten przewodnik, cynk zatem pójdzie do roztworu, natomiast jon miedziowy, utraciwszy swój ładunek, opadnie jako miedź metaliczna. Ta sama reakcja, która zachodzi w bezpośrednim zetknięciu cynku z siarczanem miedziowym, tutaj odbywa się pośrednio w miarę, jak przepływa elektryczność. Gdy przerwiemy przewodnictwo, reakcja się urywa.

Dlaczego jednak cynk odbiera jonowi miedzi jego ładunek? Dlatego, że zamiana cynku na jon cynkowy wyzwala o wiele więcej energii, niż zamiana miedzi na jon miedziowy. Dążność, jaką mają rozmaite metale do tego, by przejść w stan jonowy, daje się bardzo dobrze porównać z prężnością lotnych cieczy. Wyobraźmy sobie, że mamy z obu stron zamknięty, szczelny, pozbawiony powietrza cylinder, w którym porusza się tłok; cy-

linder ten po jednej stronie niechaj będzie połączony ze zbiornikiem, zawierającym wodę, z drugiej zaś ze zbiornikiem zawierającym eter; eter ma daleko większą prężność pary, popchnie zatem tłok w stronę zbiornika z wodą i para wodna wskutek tego się skropli. Podobnie i cynk ma o wiele większe ciśnienie jonowe, aniżeli miedź, wskutek tego kosztem jonów miedzi powstają zatem jony cynku, rolę tłoka odgrywają tu ładunki elektryczne, a różnicy ciśnień siła elektrobodźcza. Ten prosty i poglądowy szemat w istocie wystarcza do zrozumienia wszystkich, przelicznych ogni w rodzaju Daniella.

Później zwrócono również uwagę i na to, że wskutek prawa Faraday'a nie tylko tworzenie się i usuwanie jonów, ale równie wszelki ich ruch, połączony być musi z odpowiednim ruchem elektryczności. Siłę elektrobodźczą tego ruchu można również wyliczyć z dokonanej pracy, przeważnie pracy osmotycznej, i w ten sposób otrzymujemy teorię również i pozostałych typów ogni, tak że zagadnienia Volty musimy uważać zasadniczo za rozwiązane. W badaniach doświadczalnych tych przypadków, które teoretycznie dadzą się obrachować, teoria tylekroć i ściśle się potwierdziła, że niepodobna wątpić o jej powszechnej słuszności.

Przeglądając na zakończenie jeszcze raz rozwój całej elektrochemii stwierdzamy, że we wszystkich trzech kierunkach — w preparatywnej elektrolizie, w nauce o przewodzeniu prądu i w nauce o siłach elektrobodźczych — chemia czysta bardzo wiele

skorzystała z wyników tej pokrewnej nauki. Wprawdzie wyłączne panowanie poglądów elektrochemicznych dawno minęło i zapewne się już nie powtórzy, ale mimo to bardzo poważna część naszych ogólno-chemicznych wyobrażeń, wypływa ze zjawisk elektrochemicznych i rzecz dziwna ze zjawisk takich, które nie były jeszcze znane podczas samowładztwa teorii elektrochemicznej. Nauka o siłach elektrobodźczych doprowadziła nas co więcej do pewniejszego i ogólniejszego ujęcia powinowactwa chemicznego, tj. zagadnienia, jak wielka praca i w jakich warunkach może być otrzymana z reakcyi chemicznych. Dziejami tego właśnie zagadnienia zajmujemy się w wykładzie następnym.

Powinowactwo.

Gdy zjawiska chemiczne poczęto wreszcie rozpatrywać jako oddziaływanie wzajemne różnorodnych ciał, wówczas zupełnie naturalnie powstało pytanie, od jakich okoliczności te oddziaływania zależą. Wielka rozmaitość i pozorna dowolność we wzajemnem zachowaniu się ciał sprawiały, że porównano je z objawami woli ludzkiej. Np. w znakomitej noweli Goethego »powinowactwa z wyboru« nie tylko terminu tego, którym wówczas nazywano przyczynę syntez i rozkładów chemicznych, użyto za tytuł, ale również i sposób działania tego powinowactwa w chemii wzięto niejako za obraz wzajemnych oddziaływań osób w tekście noweli.

»Widzi się istotnie jakieś wyższe przeznaczenie
»w tem wzajemnem unikaniu się i poszukiwaniu,
»w tem obojętnem omijaniu się i obejmowaniu w po-
»siadanie, czynnikom takim przypisuje się jakiś ro-
»dzaj woli i wyboru i sztuczne wyrażenie »powino-
»wactwo z wyboru« jest w zupełności usprawiedli-
»wione... Trzeba te na pozór martwe, a jednak do

»wewnętrznej działalności zawsze gotowe siły widzieć
 »w ich działaniu, przypatrywać się im z współudzia-
 »łem, jak się wzajemnie szukają, przyciągają, chwy-
 »tają, niszczą, pochłaniają, by potem z najściśle-
 »szego połączenia w odnowionej, innej, niespodzia-
 »nej wyłonić się postaci; wtedy dopiero uwierzyć
 »trzeba w ich żywot wieczny, w ich zmysł i rozum;
 »bo nasze zmysły nie wystarczające są, by je za-
 »uważyć, nasz rozum nie dostateczny, by je zro-
 »zumieć«.

Z tego ustępu widoczna przedewszystkiem, jak dalece odczuwano, że w chemii daleko jeszcze do tych prostych praw, które wykryto już w innych dziedzinach, a które są ideałem wszelkiego badania przyrody. Cytata z Goethego wyraża doskonale ową swoistą cechę zjawisk chemicznych, ich rozmaitość, zależną od natury działających ciał.

W rzeczy samej pierwsze badania nad prawami tworzenia się i rozkładu ciał, tę tylko jedną okoliczność uwzględniały wyłącznie, to jest naturę działających ciał. Stahl — twórca teorii flogistonowej — zwrócił uwagę, że reakcja wypierania jednych metali przez inne z roztworów ich soli, jest reakcją typową. W teorii flogistonu łatwo dostrzedz odbicie tych doświadczeń w hypotetycznej dziedzinie połączeń ciał z flogistonem. Badacze francuzcy rozszerzyli następnie i usystematyzowali te szeregi powinowactwa, uczynili to wprawdzie w taki sposób, że już współcześnie napotkali na opór i na szyderstwo (za to »przekręcanie« tablic). Thorbern Berg-

m a n n (1735—1784) zebrał wreszcie i zgrupował poglądy i wiadomości panujące w tej kwestyi z końcem osiemnastego stulecia.

Zasadniczą myślą wszystkich tych wyobrażeń było to, że wyłącznie tylko od natury składników należy ich zdolność do wzajemnego łączenia się: te składniki, które mają do siebie silniejsze powinowactwo, utworzą związek, porzucając ten, w którym znajdowały się poprzednio. Innych czynników do tego czasu nie uwzględniano. Dopiero B e r g m a n n, zestawiając systematycznie znane fakty i poszukując nowych, dostrzegł, że często wcale nie na jedno wychodzi, czy ciała działają na siebie w wodnym roztworze, czy też stopione w ogniu. Rozróżnił on dlatego powinowactwa na drodze mokrej, od powinowactwa na drodze suchej.

To było pierwszym początkiem zrozumienia, że na wynik reakcyi chemicznej, oprócz natury działających ciał, inne jeszcze wpływają czynniki. Jest to wielką zasługą K l a u d y u s z a L u d w i k a B e r t h o l l e t a (1784—1822) — z jego nazwiskiem spotkaliśmy się już poprzednio w innem miejscu — że wykrył właśnie te inne czynniki i działanie ich okazał bardzo jasnymi doświadczeniami. B e r t h o l l e t do całego zagadnienia wprowadził nową myśl: reakcyje częściowe, niezupełne. Dla dawniejszych chemików istniała tylko alternatywa: albo, albo. Zjawiska chemiczne miały przebiegać aż do końca w jednym, albo drugim kierunku. Taki pogląd wynikał z tego, że zjawiskami chemicznymi interesowano się

początkowo głównie z punktu widzenia technicznego; dla celów technicznych bowiem należało szukać takich reakcyi, któreby dawały potrzebne preparaty w możliwie czystym i jednolitym stanie.

Ze znajomości takich reakcyi, praktycznie biorąc, zupełnych, wynikało to, że zgoła nie zwrócono uwagi na systematyczne, prawidłowe występowanie reakcyi niezupełnych.

Berthollet natomiast podniósł, że przeciwnie za ogólniejszy przypadek uważać należy reakcye niezupełne, których jedna reakcya jest ograniczoną przez reakcyę odwrotną, w której z ciał końcowych powstają napowrót ciała pierwotne. Reakcye stają się zupełnemi tylko dzięki współdziałaniu ubocznych okoliczności. Tak więc Berthollet wygłosił zasadę działania mas, które prowadzi do równowagi, podobnie, jak równoczesne działanie wielu sił na jeden punkt daje wypadkową, na której wielkość i kierunek wszystkie działające siły odpowiednio się składają.

Rozwijając swoje ogólne poglądy, Berthollet opierał się z jednej strony na doświadczeniach w tym celu odpowiednio wykonanych, z drugiej — na zasadniczych koncepcyach podstawowych, którym bezwątpienia większą doniosłość przypisywał. Zjawiska chemiczne uważał on za wynik działań grawitacyjnych między atomami i z wielką pewnością wierzył, że wkrótce rozwinię się mechanika chemiczna, podobna do mechaniki niebieskiej. Pożytecznem jest wiedzieć, że również i Bergmann, któ-

rego poglądy tak sprzeczne były z nowymi ideami Bertholleta, również opierał się na hipotezie działań grawitacyjnych między atomami. Wynika stąd jasno, jak mało na wnioski, które się z nich wyprowadza, wpływają takie ogólnikowe hipotezy. W obu przypadkach dla utworzenia pojęć naukowych ważne były tylko istotne chemiczne wiadomości obu badaczy.

Co do prawa działania mas miał jednak już Berthollet poprzednika, który nie tylko wyprzedził go w czasie bardzo znacznie, ale również wygłosił ilościowo prawo działania mas w całej pożądanej jasności. Uczonym tym był K. F. Wenzel (1740—1793), z jego nazwiskiem spotkaliśmy się już poprzednio z powodu odkryć Richtera, fałszywie Wenzlowi przypisywanych. W r. 1777 Wenzel wydał dzieło o powinowactwie, w którym próbuje zmierzyć siły chemiczne i to w sposób zasadniczo zupełnie słuszny. Wenzlem również kierowała analogia mechaniczna. Podobnie jak ciało tem szybciej się porusza, im większa nań działa siła, tak samo jego zdaniem, to ciało ma tem większe powinowactwo, im szybciej pewną reakcję przebiega. Jako przykład rozpatrywał on działanie kwasów na metale. Rozumiał on doskonale, że działanie to jest proporcjonalne do powierzchni i dlatego metalom swoim nadawał kształt jednakowych cylindrów, które ze wszystkich stron, z wyjątkiem podstawy, pokrywał pokostem; opisuje on przy tem, że można takie doświadczenia robić nawet z ciekłą

rtęcią, trzeba ją tylko nalać do pustego cylindra o takich samych rozmiarach. Wenzel zauważył doskonale, że kwasy stężone działają silniej od rozcieńczonych, i wyraźnie twierdzi, że szybkość działania kwasów musi być proporcjonalna do koncentracji kwasów.

Niewątpliwie Berthollet nie znał tej próby ilościowego badania problemu powinowactwa chemicznego, nie znajdujemy bowiem u niego żadnej o tem wzmianki, ani żadnego zastosowania. Jego uwaga była skierowana nie na przebieg reakcyi, ale na jej wynik. Ten statyczny punkt widzenia zaznaczony jest nawet w tytule jego dzieła: *Essai de statique chimique*. Mimo to ze swojej prostej idei zasadniczej potrafił wyciągnąć cały szereg zajmujących wniosków, przede wszystkim ten, że dla istnienia wszelkiej równowagi chemicznej potrzebną jest stała obecność wszystkich ciał, biorących udział w reakcyi. Jeśli jakieś ciało znika z miejsca współzawodnictwa, natychmiast ponieść musi tego skutki, ustala się bowiem nowa równowaga i już bez jego udziału. Berthollet zna dwa główne sposoby usuwania się ciała z reakcyi, gdy ciało jest lotne, albo osadza się jako osad. A więc lotność wzgl. spójność — tak Berthollet nazywa przyczynę stanu gazowego względnie stanu stałego — wpływają na równi z siłami chemicznymi na ostateczny wynik reakcyi.

Wszystkie te idee są słuszne, ale dopiero bardzo późno odpowiednio się rozwinęły i zostały potwierdzone. Berthollet zajmował w nauce niezmiernie

szanowane stanowisko. Jego główne dzieło wielokrotnie tłumaczono i wszyscy godzili się na to, że w niem wyłożone są zasadnicze idee wyższej chemii. Lecz mimo to widzimy, że te wiele obiecujące początki na razie dalej się nie rozwinęły, co więcej, zagadnieniami powinowactwa chemicznego przestano zajmować się na przeciąg całego stulecia. Jak mamy tłumaczyć sobie to zadziwiające zjawisko?

Przedewszystkiem nasuwa się myśl następująca. Już przy innej okoliczności widzieliśmy, że, opierając się na swoim poglądzie o równowadze chemicznej, Berthollet zaprzeczał istnieniu związków o stałym składzie. Jeśli rozpatrzymy zagadnienie to z całą ścisłością, to i dzisiaj musimy powiedzieć, że Berthollet miał słuszość, że w istocie niepodobna otrzymać ciała absolutnie czystego, podobnie jak nie można osiągnąć żadnego innego absolutnego celu, jak nie można osiągnąć absolutnej próżni. Na to jednak możemy odpowiedzieć, że można otrzymać ogromną ilość czystych ciał, w których nie możemy już rozpoznać obecności domieszek, które zatem praktycznie biorąc są czyste. Berthollet omylił się zatem tylko co do granicy, do której można posunąć rozdzielanie ciał i dlatego właśnie Proust wziął górę w walce. Że jednak mimo tego obalenia eksperymentalnego, zdźbło prawdy mieści się w tych poglądach, o tem wobec stanu wiadomości ówczesnych wiedzieć nie można było.

Zaiste był to bardzo ważny powód, że dzieło Bertholleta nie wywarło wpływu, że jednak nie

był to powód główny, wynika już stąd, że autorytet Bertholleta nie zmniejszył się również po sporze z Proustem. Dzieło jego należało jednak zawsze do tych, które wszyscy chwalą, a nikt nie czyta. Również i dzisiaj, gdy wsparci na wiedzy, która tymczasem się rozwinęła, zechcemy się zagłębić w dzieło Bertholleta, wkrótce odrzucamy je zniechęceni. Wszystko w niem jest zbyt nieokreślone, nieuchwytnie dla eksperymentu, a to nie mogło wywierać głębszego wpływu w nauce, w której codziennie nowe fakty wprowadzały w zdumienie i wymagały uwagi.

Ale dla kierunku rozwoju chemii rozstrzygające miały znaczenie owe inne odkrycia, dokonane w początkach XIX stulecia. Najważniejsze z nich omówiliśmy już poprzednio, a więc najprzód przybrane w pogładową szatę atomizmu prawa stechiometryczne, które potwierdzały się wszędzie, gdzie je zastosowywano; następnie zdumiewające odkrycia elektrochemii i wreszcie wszystko porywający ku sobie rozwój chemii organicznej, który nie tylko otworzył nowe dziedziny pracy naukowej, ale stał się również podstawą ogromnego rozwoju technicznego. Wszystkie te dziedziny wymagały bezpośredniej pracy i co najważniejsza, mogły być skutecznie uprawiane, przynajmniej na początek, bez rozwiązania owych dawnych zagadnień.

Gdyż i tu w nowych dziedzinach, tak samo jak poprzednio, uprawiano przede wszystkim chemię preparatywną. Zawsze jeszcze uważano, że spra-

wa co do warunków reakcyi jest dostatecznie załatwiona, jeśli udało się wyszukać wygodny sposób otrzymywania preparatu, i nikt się nie kwapił zagłębiać się w złe metody, w których powstają obok siebie rozmaite produkty. Przecież i tak trzeba nieraz było całej biegłości uczonego, aby z bezpośredniego produktu reakcyi wydobyć i oczyścić preparat oczekiwany. Widzimy też, że zagadnienie o powinowactwie chemicznem rozwija się późno i poczyną się w zupełnie innem miejscu, nie w chemii czystej, ale w zupełnie innym punkcie, tam mianowicie, skąd i dla fizyki nowe rozpoczęło się życie.

Odkrycie praw energetycznych wniosło nowe życie do chemii, odbywało się to jednak tutaj o wiele wolniej, aniżeli w fizyce, gdyż początkowo wyłącznie fizycy rozwijali to nowe pojęcie mimo to, że powstało ono z zagadnień chemicznych. W istocie rzeczy bowiem zarówno Mayer jak i Helmholtz, których myśli pobudziło zagadnienie o wytwarzaniu ciepła w organizmie zwierzęcym, jak Joule, którego odkrycia wynikły z usiłowań zużytkowania energii chemicznej w ogniwach Volty do wykonywania pracy, wszyscy oni wychodzili z rozpatrywania przemian energii chemicznej, na inne rodzaje energii. I co najdziwniejsze, dawne specjalne prawo — które jest zastosowaniem ogólnego prawa zachowania energii do przemian energii chemicznej na ciepło — to prawo szczegółowo odkryto w chemii wprzód, aniżeli samo prawo ogólne!

W rzeczy samej już w r. 1840 G. H. Hess

(1802—1856) w Petersburgu wygłosił prawo stałości sumy ciepła: całkowita ilość ciepła wywiązana w reakcyi chemicznej, zależna jest wyłącznie od początkowego i końcowego stanu ciał działających, niezależy zaś od żadnych stadyów przejściowych. Hess doszedł do swego prawa na drodze doświadczalnej, ale natychmiast zrozumiał jego całą doniosłość teoretyczną i zwłaszcza pokazał, jak można za jego pomocą obliczać ciepło reakcyi niedostępnych dla bezpośredniego pomiaru.

W połowie zeszłego stulecia J. Thomsen w Kopenhadze (1826—1908) już w całej rozciągłości świadomie zastosował do zjawisk chemicznych zasadę zachowania energii tylko co powszechnie utwierdzoną. Wedle tej zasady ciepło, wywiązane w reakcyi chemicznej, wyraża różnicę zawartości energii w ciałach początkowych, a w produktach reakcyi, a więc wydawało się, że dawny problemat powinowactwa chemicznego da się bezpośrednio rozwiązać zapomocą pomiarów termochemicznych. Wszak reakcyą, w której się wydziela więcej energii, będzie oczywiście przeważać nad wszelką inną reakcyą możliwą, ale wywiązującą mniej energii. A skoro różnicę energii mierzymy przez wydzielone ilości ciepła, to otrzymujemy prosty wniosek: ze wszystkich możliwych reakcyi odbędzie się ta, która wydziela najwięcej ciepła.

W tej też formie wygłosił tę zasadę J. Thomsen, a gdy się już przekonał, że zasada ta w każdym razie nie jest bez wyjątku, na nowo pod-

jął ją Berthelot i przeciwko zarzutom, które się na nią posypały, bronił z wielką przenikliwością i uporem. Trzeba sobie bowiem dokładnie i jasno zdawać sprawę, że zasada ta oznacza powrót do dawnej teorii powinowactwa według Stahla i Bergmanna, do nauki o bezwzględnej przewodze ciała silniejszego. Zapomniano o postępie, wprowadzonym przez Bertholleta, o tej prawdzie, że wynik reakcyi chemicznej nie zależy wyłącznie od natury ciał, ale również od ich względnej ilości, od ich stężenia. Ten powrót do dawnych poglądów napotkał tem mniej oporu, że zjawiska, przemawiające na korzyść zasad Bertholleta, były mało znane i jeszcze mniej oceniane. Wprawdzie już pierwsza próba Thomsena, by zastosować metody termochemiczne do tworzenia się soli i do współubiegania się wielu kwasów o jedną zasadę, potwierdziły poglądy Bertholleta na równowagę chemiczną. Ale i ten wynik tak dalece odbiegał od naukowego myślenia owych czasów, że nie zwrócił na siebie uwagi i nie wywarł trwałego wpływu. Tak więc rozpoczęła się długa i zaciepła walka tej na nowo ożywionej teorii Bergmanowskiej, walka — przeciwko faktom, przeciwko dojrzalszemu zrozumieniu praw przyrody. Chodzi tu o taką samą omyłkę jak ta, którą uczyniono w obliczaniu siły elektrobodźczej ogniów, z wydzielanego ciepła reakcyi. I tu i tam błąd usunięto, gdy poznano, że zjawiskami kieruje nie różnica w energii całkowitej, ale różnica w energii rozporządzalnej czyli swobodnej.

W niektórych przypadkach energia swobodna niewiele się różni od energii całkowitej, wtedy rozważania, oparte na wydzielonem cieple reakcyi, dają wyniki zbliżone do prawdy. Takie przypadki właśnie zbudziły wiarę, że to prawo jest ogólne i utrzymały tę wiarę, mimo wzrastających sprzeczności. Ale teoria ta nie umiała i nie mogła wyrazić coraz bardziej uwzględnianego wpływu działania mas i to właśnie sprawiło, że ją wreszcie porzucono.

Na tę przemianę złożyły się dwa wpływy. Najpierw stosując metody fizyczne, zamiast metod analizy wagowej, nauczono się rozwiązywać zadanie — poprzednio uważane za nie do rozwiązania — mianowicie analizować układy jednolite, nie zakłócając ich stanu równowagi. W miarę jak coraz powszechniej i częściej stosowano takie metody fizyczno-chemiczne, tembardziej się przekonywano, że właśnie w układach jednolitych, tak jak to przewidywał Berthollet, ustawia się zawsze równowaga, w której każde istniejące ciało zaspakaja swoje powinowactwo, ale w rozmaitym stopniu, zależnym od swej ilości. Reakcyje pozornie przebiegające zupełnie w większości przypadków pochodzą tylko stąd, że te lub inne ciała opuszczają miejsce reakcyi jako gazy lub jako osady. Głębokie myśli Bertholleta poczęły znów odzyskiwać znaczenie, zwłaszcza gdy w r. 1867 Guldberg i Waage w Chrystyanii poraz pierwszy wyrazili je we wzorach matematycznych i potwierdzili je dokładnymi pomiarami. Słynny zarzut Kanta, że chemia nie jest nauką,

gdyż nie może się jeszcze posilkować matematyką, właściwie poraz pierwszy został tu obalony. Epokowa praca Guldberga (1836—1902) i Piotra Waage'go (1833—1900) początkowo niewiele zwróciła na siebie uwagi. W *Jahresbericht der Chemie* nie zreferowano jej, a gdy po dwunastu latach autorowie powrócili jeszcze raz do tego samego przedmiotu, mogli ze wszystkich prac, które się w ciągu tego czasu ukazały, wymienić zaledwie z tuzin takich, z których można było zaczerpnąć faktów dla zastosowania ich wzorów. Postęp dokonany, stał się dopiero cokolwiek więcej znany, gdy w roku 1869 ukazała się praca J. Thomsena. Rozwijając dalej jedną ze swych prac młodzieńczych, Thomsen zastosował zjawiska cieplne obserwowane przy tworzeniu soli do tego, by zbadać stan jednolitych roztworów solnych i przekonał się, że teoria Guldberga i Waagego doskonale się zgadza z jego wynikami. Zwracano tutaj uwagę, że wydzielane ilości ciepła były tylko użyte za środek analityczny i że tu zgoła nie użyto tego twierdzenia, któreśmy wyżej krytykowali, jakoby reakcja, wywiązująca najwięcej ciepła, wyłącznie odbyć się miała. Te wyniki są więc zupełnie niezależne od tego twierdzenia i wszystkie następne doświadczenia potwierdziły ich słusność. Naodwrot te prace doświadczalne obalają nawet właśnie tamtą fałszywą zasadę, dowodzą one bowiem, że np. kwas siarkowy jest słabszym kwasem aniżeli np. solny lub azotowy, aczkolwiek reakcja tworzenia się siarczanu

wydziela znacznie więcej ciepła, niż tworzenie się chlorków lub azotanów. Za pracami Thomsena poszły później inne, które zapomocą innych metod doprowadziły do tych samych wyników i z wielu stron zatem potwierdziły słuszość prawa Guldberga i Waagego.

Oprócz tego eksperymentalnego rozwoju zagadnienia, rozwijało się ono także na drodze teoretycznej, której początek jednak leżał poza chemią. Jużśmy wzmiankowali, że pierwsza próba, aby nowo odkryte prawa energetyki, zastosować do teorii powinowactwa, nie udały się, gdyż polegały na fałszywym założeniu, że oprócz energii chemicznej i cieplnej żadna inna energia nie bierze udziału w reakcyach chemicznych.

Clausius i William Thomson w piątym dziesiątku ubiegłego stulecia wskazali, jak należy traktować bardziej zawile zagadnienia przemiany energii i opierali się przytem na ideach Sadi Carnota (1796—1832), ogłoszonych dawno przed odkryciem Mayera. Carnot zadał sobie pytanie, wedle jakich praw wytwarza się praca mechaniczna z ciepła w maszynach parowych, które wówczas powszechnie zaczęły wchodzić w użycie. Maszyna cieplna tylko wówczas może działać, jeżeli istnieje różnica temperatur. Ciepło o jednakowej temperaturze jest zupełnie do tego celu nieprzydatne, gdyż skoro niema różnicy temperatury, ciepło niema przyczyny przenosić się z jednego miejsca na drugie. Gdy maszyna cieplna pracuje, wówczas pewna ilość

ciepła spada z wyższej temperatury do niższej podobnie np. jak w maszynach wodnych np. młynach, masa wodna pracuje, spadając z wyższego poziomu na niższy. Natomiast ciepło, które tylko przez przewodzenie spada do niższej temperatury, zgoła nie wykonywa pracy. Maszyna cieplna musi zatem być tak zbudowana, aby spadaniu temperatury zawsze w niej towarzyszyła praca. Nic z ciepła nie powinno się tracić przez przewodzenie, tj. wszystkie zmiany temperatury muszą się odbywać bez przewodzenia ciepła, wszystkie ruchy cieplne zaś zachodzić muszą w jednakowej temperaturze. Wskutek tego doskonała maszyna cieplna, będzie się dalej odznaczać tem, że jej bieg daje się odwrócić, gdyż przejścia ciepła w miejscach o jednakowej temperaturze mogą się odbywać w obu kierunkach, przy tych samych okolicznościach. Jeśli będziemy pędzić maszynę cieplną w odwrotną stronę, to będzie ona pochłaniała pracę na to, by ciepło z niższej temperatury podnieść do wyższej: doskonała maszyna cieplna zużyje właśnie na to tyle pracy, ile poprzednio wytworzyła przez spadek tej samej ilości ciepła z tej samej wyższej temperatury do niższej.

Jeśli się na to zgodzimy, to możemy dowieść, że wydajność doskonałej maszyny cieplnej zależy wyłącznie od różnicy temperatur, między którymi ona pracuje, nie zależy zaś wcale od innych szczegółów jej budowy. W istocie, jeśliby istniały dwie maszyny doskonałe A i B i to takie, że pracując mię-

dzy jednakowemi temperaturami, A z tej samej ilości ciepła wytwarzałaby więcej pracy niż B, to wówczas możnaby, pędząc maszynę B naprzód, zaś maszynę A zapomocą pracy maszyny B pędząc wstecz, możnaby stale zapomocą maszyny A doprowadzać do wyższej temperatury ilość ciepła większą, niż B zużyła dla wykonania pracy. Innemi słowy możnaby nieograniczone ilości ciepła podnosić z niższej temperatury do wyższej i w ten sposób wytwarzać nieograniczone ilości pracy: mielibyśmy zatem *perpetuum mobile*. Skoro zaś *perpetuum mobile* jest niemożliwem, więc założenie nasze jest błędne. A więc w obu maszynach musi być ten sam stosunek pomiędzy spadkiem ciepła a pracą, czego właśnie dowieść należało.

W tem całym rozumowaniu nie zużywaliśmy wcale zasady zachowania energii, pozostaje tu zupełnie nieokreślonem, w jaki sposób praca powstaje z ciepła. Carnot sądził naprzód, że wystarcza do tego prosty spadek ciepła, podobnie jak wystarcza spadek wody, przyczem sądził, że nie ubywa ciepła, podobnie jak nie ubywa wody. O ile sądzić można z pozostałych jego zapisek, Carnot zbliżył się później do słusznego poglądu, że w wytwarzaniu pracy część ciepła znika, te zapiski dostały się jednak na światło dzienne wówczas, gdy już rzecz cała była wyświetlona przez późniejszych badaczy. Istotnem tu jest to, że rozumowania Carnota dadzą się przeprowadzić bez znajomości zasady zachowania energii (t. zw. pierwszej zasady termo-

dynamiki). *Perpetuum mobile* wykluczone przy rozumowaniu Carnota, jest zatem zupełnie innem *perpetuum mobile*, niż to, które polegać miało na stwarzaniu energii. *Perpetuum mobile*, o którym myśli Carnot, miałoby miejsce wówczas np., gdybyśmy ciepło masy wodnej, np. posiadającej wszędzie jednakową temperaturę, mogli zmusić do tego, by się samorzutnie częściowo przemieniło na inne rodzaje energii, np. na energię elektryczną. Jest to jednak według doświadczenia równie niemożliwe jak stwarzanie energii z niczego. Mamy tu zatem do czynienia z nową zasadą, niezależną od zasady pierwszej. Tę drugą zasadę termodynamiki, w myśl tego cośmy mówili wyżej, wygłosić możemy w następującej postaci najogólniejszej: energia w spoczynku nie może samorzutnie przejść w stan ruchu. Albo też, jeśli wykluczone przez Carnota *perpetuum mobile* nazwiemy *perpetuum mobile* drugiego rodzaju, otrzymamy twierdzenie: *perpetuum mobile* drugiego rodzaju jest niemożliwe.

Znakomite myśli Carnota nie wywarły wpływu, podobnie jak wiele innych idei, jeśli zadaleko czas swój wyprzedzają. Mała książeczka, w której Carnot idee swoje wyłożył, popadła w zupełne zapomnienie. Stan rzeczy się nie zmienił nawet wówczas, gdy w 10 lat później inżynier Clapeyron podjął myśl Carnota i przyoblekł ją w doskonałą szatę matematyczną, ani wówczas gdy znów po upływie lat 10 Poggendorff prace Clapeyrona w przekładzie

niemieckim przedrukował w swych bardzo znanych *Annalach* i zwrócił uwagę czytelników na jej doniosłość. Dopiero R. Clausius i W. Thomson potrafili około r. 1850 ocenić doniosłości tych idei. Clausius stwierdził, że rozumowanie Carnota jest niezależne od pierwszej zasady i dlatego, pomimo że Carnot błędnie sądził, iż ciepło nie zużywa się w maszynach termicznych, jednak wyniki przezeń otrzymane są słuszne, gdy je należy z pierwszą zasadą połączyć.

Thomson zaś wyprowadził z rozumowania Carnota nowe ważne wnioski, nie rozstrzygając zgoła, czy pierwsza zasada słuszną jest, czy też nie.

Stąd to poszło, że podczas gdy pierwsza zasada jest łatwo zrozumiałą i weszła już nawet do nauczania elementarnego, druga uchodzi za trudną do pojęcia, a nawet za tajemniczą.

Stosując drugą zasadę, ci dwaj wielcy fizycy i matematycy połączyli ją z pewnemi operacyami matematycznymi: podziwiano słuszość i wyniki tych operacyi matematycznych, ale nie pojmowano dokładnie, dlaczego właśnie potrzebne jest to dwukrotne różniczkowanie, aby wreszcie po usunięciu drugich pochodnych, otrzymać ostateczne proste wyniki. Z drugiej strony fakt ten, że odkryto drugą zasadę dwadzieścia lat wcześniej przed pierwszą, wskazuje, że w niej tkwi podobneż ogólne prawo jak w zasadzie zachowania energii. Dopiero w nowszych czasach zrozumiano, że druga zasada nie ogranicza się wyłącznie do zjawisk cieplnych, tak jak

je wyłącznie jeszcze stosowali Clausius i Thomson, lecz tyczy się wszystkich rodzajów energii; poznano dalej, że druga zasada podaje najogólniejsze warunki, w których wogóle coś jeszcze odbywać się może. Pierwsza zasada głosi: jeśli się coś odbywa, to powstające a znikające ilości energii są sobie równoważne, nie poucza nas jednak zgoła, czy i kiedy się coś odbędzie. Tu właśnie przychodzi druga zasada i stwierdza warunki, a na zasadzie rozumowań, zupełnie podobnych do tych, jakich użył Carnot w nauce o cieple, podaje warunki, w których zjawiska odbyć się mogą. Podobnie jak różnica temperatury określa, czy odbędą się zjawiska cieplne, podobnież różnica napięcia elektrycznego rozstrzyga, czy odbędą się zjawiska energii elektrycznej, różnica ciśnienia — czy odbędą się odpowiednie zjawiska mechaniczne. Jak dokładniejsze badanie okazuje, dla każdego rodzaju energii można znaleźć wielkość, która ma dla niej to znaczenie, co temperatura dla ciepła. Każdego rodzaju energii tyczą się zatem rozumowania Carnota. Również i dla energii chemicznej istnieje taki potencjał chemiczny, który jest dokładną miarą powinowactwa chemicznego, którego dawno szukano, ale mało znano. Za pośrednictwem ciężarów atomowych ten potencjał chemiczny jest związany z tem, cośmy poprzednio nazwali energią swobodną: ażeby się mogło odbyć zjawisko chemiczne musi istnieć różnica potencjałów chemicznych.

Z początku jednak chemia nie wiele korzystała

z tych postępów, dokonanych w fizyce, dzięki odkryciu i zastosowaniu praw energetyki. Zgodnie z powstawaniem tych problematów zajmowano się przede wszystkim teorią maszyn parowych i innych motorów cieplnych. Clausius zwrócił był wprawdzie uwagę, że pojęcia i prawa przezeń odkryte, również dadzą się zastosować do chemii, ale drogi ku temu nie wskazał. Uczynił to dopiero w r. 1870 August Horstmann (ur. 1842) i nad to w sposób zupełnie dostateczny.

Wzory Clausiusa, zwłaszcza zaś t. zw. zasadę zwiększania entropii, Horstmann zastosował do reakcyi w gazach, gdyż w tym przypadku ogólne funkcyje Clausiusa dadzą się liczbowo obrachować. W ten sposób Horstmann odszukał na nowo to samo prawo działania mas, które Guldberg i Waage odkryli na drodze doświadczenia. Wprawdzie rozumowanie Horstmanna początkowo tyczyło się tylko gazów, ale już wyraźnie był zaznaczył, że według znanych faktów, zasadnicze funkcyje równie i dla ciał rozpuszczonych mają kształt podobny tak, że prawa wykryte dla gazów, dadzą się przenieść i do tych ciał. Ta uwaga prowadzi więc w dalszym rozwoju do idei utwierdzonych przez van' t Hoffa.

Myśli podobne, niezależnie od Horstmanna, ale w nieco szerszym zakresie wygłosili również uczeni francuscy. Najobszerniejsze i najgłębsze badania w tym kierunku wykonał jednak uczony amerykański Willard Gibbs (1839—1904). Opie-

rając się na Clausiusie, całemu dalszemu rozwojowi energetyki chemicznej nadał on trwałą formę.

Swoje rozległe badania Willard Gibbs ogłosił był w mało znanem i mało rozpowszechnionem piśmie *Transaction of the Connecticut Academy*. Gibbs jest doskonałym wyrazem klasycznego typu uczonych, dla których ścisłość i dokładność rozumowań jest rzeczą najważniejszą, którzy natomiast mało dbają o udzielenie swych odkryć, o wyrażenie ich w formie pociągającej. To też nie utworzył szkoły i tem samem odjął swoim badaniom możliwość rozpowszechnienia się. Nie można się zatem dziwić, że i te genialne prace naprzód były zupełnie nieznane i że tylko dosyć późno, dzięki poszczególnym badaczom, którzy przeważnie przypadkowo zapoznali się z ukrytymi tam skarbami i uprzystępnili je swoim współpracownikom, rozszerzyła się o nich wiadomość.

Całość odkryć Gibbsa nie daje się jeszcze przedstawić w postaci popularnej, gdyż nie są one jeszcze ogólną własnością myślenia naukowego. Treść prac Gibbsa jest tak bogata i różnorodna, że nawet fachowcy jeszcze jej nie wyczerpali, chociaż tyle z niej zaczerpnięto zastosowań. Musimy się zatem ograniczyć do tego, by w zupełnie ogólnikowy sposób opisać postęp naukowy, który zawdzięczamy Gibbsowi.

Ze wszystkich działów fizyki teoretycznej termodynamika albo raczej energetyka, gdyż tamto miano jest za szczupłe, jest najpewniejsza i naj-

bardziej uporządkowana. Na zasadzie obu zasad energetyki, które wyłożyliśmy poprzednio, oraz posilkując się innemi, podobnemi prawami ogólnemi, jak np. prawem gazów, prawem Faraday'a i t. p. można wyprowadzić określone liczbowe wzory między najrozmaitszemi własnościami układów chemicznych. Wielu z tych wzorów nie znano jeszcze wówczas, gdy wyprowadzono je w sposób teoretyczny. Doświadczenia, wykonane według wskazówek teorii, potwierdziły zawsze owe prawa. Dla przykładu wymienimy chociażby wpływ ciśnienia na punkt topliwości.

Bunsen przekonał się, że u niektórych ciał np. u wosku, punkt topliwości wzrasta pod wpływem ciśnienia; wkrótce potem zbadano sprawę teoretycznie i wyprowadzono wzór, w którym wpływ ciśnienia na punkt topliwości, wylicza się z ciepła topienia i zmiany objętości podczas topienia. Z tego wzoru wynika, że u wody rzecz się musi mieć odwrotnie niż to znalazł był Bunsen u tamtych ciał: punkt topienia lodu pod wpływem ciśnienia powinien spadać, nie zaś wzrastać. Doświadczenie potwierdziło tę teorię nietylko jakościowo ale i ilościowo. Drobne w tym przypadku obniżenie punktu krzepnięcia znaleziono zgodne z wymaganiami teorii.

W ten sposób przez zastosowanie obu zasad energetyki dzieje takich układów, których stosunki energetyczne są nam znane, sprowadzają się do zastosowania rachunku kombinacyjnego. Należy tylko zastosować metody Clausiusa, Thomsona i Gib-

bsa, do wszystkich możliwych kombinacji energii, aby między nimi otrzymać wszystkie możliwe prawa.

Ideał najwyższy, jaki Leibnitz mógł sobie dla wiedzy wyobrazić, urzeczywistnia się w dziedzinach ogarniętych przez energetykę.

Doniosłość prac Gibbsa polega właśnie na tem, że doprowadził on do tego stanu teorię równowagi chemicznej. W fizyce już oddawna uznano, że termodynamika jest nie tylko najpłodniejszą, ale i najściślejszą dziedziną tej nauki. Nie ustępuje ona pod tym względem mechanice teoretycznej, którą przewyższa jednak tem, że o wiele silniej opiera się o doświadczenie. Prace Gibbsa otwały chemii dostęp do tych dziedzin. Odkąd chemicy nauczyli się posilkować jego metodą i korzystać z jego odkryć, rozpoczęło się obfite żniwo zdobyczy naukowych. Zjawiska chemiczne są o wiele bardziej różnorodne od termodynamicznych, to też pole bynajmniej nie jest wyjałowione, przeciwnie, codziennie przybysują nowe owoce i wszędzie trzeba raczej rąk, by zerwać te, które wiszą już dojrzałe.

Aby scharakteryzować rodzaj zdobyczy dokonanych przez Gibbsa, chcę omówić nieco obszerniej jedno z odkrytych przezeń praw, t. zw. prawo faz. Prawo to oceniono stosunkowo najwcześniej, to też zwłaszcza dzięki pracom Bakhuis Roozebooma (1854—1906) stosowano je nader powszechnie. Na tym przykładzie zarazem poznamy najlepiej, jak bardzo ogólne są te prawa, które zawdzięczamy Gibbsowi.

Rozpatrzmy, jakim przemianom ciało jednolite czy to stałe, czy ciekłe, lub gazowe ulegać może pod wpływem ciepła i ciśnienia mechanicznego (uwzględniamy tu tylko ciśnienie równomierne). Stan tego ciała będzie niedwuznacznie i niezmiennie określony, jeśli znać będziemy jego temperaturę i ciśnienie. Natychmiast widzimy to u gazów, których się tyczy wzór $pv=RT$. Tu z trzech zmiennych możemy dowolnie wybrać dwie, trzecia wtedy wyniknie z równania.

Widzimy zarazem, że nie koniecznie musimy wybrać temperaturę i ciśnienie. Z trzech zmiennych, można wybrać którekolwiek dwie, nie mniej i nie więcej jednak. Podobnie się rzecz ma u cieczy i ciał stałych. Ich objętość będzie znana, gdy wiadomem jest ciśnienie i temperatura: dwie zmienne są u nich swobodne, trzecia natomiast już nie.

Mówimy przeto, że wszelkie ciało jednolite ma dwa stopnie swobody, albo dwie wolności.

Można inaczej jeszcze rozporządzić stopniami swobody, które układ posiada. Można np. zażądać, aby układ był złożony z cieczy i z jej pary, z ciała stałego i z ciała stopionego. Różne części układu, różniące się swymi własnościami, a przede wszystkim gęstością, nazywamy za Gibbsem »fazami«. Układ; woda i para wodna, ma zatem dwie fazy: fazę ciekłą i fazę gazową. Żądamy zatem, aby w układzie istniały koniecznie dwie fazy.

Oczywiście dwie fazy tylko wtedy mogą być w równowadze — a o równowagach wyłącznie tu

mówimy — gdy ich temperatury i ciśnienia są równe.

Żądanie zatem, by istniały dwie fazy, jest jak dowiódł Gibbs, równoważne z odjęciem układowi jednej swobodnej zmienności. Ze wzrostem liczby współistniejących faz, zmniejszają się stopnie swobody układu.

U ciała jednolitego, w którem zatem każda faza może się całkowicie zamienić na drugą fazę, pozostanie jedna zmienność, jeśli będą istniały dwie fazy; nie będzie zgoła zmienności — jeśli będą trzy fazy.

Liczba zmienności wzrasta natomiast, jeśli mamy do czynienia nie z jednym tylko jednolitem ciałem. Każdy nowy składnik niezależny przynosi układowi jedną zmienność.

Oznaczmy przez Z — liczbę zmienności, przez F — liczbę faz, a przez S liczbę składników: wówczas zawsze mieć będziemy równanie:

$$F + Z = S + 2$$

Suma liczby faz i liczby zmienności równa się liczbie składników więcej dwa.

Na pierwszy rzut nie jest widoczne nawet, jak nieprzejrzaną treść zawiera to skromne równanie. Sprawdźmy najpierw, czy zgadza się ono z tym prostym przypadkiem, od któregośmy rozpoczęli. Jeśli mamy jeden składnik i jedną fazę, wówczas $F=1$ i $S=1$, a więc $Z=2$: mamy dwie dowolne zmienności. Jeśli jeden składnik zajmuje dwie fazy,

to wynika z równania, że $Z=1$, a więc mamy jedną zmienność.

Gdy więc mamy np. ciecz wobec pary, możemy dowolnie wybrać jeszcze tylko jedną wielkość np. temperaturę: ciśnienie jednak wówczas już nie może być dowolne. W rzeczy samej każda czysta ciecz ma w określonej temperaturze ciśnienie ściśle określone i tylko pod tem ciśnieniem jej para może z cieczą współistnieć. Jeśli ciśnienie się zwiększy, para znika i skrapla się na ciecz; jeśli zmniejszymy ciśnienie, znika ciecz i zamienia się na parę.

Aby pokazać szczegółowiej zastosowanie prawa faz, rozpatrzmy jeszcze zachowanie się roztworu względem ciała stałego, np. soli. Mamy wówczas dwa składniki i dwie fazy, tj. roztwór i sól stałą, zatem obliczamy $Z=2$, tj. dwie zmienności. Możemy np. obrać sobie temperaturę, wówczas, jak wiemy, roztwór się ciałem stałym nasyci, t. zn. ilość soli w roztworze będzie zupełnie określona. Wydaje się napozór jakoby nie było drugiej zmienności, żądanej przez prawo faz, badanie jednak wskazuje, że stężenie roztworu nasyconego można jeszcze zmienić, zmieniając ciśnienie. Zmiana nasycenia jest jednak bardzo drobna, ale mimo to istnieje i właśnie prawo faz nieraz wskazało na takie przypadki, które właśnie dlatego, że zależność była drobna, uszły były uwagi.

W taki to sposób, który tem jest różnorodniejszy, im więcej jest składników, prawo faz opisuje pod względem formalnym własności wszystkich ukła-

dów chemicznych, znajdujących się w równowadze. Jest ono zatem podstawą podziału całej nauki o tym przedmiocie, a zestawienie naszych wiadomości o przypadkach, dotyczących się prawa faz, wymagałoby wielu grubych tomów.

Należy wreszcie wspomnieć o tem, że pojęcie fazy stało się podstawą rozważań teoretycznych o zasadniczych pojęciach chemii. Pojęcie fazy jest ogólniejsze aniżeli pojęcie ciała, gdyż dotyczy się zarówno ciał czystych, jak i roztworów, i przy jego pomocy można wyrazić prawa stechiometryczne w sposób ogólniejszy i mniej hypotetyczny. Podstawowe prace o tem zawdzięczamy Franciszkowi Wildowi (ur. 1861) i w tym kierunku dalej dużo się pracuje.

Ten krótki przegląd doniosłości jednego wyniku pracy Gibbsa, daje nam obraz, jakie jest całe tych prac znaczenie. Gibbs postawił chemię matematyczną na tym samym stopniu ścisłości i rozmaitości, na którym fizyka teoretyczna znajdowała się już od stulecia. Rzecz charakterystyczna, dawniej podręczniki termodynamiki kończyły się teorią maszyny parowej, której cechy obliczano według wyników teorii, obecnie rezultaty chemii matematycznej stały się najpiękniejszym okazem zastosowań termodynamicznych.

Jakśmy już zauważyli prawo faz ma wyłącznie formalne znaczenie. Daje ono szemat, któremu są podległe wszystkie równowagi, nie mówi jednak nic określonego o naturze tych równowag. Tu przychodzi nowe prawo, które wynika z ogólnego poglądu

na równowagę. Nie wystarcza i to prawo, żeby równowagę zupełnie określić, wskazuje jednak jak zmienia się równowaga, jeśli zmienimy warunki, w których ona istniała. Jednem słowem, prawo to pouczy nas o stosunku między wszystkimi, możliwymi równowagami u pewnego układu. Dzieje tego prawa są bardzo skomplikowane i, jeśli kto chce, można je sprowadzić aż do zasad mechanicznych, do zasady najmniejszego przymusu i najmniejszego oporu. Prawo to z wielu stron, mniej lub więcej jasno, stosowano do zagadnień fizyczno-chemicznych. Najjaśniej uczynił to znowu *van t' Hoff*.

Najłatwiej zrozumiemy to prawo, jeśli rozpatrywać je będziemy jako rozszerzone określenie stanu równowagi. Jak wiadomo, rozróżniamy w mechanice równowagę trwałą, nietrwałą i obojętną. Istotną równowagą jest równowaga trwała. Równowaga trwała ma tę własność, że się sprzeciwia każdemu zakłóceniu, każde zakłócenie wywołuje bowiem takie zmiany układu, które zmierzają do tego, by skutek zakłócenia zniszczyć i równowagę znowu przywrócić.

Rozpatrzmy np. ciężar zawieszony na sznurze i znajdujący się w spoczynku. Wszelki ruch, jaki możemy nadać temu ciężarowi, połączony będzie z podniesieniem ciężaru, bowiem pozycja równowagi pionowo pod punktem zawieszenia jest możliwie najniższa, to też ciężar ten z wszelkiego innego położenia poza pozycję równowagi, będzie mógł i musiał opadać. Poznajemy zatem, że po-

zycya spoczynku tej równowagi tem się właśnie odznacza, że wszelkie inne położenie sąsiednie może być osiągnięte tylko przez pobranie pracy. Stąd więc ciężar z takiej pozycyi dąży do tego, by przejść do stanu równowagi i poruszy się istotnie, jeśli jest ruchomy. Postęp, o który nam chodzi, polega na tem, że zrozumiano, iż takie stany równowagi trwałej mogą istnieć u innych układów, nie tylko mechanicznych. Wnioskowanie jednak, że wszystkie układy są w istocie rzeczy mechaniczne, jest rzeczą logicznie nieusprawiedliwioną, gdyż naprzód należałoby dowieść, że tylko układy mechaniczne posiadają tę własność. To też lepiej i ogólniej zapatrywać się będziemy na ten fakt, jeśli powiemy, że chodzi tu o ogólną cechę układów energetycznych i że dlatego jest rzeczą obojętną, jakie rodzaje energii w nim wchodzą.

A teraz co się tyczy równowag nietrwałych lub obojętnych. **Równowaga nietrwała** jest tylko abstrakcją teoretyczną, nie urzeczywistnioną w żadnym układzie rzeczywistym i dlatego nie potrzebujemy się nią tutaj dalej zajmować. Jak wiadomo, określamy równowagę nietrwałą, jako taką, która nie posiada wprawdzie tendencji do zmiany, ale zyskuje tę tendencję przy najmniejszej zmianie swego położenia i to mianowicie w ten sposób, że ta tendencya ciągle wzrasta, im bardziej układ oddala się od stanu równowagi. Z powodu, że nie możemy nigdy urzeczywistnić układu absolutnie wolnego od wszelkiego zakłócenia — nigdy

przecież nie można wykluczyć w otoczeniu wszelkich zakłóceń, czy to mechanicznych, termicznych czy elektrycznych — to też w istocie rzeczy nie mamy nigdy do czynienia z układami w równowadze nietrwałej.

Równowagi obojętne natomiast są bardzo pospolite i ich cechy nie wykluczają cech równowagi stałej. Obojętną jest bowiem równowaga stała względem takich zmian, które nie wymagają pracy ze strony działających energii. Tak np. nasz ciężar zawieszony na sznurze, jest obojętny na zmiany temperatury i zmiany stanu elektrycznego. Zwykle jednak pod mianem równowagi obojętnej pojmujemy takie równowagi, w których zmiany wymagające pracy u podobnych układów, tutaj pracy nie wymagają. Tak np. kulę, spoczywającą na płaszczyźnie poziomej uważamy za równowagę obojętną, gdyż zmiany pozycji, które u innych układów ciężkich wymagają pracy, tutaj pracy nie potrzebują. W układach chemicznych takie równowagi obojętne nie są wcale rzadkie. Dwie współistniejące fazy ciał jednolitych są w równowadze obojętnej, co do swych względnych i absolutnych ilości: jeśli mam lód i wodę w temperaturze 0° , to mogę dowolnie zamienić część lodu na wodę, albo część wody na lód, a równowaga się przez to nie zakłóci. Również woda i para wodna w 100° i pod ciśnieniem atmosferycznem są w równowadze obojętnej. Mogę dowolnie powiększać lub zmniejszać objętość naczynia w którym się one znajdują, jeśli tylko

odprowadzając i doprowadzając ciepło, dbać będziemy o to, aby temperatura i ciśnienie układu się nie zmieniło, układ w każdej takiej zmianie pozostanie nieruchomy, nie dążąc wcale do powrotu do stanu pierwotnego. Jeśli natomiast układ ochronię od przybytku lub od utraty ciepła, wówczas równowaga jego staje się trwałą. Podczas zmniejszania objętości układ ogrzewa się: ciśnienie wzrasta i sprzeciwia się dalszemu zmniejszaniu objętości. Odwrotnie, układ oziębia się przy zwiększaniu objętości: powstałe przez to zmniejszenie ciśnienia opiera się dalszemu trwaniu zakłócenia. Jeśli utrzymuję np. stałą objętość i doprowadzam ciepło, wówczas ciecz paruje: to zużywa ciepło, a więc i ta zmiana opiera się dokonanemu podwyższeniu temperatury. Jeśli natomiast odciągnę ciepło, para się skrapla i wyzwalające się ciepło parowania znowu opiera się grożącemu obniżeniu temperatury. Te rozważania prowadzą nas wprost do naszego twierdzenia i jego zastosowań. Widzimy znowu: trwała równowaga tem się odznacza, że po zakłóceniu następują takie zjawiska, które dążą do tego, by osłabić skutki tego zakłócenia i przywrócić układ do dawnego stanu. Widzimy również, że nie chodzi tu zgoła o jakąś tajemniczą i z innymi faktami nie powiazaną osobliwość, ale o fizyczne określenie równowagi, której się tyczy nasze twierdzenie.

Jedno z najpiękniejszych zastosowań tego twierdzenia jest obliczenie krzywej rozpuszczalności.

Jak wiadomo ciała w rozczynnikach swoich rozpuszczają się ze wzrostem temperatury, bądź obficiej, bądź też mniej: ten ostatni przypadek jest stosunkowo rzadszy. Innemi słowy, między rozczynnikiem a ciałem rozpuszczanem ustanawia się równowaga zmienna z temperaturą. Uważajmy taką równowagę przy pewnej temperaturze i zapytajmy się, co się stanie, jeśli przez dostarczenie ciepła zechcemy podwyższyć temperaturę. Według naszego twierdzenia odpowiedź brzmieć będzie: zajdzie to, co się sprzeciwia podwyższeniu temperatury. Jeśli więc dalsze rozpuszczanie soli w roztworze jest połączone z obniżeniem temperatury, to ciało stałe będzie się rozpuszczało więcej. Jeśli natomiast dalsze rozpuszczanie ciała sprawiłoby ogrzanie, to ciało to wskutek podwyższenia temperatury będzie się wydzielalo. Gdy to twierdzenie badano eksperymentalnie, to zdarzył się ten zajmujący przypadek, iż wyszukano przykład, który zdawał się zachowywać sprzecznie z wymaganiami teorii, mianowicie chlorek miedziowy w wodzie. Z badań Thomsena wynika mianowicie, że sól ta, rozpuszczając się w wodzie, wydziela nieco ciepła, a mimo to rozpuszczalność jej z podwyższeniem temperatury nie zmniejsza się ale wzrasta. Ta sprzeczność na pozór łatwo się wyjaśnia. W istocie wydziela się ciepło, gdy rozpuszczamy tę sól w wielkiej ilości czystej wody, ale nie o to tutaj chodzi. Twierdzenie nasze troszczy się tylko o to, czy dalsze rozpuszczenie soli w istniejących warunkach, a więc w roz-

tworze wysyconym w niższej temperaturze, wydziela, czy też zużywa ciepło. Doświadczenie pokazało, że w istocie w takich warunkach ciepło się pochłania. Przykład ten więc nietylko nie obala, ale osobiście dobitnie potwierdza nasze twierdzenie. Zasada przesuwania równowagi poucza nas zatem o wszystkich zjawiskach, które zająć mogą wskutek zmian warunków równowagi; same zaś warunki równowagi, prócz jednej wielkości stałej, są zaś dane przez prawo działania mas.

Nakreśliśmy poprzednio dzieje tego prawa, widzieliśmy, iż to, że działanie każdego ciała jest proporcjonalne do jego stężenia, pierwszy wygłosił był Wenzel dla szybkości reakcyi, a dla równowag w postaci przypuszczenia Berthollet. O wiele później doświadczalnie potwierdzili to prawo Guldberg i Waage, Juliusz Thomsen i ich następcy. Następnie Horstmann, a obszerniej i głębiej Willard Gibbs dowiedli, że zastosowanie termodynamiki do równowag chemicznych w gazach, prowadzi do tego samego prawa. Odkrycie van t' Hoffa, że prawa gazów bez zmiany tyczą się ciśnienia osmotycznego ciał rozpuszczonych, rozszerzyło niezmiernie zakres tego teoretycznego dowodu: stało się możliwem stosować prawo działania mas nie do nielicznych gazów, lecz do niezliczonej ilości ciał rozpuszczonych.

Jednocześnie jednak widzimy, jaka jest granica zastosowania tego prawa. Wyprowadziliśmy je przy pomocy prawa gazów $PV=RT$, stosuje się więc ono tylko do takich stanów u gazów lub u roz-

tworów, dla których jeszcze ten wzór jest według doświadczenia słuszny. Prawo działania mas jest słusznem tylko dla rozcieńczonych gazów i roztworów i to tem ściślej, im są więcej rozcieńczone. Jednem słowem jest to prawo graniczne, tak jak równanie gazów.

Nasuwa się tu odrazu porównanie do teoryi van der Waalsa i zastosowanie jej do tego przypadku. Jednak zjawiska są tu więcej skomplikowane niż u prostych gazów pojedynczych, gdyż zwykle przynajmniej dwa gazy muszą ze sobą współistnieć. Teorya takich stanów nie jest jeszcze na tyle rozwiniętą, aby mogła być pewną podstawą dla podobnych zagadnień. W tym więc kierunku teorya nasza jest ograniczoną, natomiast jej zastosowanie bardzo znacznie się rozszerzyło, gdy się okazało, że co do praw ciśnienia osmotycznego i prawa działania mas z jonami, możemy tak samo postępować jak z innemi ciałami. Przez to zachowanie się roztworów solnych zostało poddane prawom mechaniki chemicznej, przez to wyjaśniły się liczne fakty, znane wprawdzie i dawniej, ale pozostające bez związku ze sobą, i włączone do nauki. Oprócz postępu w ogólnej teoryi uzyskano przez to i wyniki praktyczne, zwłaszcza udało się stworzyć ogólną i wyczerpującą teoryę reakcyi używanych do wykrywania i oznaczania ciał w chemii analitycznej.

I o tych postępach możemy tu dać tylko przybliżone pojęcie, na zasadzie tego lub owego przykładu, w istocie bowiem dzisiaj prawie cała che-

nia nieorganiczna stanowi przedmiot zastosowania dla tej części mechaniki chemicznej, t. j. nauki o równowadze jonów, czyli o równowadze elektrochemicznej.

Jako pierwszy przykład rozpatrzmy zagadnienie o mocy kwasów i zasad. Jak wynika z naszego historycznego zarysu, zagadnienie to tworzyło punkt środkowy wszystkich podobnych kwestyi. Mówiliśmy już, że *Thomson* pierwszy pokazał był zapomocą metody termochemicznej, jak zbadać można stan roztworu jednolitego, nie zakłócając panującej tam równowagi. W ten sposób stwierdził on, że istotnie różne kwasy posiadają moc rozmaitą, że np. kwas solny jest dwa razy mocniejszy od kwasu siarkowego. Oczywiście powstało zaraz pytanie, czy moc kwasu zależy od zasady, o którą się kwasy te współubiegają, i w istocie rzeczy *Thomson* taką zależność był znalazł. Gdy jednak podobne doświadczenia wykonano innemi szybszemi, a po części i ściślejszemi metodami, okazało się, że ta zależność mocy kwasu od zasady jest pozorna, tylko wywołana przez uboczne zaburzenia: moc kwasów, tak jak ona się objawia w zużyciu zasady podczas równoczesnego działania tych kwasów, jest ich specyficzną własnością i od zasady nie zależy.

Następnie okazało się dalej, że i z wielu innych reakcyi, w których kwaśna natura kwasów się objawia, możemy dla nich te same liczby charakterystyczne wyprowadzić. Jednem słowem moc kwasów, podobnie jak ich równoważniki, możemy

oznaczyć określonymi liczbami stałymi. Wzajemne powinowactwo kwasów i zasad możemy wyrazić przez iloczyn ich mocy właściwych, podobnie jak równoważnik soli wyrażamy przez sumę równoważników kwasu i zasady.

W takim stanie była cała kwestya, gdy Arrhenius począł ogłaszać pierwsze swoje prace, które miały go następnie doprowadzić do teoryi jonów. W tych pierwszych pracach zawierają się już najistotniejsze momenta przyszłej jego teoryi. Między innemi już wówczas wywnioskował Arrhenius, że moc kwasów i zasad musi być proporcjonalna do ich przewodnictwa elektrycznego.

Wówczas, tj. około 1885 r. znajomość przewodnictwa była jeszcze tak mała, że Arrhenius w całej literaturze mógł znaleźć zaledwie pół tuzina takich kwasów, których i moc i przewodnictwo elektryczne były już znane. U tych kwasów, przynajmniej co do porządku i następstwa, przepowiednia jego się sprawdzała. Wkrótce stan rzeczy jednak się poprawił. I z innej strony zwrócono również uwagę na paralelizm między temi dwiema wielkościami i wkrótce znano już przeszło 30 przypadków z których wynikało, że ta ogólna własność kwasów, zwana ich mocą, jest w rzeczy samej z całą pożądaną ścisłością proporcjonalna do ich przewodnictwa elektrycznego. Tu jednak wyłoniła się nowa trudność. Przewodnictwo kwasów, tak jakśmy je bliżej określili (str. 170), nie jest wielkością nie-

zmienną, lecz zmienia się z rozcieńczeniem. Ta zmiana nie jest jednaka u wszystkich kwasów: mocne kwasy, a więc dobrze przewodzące prąd (co wobec paralelizmu tych zjawisk wychodzi na jedno), zachowują swą moc i przewodnictwo przy wszelkich rozcieńczeniach. Moc słabych kwasów atoli wzrasta z rozcieńczeniem. Okazało się tu zarazem, że to wzrastanie we wszystkich przypadkach odbywa się według tego samego prawa. Jeśli biorąc za współrzędne przewodnictwo i rozcieńczenie, wykreślimy krzywą, to otrzymamy dla wszystkich stałych kwasów tę samą krzywą, tylko rozcieńczenie wybrane za podstawę, u każdego kwasu musi być odmienne. Innemi słowy, jeśli sporządzimy dwa kwasy tak, aby posiadały jednakowe przewodnictwo, oczywiście rozcieńczenia ich będą wtedy odmienne, to kwasy te będą miały jednakowe również przewodnictwo przy dalszem rozcieńczaniu lub też przy dalszem jednakowem stężeniu owych roztworów pierwotnych. Dalsze szeregi doświadczeń wskazały, że prawa te tyczą się nie tylko przewodnictwa kwasów ale również i ich »mocy« w znaczeniu, jakie temu wyrazowi nadawaliśmy poprzednio. Należało się tego zresztą spodziewać dla tych samych przyczyn, dla których w sprawach stosunków objętościowych Gay-Lussaca można było przewidzieć ogólne prawa gazów.

Wszystkie te prawidłowości odrazu się wyjaśniły, gdy w r. 1887 Arrhenius ogłosił swoją teorię dysocjacji elektrolitycznej (str. 171). Jeżeli

uważamy jony za samodzielne ciała, to możemy według prawa działania mas równowagę chemiczną między jonami i nierozłożoną częścią jakiegoś kwasu wyrazić jednym wzorem. Wzór ten wyraża nam zupełnie zgodnie z doświadczeniem wpływ, jaki rozcieńczenie wywiera na przewodnictwo i moc poszczególnych kwasów, wyraża również prawidłowo stosunki między rozmaitymi kwasami. Że wszystkie kwasy pod pewnymi względami mają własności jednakowe, np. smakują kwaśno i czerwienią lakmus, to wynika z własności ich wspólnego składnika, z własności jonu wodorowego. Że rozmaite kwasy, zależnie od ich natury i od rozcieńczenia, wykazują te własności w rozmaitym stopniu, że zatem posiadają moc rozmaitą, pochodzi stąd, że posiadają rozmaitą ilość swobodnych jonów wodorowych. Krótko mówiąc nie znajdziemy w dziejach wiedzy przypadku, w którym doświadczenie i teoria rozwinięta, niezależnie odeń lepiejby do siebie przypadały, niż w tym właśnie razie.

Takie wyniki mogły już przekonać najmniej łatwowiernych. Liczba chemików, którzy w tych badaniach poczęli widzieć nie tylko teoretyczną spekulację, ale i rzeczywisty, doświadczalny, doniosły postęp, wzrastała szybko. Do tego nowego ruchu, który poczyną się od r. 1887, w którym to roku powstały obie teorie, teoria van t' Hoffa i Arrheniusa, początkowo przyłączyli się sami młodzi ludzie. Nie poszło im wprawdzie tak źle, jak swego czasu Harvey'owi, który za swe odkrycie obiegu

krwi naraził się na niechętny opór swoich kolegów, utracił swą świetną praktykę lekarską, a nie mógł przekonać żadnego ze starszych kolegów, o ile ten przekroczył czterdziestkę. Mimo to przez lat kilkanaście trzeba było gwałtownych walk, aby dla nowych prac zdobyć należyłą uwagę. Ale nasz szybko biegnący czas, obok swych błędów, ma i swe zalety. Dzisiaj niekoniecznie już się zdarza, że wielki odkrywca musi umrzeć nie uznany, a dopiero po jego śmierci jawnie występuje doniosłość jego badań. Wprawdzie i dziś jeszcze dla bardzo istotnych odkryć naukowych, zwłaszcza o ile się one dotyczą nie odszukania nowych, uderzających faktów, ale zasadniczego wyjaśnienia faktów dawnych i pozornie dobrze znanych, i dziś jeszcze upływa pewien okres ukrytego wylęgania, ale okres ten jest obecnie o wiele krótszym niż dawniej, i dziś możemy zwykle uznać wielkie czyny naszych duchowych przywódców, uznać jeszcze za ich życia i wyrazić im naszą głęboką wdzięczność.

Nietylko kwestya powinowactwa kwasów dała się w ten sposób rozwiązać, tj. wyliczyć na podstawie pewnej liczby stałych; tak samo rozstrzyga się cała kwestya równowag u soli. Moc kwasów określiliśmy zupełnie ogólnie, jako stężenie wolnych jonów wodorowych, podobnie określamy moc zasad, jako stężenie wolnych jonów wodorotlenowych. U soli wreszcie, u których stopień dysocjacji jest mniej więcej jednakowy, rozstrzygającą rolę gra

rozpuszczalność, jak to już przedtem poznał był Berthollet.

Możemy się oczywiście teraz zapytać, czy od równowag u soli nie można wogóle przejść do wszelkich równowag chemicznych, tak samo jak prawo równoważników odkryte u soli uogólniono do wszystkich związków chemicznych. W istocie można formalnie wypisać warunki równowagi dla wszelkich dowolnych układów chemicznych. Ale podczas gdy w roztworach rozcieńczonych za aktywną masę możemy poprostu wziąć koncentrację, nie wiemy już jak to uczynić u układów skondensowanych, np. u roztworów stężonych lub u mieszanin czystych ciał bez rozpuszczalnika. Tu wiedza nasza ogranicza się chwilowo do czysto empirycznych zestawień, które dają nam tylko bardzo surowy szkic rzeczywistości. Tu jest dosyć miejsca i na żmudne badania, które nas zaopatrzą w należyty materiał doświadczalny na wielkie odkrycia, które liczne szczegóły wyrażą w postaci ogólnych praw. Zważmy, że systematycznie bada równowagi chemiczne niewielu tylko badaczy i to od niezbyt dawnego czasu. Masowa praca naukowa, taka, jak istnieje np. oddawna w organicznej chemii, wcale nie jest tu zorganizowana. To też bliska nawet przyszłość może nas tu zaskoczyć niejednym niespodziewanem odkryciem.

Dynamika chemiczna.

Kinetyka chemiczna, tj. nauka o szybkości zjawisk chemicznych, tyczy się zjawiska o wiele ogólniejszego, aniżeli nauka o równowagach chemicznych, mimo to jednak w chemii, tak samo jak w mechanice, statyka rozwinęła się wprzód, aniżeli dynamika. Pochodzi to w obu przypadkach stąd, że rozpatrywanie zjawisk w czasie, tyczy się ich stanu zmiennego, a zatem musi być oczywiście o wiele więcej skomplikowane, aniżeli statyka, w której uważamy, że okres zmienności już upłynął.

Jak bądź pierwsza próba, by w jednym prawie wyrazić przebieg zjawisk chemicznych, odnosi się jeszcze do bardzo wczesnego okresu historii chemii. Próba ta wiąże się z imieniem K. F. Wenzla, ma on zatem, jak widzimy, swoją zaszczytną kartę, nie potrzebując do tego fałszywie mu przypisywanego prawa równoważników.

Już mówiąc o prawie działania mas, mieliśmy sposobność wspominać o ciekawym pomysłe Wenzla, który chciał mierzyć szybkość działania rozma-

tych kwasów na bryły metali o jednakowym kształcie i jednakowej powierzchni i stąd chciał wnioskować o sile, czy o powinowactwie kwasów. Wspominaliśmy także, że *Wenzel* zupełnie słusznie podał warunki, w jakich to doświadczenie powinno być wykonane. Niestety w dziejach chemii dochował się tylko pomysł *Wenzla*, lecz niedokonany. Nadaremnie przeglądałem jego dzieło, żeby się przekonać, czy też nie wykonał on pomiarów nad szybkością reakcyi, według swego własnego planu: nie znalazłem jednak żadnej o tem wzmianki. Należy zatem przypuścić, że jeśli nawet *Wenzel* wykonał takie doświadczenia, to jednak nie wypadły one zgodnie, albo z innych powodów go nie zadowoliły i dlatego ich nie ogłosił. Przecież i dziś jeszcze roztwarzanie metali w rozcieńczonych kwasach nie jest rozwiązane pod względem kinetycznym: jeszcze wyjaśnić trzeba niektóre ogólne cechy, dotąd niezupełnie zrozumiałe. Po tym obiecującym początku, który należało opracować doświadczalnie, aby już w tak wczesnym okresie otrzymać pomyślne wyniki, następuje długa przerwa, przedzielona tylko jedną uwagą teoretyczną. W swojej »statyce chemicznej« *Berthollet* wspomina o powolnych zjawiskach chemicznych, jako o rozchodzeniu się reakcyi, co porównywa np. z rozchodzeniem się ciepła. Na uwagę zasługuje porównanie między powolnymi zjawiskami chemicznymi, a utratą ciepła przez promieniowanie. To zjawisko odbywa się według prawa *Newtona*: wypromieniowana ilość

ciepła jest proporcjonalna do panującej właśnie różnicy temperatury, skąd już matematycznie wypada, że szybkość stygnięcia jest proporcjonalna do logarytmu z czasów stygnięcia. Istotnie pod względem formalnym to samo prawo rządzi najprostszyimi reakcyami chemicznymi, skoro zamiast szybkości ostygnięcia wprowadzimy szybkość reakcyi. Jednak Berthollet nie wytworzył w ogólnej postaci pojęcia szybkości reakcyi: dopiero w 50 lat później pojęcie to prawidłowo utrwaliło się w chemii.

Chodzi tu znowu o podstawową pracę, dokonaną przez człowieka pozatem zupełnie nieznanego, człowiekiem tym był Wilhelmy. Jak niedawno uznaną nauką jest chemia ogólna, poznać można doskonale z tego, iż tak mało znane są imiona wielkich jej badaczy. Twórcy astronomii to postacie znane powszechnie, nieznajomość takich nazwisk jak Kopernik, Kepler lub Newton, uchodziłaby za oznakę zupełnego braku wykształcenia, natomiast nazwiska takie jak Richter, Wenzel i Wilhelmy są zupełnie nieznanne; inteligent ze śmiechem lub oburzeniem odparłby żądanie, by i o tych mężach miał coś wiedzieć. Należy się nawet obawiać, że znajdzie się nawet sporo dzielnych chemików, którzy się sami mają za dobrych znawców swej nauki i za takich powszechnie uchodzą, a jednak byliby zakłopotani, gdy się im mówić będzie o genialnej intuicji jednego, lub o podstawowych pracach drugiego.

Wilhelmy był fizykiem, należącym do młodego

towarzystwa fizycznego w Berlinie, którego członkami byli również Helmholtz, Brücke, Wiedemann, Magnus i inni. Od towarzystwa tego rozpoczął się późniejszy dalszy rozwój fizyki w Niemczech. Wilhelmy był zamożnym miłośnikiem wiedzy, nie był profesorem w żadnym uniwersytecie i za własne pieniądze kupował sobie różne nowe i ciekawe przyrządy.

Miedzy innemi kupił był sobie polarymetr, gdyż właśnie wtenczas fizyk francuski Biot (1774—1862) w szeregu obszernych prac wykazał, że można go użyć do mierzenia stężenia cukru. W pracy jednej, wykonanej razem z Persozem, Biot pokazał, że zamianę cukru trzcinowego na cukier inwertowany, można — nie zakłócając wcale układu reagującego — doskonale obserwować, badając skręcanie płaszczyzny polaryzacji zakwaszonego roztworu cukru. Zwrócił on również uwagę na doniosłość dokładniejszego zbadania tego zjawiska. Wilhelmy przyrządził się tym zjawiskom w swoim nowym, pięknym przyrządzie i dzięki swym matematyczno-teoretycznym skłonnościom skorzystał z tej sposobności, by w ten prosty i wygodny sposób przeniknąć do zupełnie nowej i nieznanej dziedziny. Ale do tego musiał sobie przedewszystkiem drogę utorować; uczynił to, stwarzając należyte do tego pojęcia.

Nam potomnym wydaje się dziś rzeczą łatwą odkryć w ten sposób prawa inwersyi cukru: trzeba tylko się przekonać, jak szybkość reakcyi zależy od ilości cukru — i sprawa jest skończona. Ale

przy tem nie zwracamy uwagi, że samo pojęcie szybkości reakcyi wówczas nie istniało jeszcze i należało to pojęcie wyciągnąć zawczasu z rezultatów, które nie istniały jeszcze. Chemik, gdy jakąś mieszaninę lub produkt naturalny bada na nowe substancye, gdy chce otrzymać syntetycznie nowe nieznanne dotąd ciała, musi w pracy swej uwzględnić własności tego ciała, które jeszcze jest mu nieznanne — podobnie i teoretyk musi wytworzyć dla nowej nieznannej sobie jeszcze dziedziny właściwe pojęcia, nie wiedząc jeszcze, czy te właśnie pojęcia będą najodpowiedniejsze. Nadzwyczajne uzdolnienie w tym kierunku, które zwykle nazywamy genialnością, polega właśnie na tem, że człowiek genialny instynktownie wybiera takie pomysły, które najprostszą drogą do owego nieznanego celu prowadzą. Ten instynkt chemiczny, a raczej ogólnonaukowy polega na wnioskowaniu z analogii, których szczegóły nie przedostają się do świadomości badacza. Że takie nieświadome czynności umysłowe są nietylko możliwe, lecz przeciwnie bardzo nawet pospolite i zatem więc bardzo ważne — o tem przekonywamy się we wszelkich rodzajach działalności umysłowej. Gdy wprawny malarz ma rozwiązać zadanie, by przez pomieszanie swych farb naśladować jakiś kolor widziany właśnie w przyrodzie, wówczas nie rozumuje on, że ma właśnie mieszać czerwoną ochrę z ultramaryną i bielą kremską, ale pędzel swój bez wahania zanurza w odpowiednich farbach i miesza je, podczas gdy

jednocześnie może świadomie myśleć o zupełnie czem innem. Podobnie w umyśle badacza, dzięki dobrze działającej pamięci — bez dobrej pamięci nie można być szczęśliwym badaczem — zbierają się poszczególne wnioski płynące z doświadczenia, a w szczegółach swych nieraz nieświadome: wynikiem zaś takiego kojarzenia nie jest myśl, ale wprost wykonywane doświadczenie.

W tym przypadku zatem główna część pracy umysłowej, związanej z odkryciem zasadniczego prawa kinetyki chemicznej, polega na stworzeniu podstawowego pojęcia, pojęcia szybkości reakcyi. Za szybkość reakcyi chemicznej bierzemy stosunek zmiany koncentracji do czasu potrzebnego na tę zmianę. Zwykle określenie mówi, że chodzi tu o stosunek zamienionej ilości ciała do czasu. Gdybyśmy jednak wówczas mieszaninę reagującą rozdzielili na dwie części z których jedna byłaby np. trzy razy większa od drugiej, to wówczas szybkość w tej drugiej części musiałaby być trzy razy większa, gdyż ta w tym samym przeciągu czasu przerabia trzy razy większą ilość. Nie tak jednak pojmujemy szybkość reakcyi. Mamy tu oczywiście na myśli ilości względne, tj. ilości odniesione do jakiegokolwiek jednostki. Taką jednostką najodpowiedniejszą jest objętość. Już Wenzel jasno rozumiał wpływ objętości, wygłosił bowiem twierdzenie, że przy jednakowych warunkach ciało działające dla tego samego skutku, tem więcej potrzebuje czasu im bardziej jest rozcieńczone.

Tej samej hipotezy spróbował też Wilhelmy dla

wybranej przez się reakcyi, do nazwanej inwersyi cukru. Założył on, że w stałej objętości zakwaszonego roztworu cukru szybkość przemiany jest proporcjonalna do stężenia jeszcze nierozłożonego cukru: ilość rozłożona jest zawsze proporcjonalna do obecnej ilości cukru, lub co na to samo wychodzi, w każdej jednostce czasu rozkłada się zawsze ten sam ułamek właśnie obecnej ilości. Niechaj x oznacza stężenie cukru w czasie t zaś dx ilość cukru rozłożona w czasie dt wówczas mamy

$$dx/dt = k.x$$

gdzie k jest wielkością stałą, zależną od rozmaitych okoliczności, które jednak w ciągu reakcyi staramy się utrzymać bez zmiany.

Pomiary wykonane świetnie potwierdzają wypisany wyżej wzór, nawet powolna zmiana temperatury, jaka zaszła podczas doświadczenia, odbiła się i mogła być poznana przez odpowiednią zmianę w szybkości reakcyi.

Wilhelmy natychmiast zadał sobie pytanie, czy to prawo odkryte dla inwersyi cukru jest ogólne. Wilhelmy na to pytanie odpowiada twierdząco. W istocie dla równania szybkości reakcyi nie uczyniliśmy żadnych specjalnych założeń, które byłyby zależne od takich lub innych warunków pewnej reakcyi. Przypuściliśmy tylko, że szybkość reakcyi pewnego ciała zależy odeń w najprostszy możliwie sposób, jest proporcjonalna do jego koncentracji. Jest to to samo przypuszczenie, które Wenzel uczynił już o 70 lat wcześniej, ale doświadczałnie go

wówczas nie sprawdził. Jak ogólnie słusznem jest, to przypuszczenie widać z tego, że Wenzel rozpatrywał zupełnie inne zjawiska, nie zaś inwersję cukru, której wówczas jeszcze nie znano.

Jeśli się zastanowimy teraz, dlaczego tyle czasu potrzeba było, aby tak prostą rzecz odkryć, to odpowiedź nasuwa się ta, że w ciągu całego tego czasu, zupełnie inne zagadnienia zajmowały chemików. Ówczesni chemicy myśleli i pracowali odmiennie i dziś jeszcze niejednen wybitny uczony, który w tamtym kierunku świetnie zasłynął, uważa, że tylko tamta praca jest chemią, natomiast praca nad zagadnieniami takimi, jak zagadnienie Wilhelmy'ego zasługuje najwyżej na teoretyczną życzliwość i na nieco miejsca w wielkim gmachu ludzkiej wiedzy z tem jednak zastrzeżeniem, że duch czystej chemii nie powinien być skalany takimi obcemi domieszkami.

Następną przyczyną tak powolnego rozwoju tej całej kwestyi było to, że w czasach dawniejszych prawie wyłącznie zajmowano się reakcyami między solami, te zaś przebiegają tak prędko, że i dotąd jeszcze nie zmierzono ich szybkości. Dopiero chemia organiczna obdarzyła nas dokładniejszą znajomością reakcyi wolno przebiegających. Przecież cała technika preparatywna chemii organicznej zawdzięcza swoje piętno przyborom potrzebnym do tego, aby przyspieszać szybkość reakcyi przez odpowiednie podwyższenie temperatury, nie tracąc jednocześnie ciał lotnych przez odparowanie. Nie tylko więc jedynie Wilhelmy dokonał swej podstawowej

pracy na reakcyi z chemii organicznej, zobaczymy dalej, że z tej samej dziedziny organicznej wzięto większość pozostałych przykładów, na których się to zagadnienie dalej rozwijało. W chemii nieorganicznej tylko bodaj reakcyje utleniania i redukcji przebiegać mogą na tyle powolnie, że można badać ich szybkość z punktu widzenia kinetyki chemicznej.

Zdajmy sobie teraz sprawę, jakie znaczenie ma dokładniejsza znajomość praw szybkości reakcyi chemicznej. Niezależnie od doniosłości ogólnie naukowej, jaką ma każda dokładniejsza znajomość zjawisk przyrody, ma ona jeszcze znaczenie inne. Znać prawa szybkości reakcyi jest rzeczą bardzo ważną dla techniki, gdyż tylko wówczas możliwe jest systematyczne opanowanie reakcyi, które przecie wszystkie przebiegają w czasie. Zwłaszcza jest to ważne dla reakcyi powolnych, aby ile możności je przyspieszyć, gdyż w przemyśle chemicznym, tak samo jak w każdym innym, czas to pieniądz. Powtórę organizacya życia polega przede wszystkim na wzajemnem uregulowaniu przebiegu reakcyi chemicznej. Wiadomo, że organizmy posiadają w sobie zapasy energii, właśnie w postaci energii chemicznej. Wszelka czynność organizmów sprowadza się w rezultacie do tego, aby przetwarzać energię chemiczną na inne energie i to z szybkością określoną, najbardziej odpowiednią do właśnie zamierzonego celu. Jak ważnem jest dokładne utrzymanie pewnej szybkości

reakcyi, widoczne z tych skomplikowanych narządów, które służą do utrzymania stałej temperatury ciała u obu ostatnich, najwyżej organizowanych grup kręgowców.

Dla zachowania tego stanu u tych najwyższych organizmów, poświęca się przeważną część energii odżywiania, a stan ten przecież nie jest niezbędnym dla życia wogóle, co wynika z istnienia zwierząt zimnokrwistych. Musi on więc mieć zatem specjalną doniosłość, właśnie dla funkcyi najwyższych. Doniosłość ta, zdaniem mojem, polega jedynie na tem, że dzięki tej stałej i wysokiej temperaturze reakcyje chemiczne we wszystkich rozmaitych narządach nastrojone są i utrzymane w pewnej ściśle określonej i dla życia najpomysłniejszej szybkości. Nowsze badania w dziedzinach najrozmaitszych dowiodły, że szybkość rozmaitych reakcyi organizmu, jak np. szybkość rytmu bicia serca, jak np. szybkość asymilacyi bezwodnika węglowego, zmienia się z temperaturą zupełnie tak samo jak szybkość reakcyi dokonywanych w laboratoryach. Wpływ temperatury na szybkość reakcyi jest niezwykle wielki. Żadna inna wielkość nie zamienia się w temperaturę tak znacznie, jak czyni to właśnie szybkość reakcyi chemicznych: podwyższenie temperatury o 10° C. zwykle podwaja szybkość reakcyi. Natomiast przez takie samo podwyższenie temperatury objętość gazów, również od niej zależna, wyrasta zaledwie o kilka procentów, i dopiero ogrzanie o 273 stopnie podwaja ich objętość.

Praca Wilhelmy'ego przeszła niepostrzeżona — los, który zwykle tego rodzaju prace spotyka — pomimo, że była ogłoszona w bardzo znanych »Annalach Fizycznych« Poggendorffa, które wówczas jeszcze nosiły nazwę *Annalen der Physik und Chemie*. Nawet badacze późniejsi, którzy się zajmowali podobnemi kwestyami, nie znali rozprawy Wilhelmy'ego i nie wspominali o niej. Dopiero w czasach najnowszych, gdy ten dział nauki na tyle się rozwinął, iż poczęto już troszczyć się również i o jego historię, wówczas dopiero ta praca podstawowa wyszła na jaw. Kto wie, może w jakim nigdy nie czytany tomie jakiej Akademii czy Towarzystwa przyrodniczego, dałyby się jeszcze odkryć podobnie zapomniane prace, które stałyby się jeszcze jednym rozdziałem początkowych dziejów kinetyki chemicznej.

Z dziejów dotąd znanych trzeba wymienić jeszcze jedną pracę, również swego czasu zapomnianą i dopiero teraz później na nowo odkrytą. Tyczy się ona tej samej reakcyi co prace Wilhelmy'ego, mianowicie inwersyi cukru, pomiary wykonywane były jednak za pomocą analizy chemicznej (roztworem Fehlinga). Autorami jej są Löwenthal i Lenssen. Ogłosili swą pracę w r. 1852 w *Journal für praktische Chemie* i tak samo nie znaleźli posłuchu, jak i Wilhelmy. I oni również nie odznaczyli się później żadnemi wybitniejszymi pracami naukowemi. Pod względem teoretycznym praca ich nie stoi na tej wysokości co praca Wilhelmy'ego, gdyż nie

próbują oni ogólnie sformułować prawa szybkości reakcyi. Natomiast praca ta zawiera wiele szczegółów o działaniu rozmaitych kwasów i innych ciał dodanych do rozczynów cukru. Aby mieć wyniki dające się porównywać, badacze ci zawsze wykonywali doświadczenia równoległe: jednocześnie z reakcją badaną przebiegała reakcja normalna, którą w tej samej też chwili zatrzymywano. Próba, w której się więcej cukru zinwertowało, zawierała oczywiście roztwór czynniejszy.

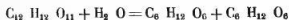
Dopiero trzecia praca na tyle zwróciła uwagę fachowców, że wnet po jej ogłoszeniu zaczęto ją uważać za trwałą i uznany nabytek wiedzy. Przypisać to należy zarówno znanemu nazwisku autora, jak i wybranemu przezeń przykładowi. Badaczem tym był M. Berthelot (1827—1907), który poprzednio już się wślawił był szeregiem ważnych prac z chemii organicznej. Tę pracę, o której mowa, wykonał z Péanem de St. Gilles. Przykładem przezeń badanym była reakcja estryfikacyi kwasów organicznych alkoholami. Dla dawniejszych dziejów chemii organicznej reakcja ta ma mniej więcej to samo znaczenie, co tworzenie się soli w historii chemii ogólnej. Rozprawy, w których zawarte są te obszerne badania Bertholta, ukazały się w r. 1862 i 1863.

Jeśli zmieszamy jakiś kwas, np. kwas octowy, z alkoholem etylowym, to pomimo formalnego podobieństwa esterefikacyi z tworzeniem soli, nie zachowują się one bynajmniej jak kwas i zasada,

które łączą się natychmiast, przeciwnie w temperaturze pokojowej reakcyi zgoła dostrzedz niepodobna, albowiem dopiero zwolna kwas zaczyna znikać, tworząc ester, co można zmierzyć przez miareczkowanie roztworu zasadami. Jeśli temperaturę będziemy pozostawiać bez zmiany, to reakcyja będzie się posuwać w coraz powolniejszym tempie w bardzo długim przeciągu czasu, aż wreszcie asymptotycznie zbliży się do stanu równowagi. W stanie tym, jeśli użyto równoważnych ilości alkoholu i kwasu, $\frac{2}{3}$ tych ciał utworzyły ester a $\frac{1}{3}$ pozostaje niepołączona. Ten stan dalej się już nie zmienia. Jeśli tego samego doświadczenia dokonamy w wyższej temperaturze, to przebiegnie ono zupełnie w podobny sposób, ale szybciej. Równowaga w której się reakcyja zatrzymuje, jest w tym razie od temperatury prawie niezależna. Natomiast zależy ona od natury ciał reagujących tak, że można wykryć pewne związki między tą szybkością a budową ciał. Należy to już jednak do stechiometrii a nie do kinetyki chemicznej.

Jak widzimy jest to przypadek o wiele więcej skomplikowany aniżeli inwersya cukru. W inwersyi cukru jedyną zmienną jest ilość cukru, a więc i jego koncentracya *).

*) Reakcyja inwersyi cukru wyraża się wzorem:



gdzie stojące po prawej stronie równania wyrazy $C_6 H_{12} O_6$
16*

Powtóre w inwersyi cukru reakcja przebiega praktycznie zupełnie do końca i w warunkach doświadczenia produkty powstałe nie mogą się znów łączyć na ciała pierwotne. W esteryfikacyi natomiast dwa ciała, alkohol i kwas, znikają w reakcyi i ich koncentracye zmieniają się zatem jednocześnie. Prócz tego reakcja nie jest zupełna, lecz zatrzymuje się wprzód, zanim cała ilość ciał pierwotnych będzie zużyta. Pochodzi to stąd, że odwrotnie, jak to wyraźnie stwierdzili Berthelot i Péan de St. Gilles, ester i woda w tych samych warunkach wchodzi wprost w odwrotną reakcyę i dają alkohol i kwas. Musimy tu zatem liczyć się nie z jedną reakcyą, ale z dwiema wprost odwrotnemi. Z tych dwóch nowych zagadnień, które się tu wyłoniły, tylko jedno zostało pomyślnie rozwiązane. Berthelot przyjął, że gdy dwa ciała w reakcyi jednocześnie zmieniają swoje stężenie, szybkość zależy jednako od obu koncentracji i dlatego założył, że szybkość jest proporcjonalna do iloczynu obu stężeń. To jest zupełnie słuszne i odrazu nasuwa się możność rozszerzenia tego założenia w ten sposób, że gdy w reakcyi kilka rozmaitych ciał udział bierze, szybkość zależy od iloczynu ze wszystkich zmiennych stężeń. Natomiast nie udało się wówczas jeszcze

oznaczają równe części dekstrozy i lewulozy. Wprawdzie znika tu oprócz cukru jeszcze i woda, ale skoro się pracuje w roztworach rozcieńczonych, to ubytek masy wody jest tak nieznaczny, że nie da się stwierdzić pomiarem.

odpowiednio sformułować tego faktu, że dwie reakcje odwrotne są tu możliwe i prawdopodobnie w rzeczy samej też jednocześnie zachodzą.

Główna wartość wymienionych prac polega przeważnie na ich części doświadczalnej, bardzo obfitej w szczegóły, to też i te prace później okazały się bardzo cennymi, gdyż z nich właśnie późniejsi teoretycy zaczerpnęli materiały liczbowy do swych rachunkowych wywodów.

Wśród tych teoretyków należy wymienić trzech, którzy pracowali niezależnie jeden od drugiego i doszli do jednakowych wyników. Są to mianowicie Angli — Harcourt i Esson, Norwegowie — Guldberg i Waage i Holender — J. H. van' t Hoff. Praca Harcourta i Essona była ogłoszona w r. 1866 i odznacza się wybitną samodzielnością. Tyczy się ona reakcji z dziedziny nieorganicznej, utleniania jodowodoru dwutlenkiem wodoru, oraz utleniania kwasu szczawiowego nadmanganianem. W mistrzowski sposób wyjaśniono zachodzące tutaj bardzo skomplikowane warunki. Zasadniczy postęp, dokonany w tej pracy oraz w pracach innych wymienionych tu badaczy, polega na zrozumieniu, że jeśli między danymi ciałami mogą zachodzić rozmaite reakcje, wówczas każda reakcja zachodzi tak, jak gdyby się odbywała sama, stosownie do istniejących koncentracji, potrzebnych dla tej reakcji ciał. W takich warunkach istniejące koncentracje zależą od wielu reakcji jednocześnie i wskutek tego rachunki są dosyć skomplikowane, zasada jednak po-

zostaje zawsze ta sama i wyraża w istocie rzeczy najprostsze przypuszczenie, które w tych warunkach wyrazić można.

Guldberg i Waage swą teorię szybkości reakcyi rozwinęli w związku z prawem działania mas, które uzasadnili teoretycznie i sprawdzili doświadczalnie dla stanu równowagi (str. 224). W ich pracy poraz pierwszy jasno ukazał się związek między obiema dziedzinami: Równowagę chemiczną możemy uważać za wynik dwóch, wprost odwrotnych reakcyi. Skoro koncentracye tak się ustawiają, że w jednej reakcyi tyleż się produktów wytwarza, ile się właśnie tych samych produktów w reakcyi odwrotnej zużywa, wówczas koncentracye już się więcej nie zmieniają, stan układu nie zależy już od czasu, równowaga jest osiągnięta. Równowaga chemiczna jest zatem dynamiczna, a nie statyczna. Ten pogląd od tego czasu zawsze się potwierdzał. Nie poraz pierwszy wyrazili go Guldberg i Waage, ale oni pierwsi z poglądu tego wyprowadzili słuszną podstawę kinetyki chemicznej. Ten sam pogląd znajdujemy osobliwie wyraźnie wyrażony w nieco późniejszej pracy van' t Hoffa. Guldberg i Waage rozpatrują szybkość reakcyi i równowagę chemiczną, jako wynik działania sił chemicznych, tak samo wpływających na oba te zjawiska. Natomiast van' t Hoff, obywając się bez tych przypuszczeń, rozpatruje słuszniej równowagę jako bezpośredni wynik obu odwrotnie skierowanych szybkości reakcyi.

W ten sposób stworzono wreszcie podstawy teoretyczne dla kinetyki chemicznej. Jak zwykle w takich razach dopiero później znaleziono przykłady, którymi te podstawy najdobitniej się potwierdzają. Początkowo zdawało się, że tych przykładów jest niewiele, jednak wkrótce wyszukano obfit-
szy materiał, dzięki metodom fizyczno-chemicznym, które w bardzo rozmaity sposób pozwalają nam zbadać stan układów chemicznych, nie zakłócając zgoła warunków ich istnienia. Prócz tego badania takie kierują się zwykle do przypadków, w których szybkość reakcyi jest tak powolna, że wyraźne zmiany zachodzą dopiero po upływie godzin lub dni, w takich razach można często wykonać dostatecznie dokładne oznaczenia zapomocą szybkiej analizy chemicznej, chociażby ona zakłócała istniejące warunki, np. dane co do posuwania się estryfikacyi, miareczkując zawartość kwasu w roztworze ługiem. Wprawdzie tworzenie się estrów lub ich rozkład odbywa się również podczas miareczkowania, a nadmiar zasady, znajdujący się w końcu zmydla obecny ester i sam się przytem zubożetnia, obie reakcye jednak zachodzą tak wolno, że nie przeszkadzają i nie utrudniają nawet analizy.

Wspomnijmy że według poprzedniego wykładu prawo działania mas nie tylko wynika bezpośrednio z doświadczenia, ale opiera się zupełnie ogólnie na najpewniejszej podstawie wiedzy, na obu zasadach energetyki, oraz na prawach gazów i prawach roztworów; wobec tego z pewnym zapałem

możemy się pytać, czy takie same są podstawy praw kinetyki chemicznej. Niestety odpowiedź na to musi przeważnie być przecząca. Wprawdzie ogólne prawo działania mas w kinetyce jest w związku z prawem działania mas w statyce, stan równowagi bowiem rozpatrujemy jako wynik dwu jednakowo szybkich odwrotnych reakcyi, a zatem analogiczne prawo musi określać zarówno szybkość jak i równowagi przy rozmaitych stężeniach. Ale wszelka równowaga dynamiczna zależy od stosunku dwu odwrotnych reakcyi, a więc choćby szybkość jednej reakcyi miała jakąkolwiek dowolną wielkość, możnaby jednak drugą zawsze tak wybrać, aby ten sam stosunek między niemi był zachowany. A więc zasady energetyki określają tylko stosunki szybkości reakcyi, nie zaś szybkości samej, co do tych posiadamy jeszcze nieograniczoną swobodę.

Jednak mimo to możemy cośkolwiek wyprowadzić w związku z oznaczonym stosunkiem tych szybkości. Możemy np. twierdzić, że jeśli z jakiegokolwiek powodu szybkość jednej reakcyi wzrasta, to i szybkość reakcyi odwrotnej pod wpływem tego samego czynnika o tyleż wzrosnąć musi. Jeśli np. temperatura na jedną z reakcyi wywiera wielki wpływ, to możemy się spodziewać, że i reakcyja odwrotna również pod wpływem temperatury o tyle się przyspieszy. Na równowagę bowiem temperatura wpływa stosunkowo niewiele, a w każdym razie mniej, aniżeli na szybkość reakcyi. Pozatem wpływ temperatury na równo-

wagę daje się obliczyć energetycznie, mianowicie ze wzrostem temperatury, równowaga w ściśle wiadomy sposób przesuwa się na korzyść tej reakcyi, przy której pochłania się ciepło. Jeśli więc znane nam są i obliczone wszystkie dane dotyczące się równowagi, wówczas zawsze, znając szybkość jednej reakcyi, możemy szybkość drugiej reakcyi odwrotnej obliczyć. Więcej nie możemy zrobić, pozostaje zatem jeszcze otwarta droga, w której wpływać mogą zupełnie jeszcze inne czynniki niż te, od których zależy równowaga.

Nie należy spuszczać z oka tej okoliczności, gdy się bada rzeczywistą szybkość reakcyi. Jeśli mamy do czynienia z reakcją, która praktycznie przebiega tylko w jednym kierunku, wówczas nie potrzebujemy i nie możemy nawet uwzględniać szybkości reakcyi odwrotnej i wówczas nie mamy już żadnych danych energetycznych co do szybkości tej reakcyi. Nie powinniśmy się zatem dziwić, że okoliczności nie połączone zgoła z wykonaniem jakiegokolwiek pracy, mogą bardzo znacznie zmieniać szybkość reakcyi. Właśnie tego rodzaju przypadki tak zmieniające szybkość reakcyi, jak np. obecność drobnych śladów obcych ciał, oddawna wywoływały podziw wszystkich, którzy się z nimi przypadkowo zetknęli. Te zjawiska długo uchodziły za zdumiewające i sprzeczne z tem, czego prawidłowo spodziewać by się należało, dopiero obecnie ogólniejszy pogląd odebrał im tę cechę cudowności i utworzył drogę do ich wyjaśnienia.

Mówimy tu o tak zwanych zjawiskach katalitycznych. Jeszcze niewiele lat temu każdy chemik, który odważył się użyć wyrazu »katalityczny« narażał się na zarzut, że postępuje nie naukowo, zarzut ten czyniono zwykle tem łatwiej, im mniej krytyk sam rozumiał się na rzeczy. Obecnie rzeczy mają się inaczej i to słowo tak długo lekceważone, obecnie używa się stale, tak jak wszelki inny termin naukowy, ściśle określony i posiadający stałą treść.

Dzieje katalizy rozpoczynają się stosunkowo wcześnie, bowiem już w początku XIX stulecia. Już wówczas aptekarz petersburski Kirchhof ogłosił, że przez gotowanie z rozcieńczonymi kwasami skrobia zamienia się na »gumę« (dextrinę), a następnie na cukier. Niezależnie od doniosłości technicznej, jaką ma to odkrycie, fakty takie były zupełnie nieznanne. Kirchhof dowiódł był nadto również, że kwas przytem zupełnie się nie zmienia: można go bez straty odzyskać z cieczy cukrowej. Pozatem nie wywiązuje się przytem żaden gaz, ani też nie pochłania się tlen, gdyż bez różnicy można wykonać reakcyę w naczyniu otwartem lub zamkniętem. Wreszcie ciężar cukru nie jest nieco mniejszy od ciężaru użytej skrobi, raczej jest go trochę więcej, ale tego nie można dobrze stwierdzić z powodu syropowatej konsystencyi cukru. Początkowe wątpliwości co do wyników pracy Kirchhofa wkrótce musiały ustąpić, gdyż te doświadczenia wielokroć powtórzono i potwierdzono.

Znaleziono też, że choć niezawsze rzecz zależy od natury kwasu, można bowiem dostać cukier zarówno z kwasem solnym jak i siarkowym, jednak natura kwasu nie jest zupełnie obojętna, kwas fosforowy działa bowiem o wiele słabiej, a z kwasem octowym zgoła już cukru otrzymać niepodobna. Wreszcie nawet przez gotowanie z czystą wodą skrobia, zwolna się przemienia, ale tylko na »gumę«.

Wiedza ówczesna nie mogła wówczas nic innego zrobić jak tylko zarejestrować te fakty, nie próbując ich wyjaśnić. Przemysł wkrótce zawładnął tymi teoretycznie tak tajemniczymi zjawiskami i korzystał z nich długo, zanim je objaśniono. Mniej więcej w dziesięć lat później, w zupełnie innej dziedzinie odkryto i opisano cały szereg faktów, które z poprzednio opisanymi początkowo zdały się mieć tyle tylko wspólnego, że były równie niezrozumiałe. Chemik francuski *Thenard*, badając działania rozmaitych kwasów na dwutlenek baru, otrzymał roztwory o bardzo ciekawych własnościach. Nie mogły to być sole dwutlenku baru, gdyż zapomocą kwasu siarkowego można było wytrącić cały bar tak, że pozostały tylko użyte kwasy, a mimo to tamte własności też pozostały. *Thenard* sądził zatem, że ma tutaj do czynienia ze związkami użytych kwasów z nadmiarem tlenu z dwutlenku barowego i początkowo opisał swoje doświadczenie, jako odkrycie całej grupy nowych kwasów, które od zwykłych kwasów różnić się miały większą zawartością tlenu, pozatem jednak podobne do nich były

w większości reakcyi. Później jednak przekonał się, że te nowe własności pozostają jednak, mimo że z roztworów usuniemy wolne kwasy. W ten sposób Thenard doszedł do odkrycia dwutlenku wodoru, powstającego przez działanie kwasu na dwutlenek barowy.

Nie to jest jednak zdumiewajacem, że wodór oprócz wody, inny jeszcze z tlenem tworzy związek, rzeczą zdumiewającą było to, iż ten nowy związek sam przez się w roztworze wodnym dosyć trwały, utracą jednak tlen, gwałtownie burząc się i prawie wybuchając, skoro do roztworu dodamy pewnych ciał, które jednak wcale nie są łapczywe na tlen i żadnej przy tem zmianie nie ulegają. Takimi ciałami są np.: gąbka platynowa oraz braunstyn (dwutlenek manganu). Nie są to jedyne ciała w ten sposób działające, tak samo np. zachowuje się świeży włóknik z krwi: nie zmieniając się wcale, rozkłada on tylko dwutlenek wodoru w ten sposób, że tlen wywiązuje się w postaci gazowej, a woda pozostaje.

I te zjawiska wiedza zarejestrowała, nie tłumacząc ich dalej.

W tym samym czasie żył w Jenie chemik Döbereiner, zapalony eksperymentator, który wynalazł i opisał dużo zajmujących doświadczeń. Zauważył on, że gąbka platynowa, trzymana w strumieniu wodoru, wypływającego w powietrze, rozżarza się i w dobrze urządzonej doświadczeniu zapala gaz. Wówczas nie znano zapalek, dzisiaj

zaledwie można sobie stan taki wyobrazić, a jednak tak było. Jeśli chciano wzniecić ogień to potrzeba było do tego krzesiwka ze stali i krzemienia, oraz hubki i nitki siarczanej — lub też ostatecznie można było wziąć jakiś z właśnie wynalezionych zapalników, które zwykle nie działały lub też przez niespodziewane wybuchy parzyły palce właściciela. Ten nowy czysty sposób otrzymywania ognia ogromnie się spodobał temu praktycznemu profesorowi. Zbudował on mały, automatycznie regulowany wywiązywacz wodoru, w którym obok kurka była gałeczka z gąbki platynowej, umieszczona tak, że za otwarciem kurka pokrywka z gałeczki się zdejmowała i strumień wodoru się zapalał. Ten wynalazek prawie bez zmiany przetrwał całe stulecia i dotąd jeszcze bynajmniej nie wyszedł z użycia. Przeciwnie w ostatnich latach zmartwychwstał na nowo w automatycznych zapalaczach gazowych, przez co w bardzo niepożądany sposób znów wzrosło zapotrzebowanie na tak rzadką platynę, która i tak nie mało ma technicznych zastosowań.

Opisane tutaj zjawiska są dość chyba rozmaite tak, iż nic dziwnego, że nie uważano ich za zjawiska wynikające z jednej wspólnej zasady. A gdy się to wreszcie później stało, powodem do tego było badanie, wykonane nad pozornie jeszcze odleglejszą dziedziną faktów.

Wspominaliśmy poprzednio, mówiąc o rozwoju zagadnień nad budową ciał, że tworzenie się eterów z alkoholi pod wpływem odwadniającego

działania kwasu siarkowego grało w tej sprawie ważną rolę. Ta sama reakcja i w tej dziedzinie stała się bodźcem do dalszych postępów. Reakcyę, jak wiadomo, wykonywa się w ten sposób, że kwas siarkowy miesza się z alkoholem i dystyluje: do odbieralnika przechodzi mieszanina eteru i wody. Podczas dystylacyi można więc wkraplać alkohol w miarę tego, jak ciecze utworzone oddystylowują. Ta sama ilość kwasu siarkowego wystarcza, by prawie nieograniczoną ilość alkoholu zamienić na eter i wodę.

Szczegóły tego zdumiewającego procesu badał Eilhard Mitscherlich (1794—1863) i wyjaśnił zachodzące tu stosunki. Praca jego dowiodła, że nie mamy tu do czynienia ze zwykłym odwadniającem działaniem kwasu siarkowego, inne bowiem ciała odwadniające takiego skutku nie wywołują, nadto oddystylowuje się w reakcyi tyle wody, ile jej właśnie się tworzy. Jeśli kwas siarkowy nie może tej wody zatrzymać, to oczywiście jej też nie odciąga. Pozatem niema zgola stałego stosunku między ilością kwasu siarkowego, a ilością przemienionego alkoholu. Jako ostateczny wniosek swej pracy, wykonanej bardzo samodzielnie i krytycznie, Mitscherlich twierdzi, że ma się tu do czynienia z przypadkiem, gdzie ciało jakieś samą swą obecnością wywołuje reakcyę chemiczną, nie wchodząc jednak w skład produktów tego działania. Takiego rodzaju działania bynajmniej nieodosobnione Mitscherlich nazwał dzia-

łaniami przez kontakt (zetknięcie), nie łączył jednak z tą masą żadnych poglądów teoretycznych.

Ta praca stała się dla Berzeliusa powodem, że w swoim »Roczniku Chemicznym« znów dokonał jednej ze swych genialnych syntez: do jednego punktu widzenia sprowadził pojedyncze rozproszone fakty i nowe pojęcia utrwalił na stałe w nauce. Berzelius wskazał na poprzednio wymienione prace Kirchhofa, Thenarda, Döbereinera i inne, obszernie omówił pracę Mitscherlicha (który był uczniem Berzeliusa, bardzo cenionym przez mistrza swego) i wreszcie wprowadził pojęcie siły katalitycznej. Siłę tę określił Berzelius w sposób następujący. Siła katalityczna polega prawdopodobnie na tem, że ciała przez samą swą obecność, a nie przez swe powinowactwo, pobudzają uspięne jeszcze w tej temperaturze powinowactwa innych ciał; wskutek tego w ciałach złożonych pierwiastki tak się przygotowują, iż nastaje dokładniejsza neutralizacya elektrochemiczna.

Na pierwszy rzut oka określenie to wydaje się bardzo hypotetycznem, skoro jako do zasady kierującej powinowactwem, odwołuje się do dawno porzuconego dualizmu elektrochemicznego. Po bliższem przyjrzeniu się widoczna jednak, że jest to tylko kwestya wygłoszenia, która zupełnie nie mąci istotnej treści samego określenia. Określenie to stwierdza, że istnieją stany chemiczne, które nie ulegają zmianie z czasem, aczkolwiek nie są stanami równo-

wagi. To właśnie wyrażone jest przez »powinowactwa uśpione«. W takich właśnie układach obecność ciał katalizujących wyzwała reakcyę chemiczną. Ta reakcyja katalizowana, jak wszelkie reakcyje chemiczne, musi prowadzić do lepszego zaspokojenia powinowactw, tj. do trwalszego stanu równowagi. Zawiera się tu zatem to ważne twierdzenie, że kataliza nie może wywołać reakcyi w inny sposób, niepodobny do wykonania, wyzwała ona jedynie reakcyje zasadniczo możliwe, ale z jakiegokolwiek powodu właśnie jeszcze się nie odbywające.

Zwłaszcza zarzeka się Berzelius, jakoby w swojej sile katalitycznej chciał do nauki wprowadzić nieznaną jakąś potęgę. Chodzi mu tylko o wspólną nazwę dla znanych, lecz jeszcze nie wyświełlonych zjawisk. Co więcej nawet, Berzelius wyraźnie przestrzega przed tem, by nie tworzone co do katalizy przedwczesnych hipotez, które mogłyby powstrzymać pracę doświadczalną nad temi zagadnieniami. Czas późniejszy aż nadto dokładnie pokazał, jak słuszną i niestety jak daremną była ta przestroga.

Dochodzimy tu do bardzo smutnego rozdziału w dziejach naszej nauki. Niestety nie możemy go pominąć, tak jak pomijaliśmy inne okazy, gdzie niedoskonałość ludzka nie tylko płynęła z krótkowidztwa, ale i ze złej woli, ubranej w pozory wiedzy; tu bowiem te błędy miały bardzo znaczny wpływ, więcej niż słusznem było i powstrzymały rozwój całej kwestyi. Przypomnijmy sobie tylko, jaki był stan wiedzy przed kilkunastu nawet laty

co do spraw katalizy. Każdy kto używał terminu »kataliza«, narażał się na zarzut lekkomyślności naukowej i na to, iż nawet najnieudolniejszy z kolegów chemików pouczać go będzie, iż termin »kataliza« bynajmniej nie wyjaśnia zjawisk omawianych.

A przecież Berzelius, objaśniając pojęcie katalizy, właśnie jaknajdobitniej przestrzegał przed takim nieporozumieniem!

Kierownikiem walki przeciw postępowi w tej sprawie reprezentowanemu przez Berzeliusa, nie był nikt inny, jak Liebig sam. Liebig, tak jak każdy reformator, w ciągu wielu lat swego życia walczył z opóźniającemi postęp dążnościami swych współczesnych i pomimo niektórych błędów w szczególach, w istocie rzeczy miewał on prawie zawsze słuszość po swej stronie. Miał on też słuszość i w tem, że do walki, którą uważał za potrzebną, stawiał z całą siłą i energią, gdyż bez takiego gwałtownego zapалу niepodobna bezwładnych umysłów poruszyć. W tej sprawie jednak miał on nieszczęśliwą rękę, nie tylko dlatego, że nie stanął po stronie słusznej, ale więcej jeszcze przez to, że popularnemu błędowi udzielił swego potężnego poparcia. Błędy wielkich uczonych rozpowszechniają się i działają łatwiej i prędzej, aniżeli ich nowe słuszne idee: są one bowiem daniną, jaką ci męzowie składają myśleniu swoich czasów. Te błędy nie sprzeciwiają się myślom ludzi współczesnych i nie potrzebują przewyżczać bezwładności, która

zawsze się opiera prawdziwym postępom, dokonanym chociażby przez tych samych ludzi.

Powodem, dla którego Liebig wystąpił przeciwko Berzeliusowi w dziedzinie katalizy, był ich dawny spór co do budowy związków organicznych. Skoro w umyśle Berzeliusa dualizm elektrochemiczny stał się nieodłącznym składnikiem rzeczy, nie raz bardzo niesprawiedliwie oceniał on w swych »rocznikach« Liebiga i jego reformatorskie prace. Stąd poszło dalej uprzedzenie do wszystkich dalszych prac Liebiga, również i w dziedzinie chemii fizyologicznej. I dla tych prac Berzelius nie był zgoła sprawiedliwym sędzią. Do tego przyłączyło się jeszcze naprężenie między Liebigiem i Mitscherlichem, co zaostrzyło jeszcze bardziej stosunek między Liebigiem i Berzeliussem, mistrzem Mitscherlicha.

Te wszystkie okoliczności mają nam wyjaśnić, że Liebig nie zgodził się na pojęcie wprowadzone przez Berzeliusa i uczynił właśnie to, przed czem tak ostrzegał był Berzelius. Liebig odrzucił nazwę wprowadzoną przez Berzeliusa z powodu, że nazwa ta nie tłumaczy i nie obiecuje wytłómaczyć tych zjawisk — jak gdyby Berzelius kiedykolwiek to był zamierzał — a natomiast ze swej strony podał wyjaśnienie zjawiska. Wyjaśnienie to właśnie w całej rozciągłości sprawiło skutek, którego obawiał się Berzelius: zahamowało dalsze badania eksperymentalne. Mówimy tu o bezpłodnej hipotezie uderzeń drobinowych.

Mianowicie **Liebig** wygłosił był zdanie, że kataliza polega jedynie na tem, iż ruchy drobinowe katalizatora udzielają się ciału katalizowanemu. Ten pogląd powstał z jego teoryi działania drożdży, o którą właśnie wówczas walczył był z **Pasteurem**. **Pasteur** bronił organizowanej istoty drożdży — zamianę cukru na alkohol i bezwodnik węglowy uważał za bezpośrednią czynność życiową komórki drożdżowej — **Liebig** natomiast sądził, że kiełkowanie drożdży nie ma tu istotnego znaczenia. Tak samo — mówi **Liebig** — rośliny rosnące na spruchniałym pniu nie są niezbędne dla tego spróchnienia. Działanie drożdży, które **Berzelius** zaliczał do zjawisk katalitycznych, **Liebig** uważał za bodziec, za wstrząśnienie, które od rozkładającej się substancyi organicznej przenosi się na cukier.

Jest rzeczą pouczającą naszą opowieść przewrócić tu na chwilę i przyjrzeć się dalszemu rozwojowi kwestyi fermentacyi drożdżowej. Jak wiadomo, wówczas **Pasteur** odniósł zwycięstwo nad **Liebigem**, zwłaszcza dzięki doświadczeniom **Ludersdorffa**, który rozcierał drożdże w moździerzu dopóty, aż wszystkie komórki zostały zmiażdżone. Miazga tak otrzymana nie wywoływała już fermentacyi i stąd wywnioskowano, że zgodnie z teorią **Pasteura**, życie komórek jest niezbędne dla fermentacyi.

Nie zastanawiano się wówczas nad tem, że ostatecznie nawet żywa komórka swe działanie chemiczne, chemicznymi środkami uskutecznić musi.

Zaspokajano się wówczas tem, że życie jest zjawiskiem tak tajemniczem, iż tajemnica fermentacyi cukru zupełnie dobrze w tem towarzystwie pomieścić się może. Ten zwrot myślenia jest oczywiście ze wszystkich możliwych najmniej naukowy, gdyż poprostu zamyka możliwość dalszego badania.

Przeciwnie, należało wywnioskować odwrotnie, że jeśli wogóle coś z tajemnic życia da się odstąpić, to najskuteczniej da się to osiągnąć przez badanie zjawisk katalitycznych. Lecz P a s t e u r, który tak pięknie dowiódł, że istoty żywe są niezbędne dla wywołania gnicia, fermentacyi i t. d., tak był przejęty tym celem, który już osiągnął, że mimo-woli wszelką podobną sprawę uważał za załatwioną naukowo, skoro w każdym przypadku stwierdzono niezbędną obecność istot organizowanych. Wprawdzie Pasteurowi już znane były przypadki, gdzie organiczne katalizatory czyli fermenty dają się oddzielić od organizmów i mogą działać niezależnie od nich—taką jest np. diastaza z kiełkującego jęczmienia, która skrobię scuksza również i w próbówce — Pasteur uwzględnił je jednak tylko o tyle, że w tych razach przyjął istnienie fermentów nieorganizowanych i odróżniał je od fermentów »organizowanych«, związanych z istotami żywymi i czynnych tylko podczas ich życia.

Jak wiadomo później zwyciężył jednak pogląd słuszniejszy, że ta różnica polega jedynie na sprawie technicznej, jak wydobyć z organizmu ferment w stanie niezmienionym. Jeśli ferment jest dość

trwały, to wydobycie go nie przedstawia trudności i takie fermenty już stosunkowo wcześniej poznano, jako fermenty nieorganizowane. Jeśli natomiast ferment jest nietrwały, to jego działanie niezależne od zjawisk życia samego, można wykazać dopiero wtedy, gdy znaleziony będzie sposób wyciągnięcia fermentu.

Dawne doświadczenie Lüdersdorffa wydałoby zupełnie odwrotny wynik, gdyby on był krócej rozcierał drożdże, tak aby ferment nie zdążył się rozłożyć przez zetknięcie z powietrzem lub dla innych przyczyn. W czasach najnowszych Buchner potrafił ostrożniej i prędzej wyciągnąć ferment z drożdży i w ten sposób ferment ten — z y m a z ę — zaliczył do fermentów nieorganizowanych. Teraz zatem P a s t e u r, jak widzimy, nie miał racyi.

Nie wynika z tego jednak, jakoby miał rację Liebig ze swą hipotezą uderzeń drobinowych. Okazało się to tylko jedynie, że katalizatory organiczne, fermenty, czyli jak je dziś nazywamy, enzymy, działają zupełnie tak samo jak katalizatory nieorganiczne. Nie mamy wprowadzić jeszcze teorii takich działań, ale zyskujemy tu chociaż tę cenną wskazówkę, że w katalizie mamy bardzo ogólne zjawisko i że odpowiednia teoria katalizy musi mieć też taki ogólny charakter.

W polemice, która o katalizę toczyła się między Liebigiem i Berzeliussem, początkowo, jeśli sądzić mamy z głosów współczesnych i głosów następców, Liebig odniósł zwycięstwo. Wciąż na nowo

z najrozmaitszych stron powtarzano tę samą myśl i każdy co ją wygłaszał, zdawał się ulegać złudzeniu, że on właśnie tego ważnego odkrycia dokonał. Jeszcze w r. 1894 jeden wybitny chemik, zasłużony zwłaszcza na polu badań fizyologicznych, ogłosił następującą »teoryę«. Kataliza jest ruchem atomów w drobinach ciał nietrwałych, ruchem, który zachodzi pod wpływem siły, wychodzącej z innego ciała i prowadzi do utworzenia ciał trwałych, co połączone jest z wydzieleniem energii.

Najmniejszą jeszcze wadą tego poglądu jest to, że owych postulowanych ruchów ani stwierdzić ani zmierzyć nie można. Atomów również nie można stwierdzić, a przecież hipoteza atomistyczna przez czas długi była bardzo pożytecznem narzędziem. Największą zasadniczą wadą hipotezy o zderzeniach molekularnych było to, że niepodobna z niej wyprowadzić żadnych, mniej lub więcej prawdopodobnych wniosków, które możnaby następnie porównywać z doświadczeniem. Niechaj hipoteza będzie nawet bardzo niedokładnym obrazem istotnej rzeczywistości, tyle jednak wymagać od niej musimy, by chociaż pozwoliła nam czynić przypuszczenie co do stosunków, których jeszcze nie znamy, ale które możemy badać eksperymentalnie.

Jednem słowem obraz musi zaczepiać o jakieś inne fakty i przez to dawać pobudkę do badania, czy przypuszczany związek istotnie zachodzi. Jeśli obraz ogranicza się jedynie do faktów, które ma

wyobrażać, wtedy jest tylko pustą nazwą i żadnych skutków wywołać nie może.

Taką właśnie jest mechaniczna teoria katalizy. Można wprowadzić przyjmować najrozmaitsze ruchy i uderzenia, ale jakże możemy poznać, czy ciało, którego własności katalityczne próbujemy, istotnie wykonywa takie ruchy, które inne ciało do reakcyi chemicznej pobudzić mają. Nikt z tylu obrońców hipotezy mechanicznej nie może dać na to odpowiedzi. Również hipoteza ta nie nasuwa żadnych pytań co do praw działań katalitycznych: całe zagadnienie po hipotezie jest w zupełnie takim samym stanie, jak i przed hipotezą.

Ten brak działania pobudzającego odzywa się najwyraźniej na historycznym rozwoju całego tego zagadnienia. Chemia roi się od kataliz. Już Berzelius zwracał na to uwagę, że organizmy żywe, zwłaszcza, posiłkują się ciągle katalizą, aby zaspakajać swoje potrzeby. Wielki fizyolog, Karol Ludwig zjawiska katalityczne uważał za główny dział chemii fizyologicznej. Okazuje się dalej, że chemia preparatywna, zarówno nieorganiczna jak i organiczna, wszędzie stosuje środki katalityczne. Wystarczy przypomnieć sobie, że zarówno według dawnej, jak i nowej metody kwas siarkowy otrzymuje się zapomocą katalizy: w dawnej metodzie katalizatorem jest dwutlenek azotu, w metodzie nowej — czerni platynowa.

Z tylu kataliz chemii organicznej wymienimy chociażby działanie chlorku glinowego w reakcyi

Friedla i Craftsa. Działanie to porównywał pewien wybitny organik do różdżki czarodziejskiej, tak ułatwia nam ono bowiem otrzymanie wielu trudno dostępnych ciał. Że dawne przemysły domowe np. pieczenie chleba i warzenie piwa polegają również na reakcyach katalitycznych, o tem wzmiankowaliśmy już, omawiając dzieje zagadnienia fermentacyi. Krótko mówiąc, gdziekolwiek spojrzymy okiem, spotykamy zjawiska katalityczne.

Z pospolitością i doniosłością zjawisk katalitycznych dziwnie sprzecznym jest fakt, że nauka tak mało poświęcała uwagi zasadniczemu wyjaśnieniu tego problemu i zbadaniu praw katalizy. Daleko drobniejsze sprawy były badane jak najdokładniej, natomiast od katalizy nauka stroniła, jak od zakazanego miejsca. Jedynie tylko jeszcze od czasu do czasu podnoszono znów hipotezę mechanistyczną. Cała nauka o katalizie składała się wyłącznie z oderwanych faktów: nadarmo w dawnych podręcznikach szukalibyśmy rozdziału o katalizie!

A przecież pierwsza reakcja, na której poznano zasadnicze prawo kinetyki chemicznej — inwersja cukru — jest właśnie reakcją katalityczną najczystsze go typu. Dostęp do tej dziedziny był więc otwarty więcej niż od połowy stulecia, jednak nikt do niej nie wchodził.

Do takiego to stanu doprowadziła hipoteza mechanistyczna. Dziś rzeczy stoją inaczej. Termin »kataliza« stracił swą złą sławę. Coraz częściej używa się go zarówno w literaturze naukowej jak

i w technicznej. Istnieją już monografie i zbiorowe opracowania zjawisk katalitycznych i jest to już oczywiście kwestią krótkiego czasu, że całość naszych wiadomości o katalizie ukaże się w pożądanym, ale i w bardzo grubym podręczniku. Co sprawiło zwrot taki?

Zwrot ten nastąpił wskutek utworzenia odpowiednich pojęć. Poznano, że w katalizie mamy do czynienia z zagadnieniem kinetyki chemicznej i to dokonało całego przewrotu. W całej bodaj nauce nie znam drugiego przykładu, gdzie odpowiednie stworzenie pojęć takby stanowczo i świetnie popchnęło dalszy rozwój wiedzy, choć w pierwszej chwili obyło się bez zwiększenia materiału faktycznego.

Już Berzelius spostrzegł — a i później mniej lub więcej jasno to pojmowano — że przez katalizę nie można wymusić reakcyi sprzecznych z prawami energetyki. Ani energia całkowita, ani energia swobodna, nie mogą być stwarzane przez katalizę. Niezmiernie drobne ilości katalizatorów, które wystarczają do wywołania potężnych działań katalitycznych, nie mogą przecież dostarczać dużo energii, tem więcej zwłaszcza, że po ukończeniu reakcyi znajdujemy ilości te zwykle bez zmiany.

O czem więc jeszcze katalizator swobodnie rozstrzygać może?

Już nasze poprzednie rozumowania dają właściwie na to odpowiedź. Prawa energetyki nie określają bynajmniej s z y b k o ś c i reakcyi chemicznych,

Tu więc inne przyczyny działać jeszcze mogą, tu właśnie jest dziedzina katalizy. Tylko takie zjawiska, które same przez się są możliwe, mogą być też katalizowane. Katalizator nie może wpływać na równowagę, gdyż ta zależy od stosunków energetycznych, lecz jedynie wpływa na szybkość, z jaką równowaga jest osiągnięta. Katalizatorem jest wszelkie ciało, które zmienia, szybkość jakiejś reakcyi chemicznej ale nie należy do produktów końcowych tej reakcyi.

Zbadajmy to określenie z punktu widzenia owych dawnych życzeń Berzeliusa. Zgadza się ono z nimi, gdyż nie orzeka nic o przyczynach zmiany szybkości reakcyi i pozostawia swobodne pole dokładniejszym badaniom doświadczalnym. Prócz tego określenie nasze odpowiada warunkom wymaganym od wszelkiej płodnej teoryi i pobudza nas do określonych pytań i doświadczeń. Skoro bowiem mowa o zmianie szybkości reakcyi, natychmiast powstaje mnóstwo pytań co do praw tych właśnie zmian. Szybkość reakcyi jest wielkością, która daje się zmierzyć i wszystko co na nią wpływa, daje się poznać ze zmian w jej wartości liczebnej. Co poprzednio wydawało się niedostępną tajemnicą, to stało się przejrzystem zadaniem dla ciągłej pracy. Skoro zaś znamy prawa jakiegoś zjawiska, wówczas wiemy już o niem wszystko, co wogóle wiedzieć możemy — znamy już wówczas istotę tego zjawiska.

Jak nieoczekiwane stosunki i związki tu odnaleźć można, widoczna najlepiej na klasycznym przykładzie inwersyi cukru. Widzieliśmy, że na inwersyi cukru poznano ieksperymentalnie stwierdzono ogólne zasadnicze prawo kinetyki chemicznej. Od przykładu tego poczęło się również ilościowe badanie katalizy.

Już Biot przy okazji zwrócił na to uwagę, że badanie tych rozmaitych szybkości, z jaką różne kwasy inwertują cukier, dać może wyniki zajmujące. Takie badanie dość obszerne istotnie wykonano później, nie udało się jednak odszukać związku między zmierzonymi tu stałami, a innemi własnościami kwasów. Dopiero gdy później różnemi metodami zmierzono stałe powinowactwo kwasów i przekonano się, że są to wielkości niezależne od reakcyi wybranej do wykonania pomiaru, dopiero wtedy okazało się, że szybkość inwersyi cukru jest proporcjonalna do tych stałych powinowactwa, czyli do mocy kwasów. Gdy później w świetle teoryi dysocyacii elektrolitycznej okazało się, że te wszystkie liczby są proporcjonalne do koncentracji wolnych jonów wodorowych, wówczas też wyjaśniło się i działanie kwasów na inwersyę cukru: inwersya cukru jest skutkiem katalizy jonów wodorowych i szybkość inwersyi jest proporcjonalna do stężenia jonów wodorowych. Nietylko zatem odkryte zostało ważne prawo działań katalitycznych, ale zarazem odkrycie to dało nam jedną z najlepszych metod do mierzenia mocy kwasów i zatem przy-

czyniło się niemało do rozwiązania jednego z najdawniejszych problemów chemii.

Inne jeszcze dwa pytania ogólne zaraz się tu nasuwają. Czy mamy prawo uważać, że te wszystkie reakcje, które przebiegają w obecności katalizatora, istotnie też zachodzą, skoro jego niema. Powtóre zaś, jeśli jakieś ciało przez swą obecność przyspiesza reakcję, czy wtedy zmienia się jedynie szybkość reakcji, czy też zachodzą również istotne zmiany w naturze reakcji, czy np. pojawiają się ciała przejściowe. Na oba te pytania można odpowiedzieć w sposób zadawalniający, gdyż w odpowiedzi naszej nie pozostanie żadna zasadnicza tajemnica; oczywiście że w każdym przypadku należy porównać z doświadczeniem i liczbowo sprawdzić wszystkie pomysły się dające przypuszczenia.

Co się tyczy pierwszego pytania, to odpowiedź na nie na pierwszy rzut oka wydaje się nieco podejrzana. Wydaje się nam rzeczą trudną do pojęcia, że np. roztwór cukru samorzutnie ma się rozkładać na alkohol i bezwodnik węgla, ale wprawdzie tylko bardzo powolnie. I mimo to nie wahało się twierdzić, że jeśli kiedykolwiek będziemy posiadali tak czułą reakcję na alkohol, byśmy mogli wykrywać ilości tysięcy, czy sto tysięcy razy mniejsze, niż umiemy obecnie, wówczas istotnie w każdym roztworze cukru i bez obecności drożdży w odpowiednich warunkach alkohol wykryć potrafimy. Ten pogląd opiera się przedewszystkiem na ogólnych rozumowaniach energetycznych, we-

dług których w układzie jednolitym wszelka reakcja możliwa przebiega też istotnie chociaż przeważnie z szybkością niepomrotnie małą. Aby dać przykład z jakimi szybkościami musimy tu się liczyć, rozpatrzmy np. inwersję cukru. Inwersja przebiega tem wolniej, im bardziej kwas jest rozcieńczony, tj. im mniejsza jest koncentracja jonów wodorowych w roztworze. Powtórę szybkość bardzo znacznie wzrasta z temperaturą: podwaja się zwykle z podniesieniem temperatury o 10°C . Dla pewnych celów mierzono inwersye tak powolne, że w 100° dopiero po 24 godzinach inwersja występowała wyraźnie. Gdybyśmy taki sam roztwór trzymali w temperaturze 0° , szybkość inwersyi byłaby 2^{10} , tj. 1024 razy powolniejsza, a więc dostrzegalna inwersja wystąpiłaby dopiero po 1024 dniach, tj. dopiero w 3-im roku reakcyi. Każdy chemik wie, że zwykle nie mamy najmniejszego pojęcia o tem, co się z jakimś ciałem lub mieszaniną ciał stanie po upływie lat kilku. Zwykle wiemy tylko, co się stanie po kilkudziesięciu godzinach. Rozciągnąć badanie na dni już jest rzeczą niezwykłą; kilka tygodni zaś jest zwykle, praktycznie biorąc, granica naszych spostrzeżeń.

Niema więc żadnego zasadniczego szkopułu, by przyjąć, że wszystkie reakcje możliwe w istocie rzeczy też zachodzą. Przypuszczano wprawdzie, że w pewnych przypadkach dziedzina reakcyi powolnej jest ściśle odgraniczona od dziedziny, w której reakcja zupełnie się nie odbywa. Posiadamy nawet

ściśle opracowaną matematycznie teorię, która wyprowadza wnioski z takiego założenia. Gdy jednak powtórnie sprawdzono doświadczenia, na których się ta teoria opierać miała, okazało się, że pojęcie ku reakcyom coraz a coraz powolniejszym jest zupełnie ciągle: przez to tamta teoria oczywiście upada. Możemy wogóle wygłosić twierdzenie, że w zależności od czasu nigdzie nie dostrzeżono dotąd najmniejszej nieciągłości.

Tak więc zawsze możemy bez jakiegokolwiek zasadniczej sprzeczności twierdzić, są wszystkie reakcje wywołane przez katalizę są tylko przyspieszonymi reakcjami takimi, które same przez się przebiegają, lecz tylko z odmienną szybkością. Od przypadków, w których szybkość reakcji nie katalizowanej, jeszcze daje się mierzyć, do takich, gdzie tę szybkość zaledwie wykazać można (np. nawet często woda z biegiem czasu inwertuje cukier), do takich wreszcie, gdzie reakcji niekatalizowanej już zupełnie stwierdzić niepodobna — przejścia są zupełnie ciągle i nic nie wskazuje nam na istnienie jakiejś stałej granicy. Na pierwsze pytanie zatem możemy odpowiedzieć zadowalająco.

Nie potrzebujemy wiele kłopotać się tem, że zależnie od katalizatora te same ciała różne dać mogą produkty. Gdy np. chlor działa na benzol, to zależnie od tego, czy katalizatorem jest jod, czy np. chlorek cyny, otrzymujemy albo produkt przyłączenia sześciochlorek benzolu albo produkt podstawienia chlorobenzol. Tu musimy przypuścić, że

bez katalizatora odbywają się obie reakcye, a te katalizatory różnią się tem, że jeden jedną, drugi zaś drugą przeważnie reakcyę przyspiesza. Że to przypuszczenie nie jest bez podstawy, wynika stąd, że mieszanina obu katalizatorów daje oba produkty w ilości wyraźnej.

Ten pogląd, że z wielu możliwych reakcyi, które zwłaszcza w układach nieco więcej ułożonych zachodzić mogą, katalizator tę lub inną reakcyę przyspiesza tak dalece, że ona właśnie staje się reakcyą pozornie jedyną — pogląd ten jest cenny, zwłaszcza dla zrozumienia procesów fizyologicznych. Wszak z krwi w rozmaitych narządach, przez które ona przepływa, najrozmaitsze produkty powstawać mogą. Już Berzelius zwracał na to uwagę, że ten fakt wydaje się niezgodny z naszymi zwykłemi i doświadczeniami laboratoryjnemi. Dzięki dokładniejszej znajomości zjawisk katalitycznych, zagadka ta przemienia się już w problemat naukowy; dla jego rozwiązania już nawet drogi są wskazane.

Drugie pytanie nasze tyczy się bliższych cech reakcyi katalitycznych, czyli jak się obrazowo wyrażamy, ich mechanizmu. Wprawdzie zasady energetyki nie określają w sposób wystarczający szybkości reakcyi chemicznych, ale przecież szybkość ta musi mieć jakąś dostateczną przyczynę, to zn. że musi istnieć związek między tą szybkością, a innemi własnościami układu i na własności te katalizator wpływać musi, skoro zmienia wogóle szybkość reakcyi.

Szybkość reakcyi chemicznych należy do obszernej grupy zjawisk, które wogóle nazwać musimy zjawiskami rozpraszającemi. Polegają one na tem, że zasób energii swobodnej przemienia się na inne formy energii i zatraca się przytem w mniejszym lub większym stopniu zdolność dalszego przekształcania się. Najczystszy przykładem tego rodzaju jest przewodzenie ciepła. Jeśli mamy pewną ilość ciepła o temperaturze wyższej (lub też niższej) niż otoczenie, wówczas natychmiast rozpoczyna się zjawisko, wskutek którego ciepło o różnych temperaturach, spada do temperatury przeciętnej i przez to staje się niezdadnem do dalszych przemian. Gdy temperatura się wyrówna, wówczas stan dawny może być przywrócony tylko przez użycie innej zewnętrznej energii swobodnej. Sam układ jest do tego już niezdolny, nigdy bowiem ciepło samorzutnie od niższej do wyższej temperatury nie przechodzi.

To zjawisko jest zupełnie nieuniknione. Temperatury w końcu wyrównać się muszą zawsze, ale natomiast czas na to potrzebny może być bardzo różny. Zależnie od tego czy ciało gorące oddzielone jest od otoczenia dobrymi czy też złymi przewodnikami ciepła, temperatura też szybko albo powoli wyrównywać się będzie. Szybkość ta zależy również od kształtu geometrycznego itd. Jeśli np. ciało gorące oddzielone jest od otoczenia swego próżnią, wówczas wymiana ciepła odbywa się bardzo powoli. Kawałek miedzi umieszczony między

ciałem a jego otoczeniem przyspiesza znacznie wymianę ciepła, działa zatem zupełnie jak katalizator. Nawet wówczas jeśli owa bryła miedzi nie zetknie się nawet jednocześnie z obu układami, ale tylko pomiędzy nimi wahać się będzie — nawet wówczas przyspieszy ona przenoszenie ciepła i znów zupełnie tak samo jak katalizator po ukończeniu zjawiska żadnej nie dozna zmiany.

Przykłady podobne, ale bardziej skomplikowane, znaleźć można we wszystkich dziedzinach fizyki. Dwa ciała naładowane do różnego potencjału wyrównują swe ładunki przez załączony między nimi przewodnik, zależnie od natury, kształtu, temperatury itd. tego przewodnika. Szybkość wyładowania wahać się może od zera do szybkości światła. W tych zjawiskach zawsze część energii swobodnej zamienia się na ciepło, którego temperatura przy przeradzaniu się wyrównywa. Przez to całe zjawisko staje się nieodwracalnem i ta nieodwracalność jest cechą wszystkich zjawisk w przyrodzie.

Reakcye chemiczne właśnie należą też do takich zjawisk dysypacyjnych. I dla tych układów energetyka określa ściśle stan końcowy, do którego dążyć muszą, ale nie wskazuje bynajmniej drogi do tego stanu, ani szybkości z jaką układ do stanu końcowego zbliżać się będzie. Zjawiskami temi rządzą prawa niezależne od obu zasad energetyki. J. Fourier (1768—1830) podał w swej teoryi przewodzenia ciepła bardzo ogólną teoryę jednego z takich zjawisk. Następnie G. S.

Ohm i A. Fick dowiedli, że ta sama teoria daje się zastosować do przewodzenia elektryczności i do zjawisk dyfuzji.

Do zjawisk chemicznych praw tych zapewne bezpośrednio zastosować nie można, gdyż teoria ta rozważa zmiany przestrzenne, towarzyszące wyrównaniu się energii, natomiast najważniejszy w chemii przypadek, reakcja w układzie jednolitym odbywać się może bez wszelkiej zmiany przestrzennej. Mimo to jednak naszkicowaną poprzednio ogólną teorię szybkości reakcji chemicznych możemy uważać niejako za przekład teorii Fouriera na język chemiczny. Co więcej jest to właśnie najprostszy i najbardziej typowy przykład zjawisk dysypacyjnych, gdyż tutaj niema już zmienności geometrycznej, a pozostaje jedynie zmiana w czasie.

Już przewodzenie ciepła a więcej jeszcze przewodzenie elektryczności zależy od bardzo wielu różnorodnych czynników, a jeszcze liczniejsze wpływy działać mogą na szybkość reakcji chemicznych. Każdy taki czynnik wpływający — jeśli tylko daje się oddzielić od ciał reagujących — powinniśmy wyłącznie uważać za czynnik katalityczny. Przyjęto jednak przyspieszenia reakcji, wywołanego przez wzrost temperatury, nie uważać za zjawisko katalityczne, a nazwą katalizy obejmować zatem wyłącznie te zmiany szybkości reakcji, które są wywoływane przez ciała ważkie.

Zapewne nie omylimy się, kończąc nasze uwagi twierdzeniem, że zapewne jedna jedyna teoria ka-

talizy nie wystarczy, by naukowo ująć wszystkie znane przypadki. Zadanie chwilowo polega więc na tem, by zbadać prawa poszczególnych przypadków katalizy i, gdy zbierze się dostateczny materiał, uogólnić zbadane przypadki.

Pozornie bardzo częstą przyczyną przyspieszeń katalitycznych są reakcje pośredniczące. Szklisty arsenik np. zamienia się bardzo powoli na odmianę krystaliczną, podobną do porcelany. Gdy dodamy nieco wody, przemiana znacznie się przyspiesza. Woda wpływa tu prawdopodobnie wskutek tego, że arsenik w niej się rozpuszcza. Ogólne prawo orzeka, iż formy nietrwałe rozpuszczać się muszą więcej, aniżeli odmiany trwałe. Gdy więc woda nasyci się szklistym arsenikiem, roztwór jest względem modyfikacji krystalicznej, »porcelanowatej« już przesycony i arsenik musi się osadzać na istniejących już kryształach. Wskutek tego roztwór znów staje się nienasyconym dla odmiany szklistej: nowa ilość tej odmiany rozpuścić się musi, znów się potem osadzić i tak w kółko. Woda działa tu przyspieszająco, gdyż rozpuszcza arsenik szklisty i osadza go napowrót w kryształach.

Można się oczywiście spytać, czy odmiana szklista nie może się zamieniać na krystaliczną bezpośrednio, zwłaszcza w zetknięciu z tą ostatnią. Istotnie dziać się to może, ale bardzo wolno, natomiast rozpuszczanie i krystalizacja są to stosunkowo zjawiska szybkie. Gdy więc suma reakcyj

pośredniczących jest szybsza, niż reakcja bezpośrednia — co bynajmniej nie zawsze ma miejsce — wówczas ciało wywołujące reakcję pośredniczącą jest katalizatorem przyspieszającym. Jeśli natomiast reakcje pośredniczące wymagają więcej czasu, niż reakcja bezpośrednia, wówczas ciało uważane nie działa jako katalizator. Zupełnie ogólnie należy się spodziewać, że reakcje bezpośrednie daleko częściej będą szybsze, aniżeli suma reakcji pośrednich, to też aczkolwiek kataliza nie jest rzadkością, a nawet jest daleko pospolitsza, niż dawniej przypuszczano, jednak mimo wszystko jest ona niejako wypadkiem wyjątkowym, który zachodzić może tylko w specjalnych okolicznościach.

Myśl, aby zjawiska katalityczne tłumaczyć za pomocą reakcji pośredniczących, jest o wiele starsza od samego pojęcia katalizy, jest ona bowiem pierwszą ścisłą teorią fabrykacyi kwasu siarkowego, ogłoszoną właśnie przed stu laty. Jak wiadomo, dawniej otrzymywano kwas siarkowy przez suchą dystylację siarczanu żelazowego. Wiedzano wprawdzie, że bezwodnik siarkawy, otrzymywany przez spalenie siarki, w roztworze zwolna zamienia się na kwas siarkowy, ale odbywa się to zbyt wolno, by metoda techniczna z tego skorzystać mogła. Historia nie przechowała nam nazwiska człowieka, który pierwszy wpadł na myśl, by brakujący jeszcze do kwasu siarkowego tlen dostarczać przez dodawanie saletry do płonącej siarki. Z góry nie można by tego uważać nawet za myśl osobliwie doniosłą, gdyż

wskutek drożyzny saletry i kwas siarkowy musiałby się stać o wiele droższym. Jakkolwiek bądź, doświadczenie takie zrobiono i okazało się, że można otrzymać wówczas daleko więcej kwasu siarkowego i to znacznie prędzej. Okazało się dalej, że wystarcza saletry o wiele mniej, niż potrzeba tlenu dla utlenienia kwasu siarkawego, albowiem już mały ułamek tej ilości wywoływał należyte działanie. Wkrótce powstał na podstawie tej niezrozumiałej reakcyi cały przemysł kwasu siarkowego. W r. 1806 Clement (um. w r. 1841) i C. R. Desormes (1777—1862) postanowili wyświecić tę zagadkę i dokonali swego dzieła w pracy mistrzowskiej.

Z ich pracy wynika, że kwas azotowy, a raczej pewien niższy tlenek azotu przenosi tlen powietrza na bezwodnik siarkawy. Tlenek ten utlenia się bowiem kosztem tlenu powietrza, a powstały wyższy tlenek azotu redukuje się napowrót przez bezwodnik siarkawy.

Do dzisiaj jeszcze zachował się w wykładzie chemii przyrząd przez badaczy tych podany: balon szklany, do którego wprowadza się bezwodnik siarkawy, parę wodną i tlenek azotu; do dzisiaj też przetrwała ich teoria. Tu więc przyspieszenie, podobnie jak w przypadku z arsenikiem, polega na tem, że utlenienie tlenku azotu tlenem powietrza na dwutlenek azotu i następnie utlenienie bezwodnika siarkawego dwutlenkiem azotu, są to reakcyje o wiele szybsze aniżeli utlenienie bezwodnika siarkawego wprost tlenem powietrza. Dlatego bezwodnik siar-

kawy i tlen tworzą tak szybko kwas siarkowy w obecności tlenków azotu, te bowiem przenoszą tlen na bezwodnik siarkawy.

Teorię tę wkrótce przyjęto powszechnie, przetrwała ona dotąd. Spory późniejsze tyczą się bowiem nie zasady samej, ale natury ciał pośredniczących, możemy je zatem tutaj pominąć. Dziwnym trafem, wyliczając znane wówczas przypadki katalizy, Berzelius nie wymienił tego klasycznego właśnie przypadku i dopiero później spostrzeżono, że mamy tu doskonały przykład do zrozumienia zjawisk katalitycznych.

Nie można się zatem dziwić, że w pierwszej chwili nadużyto tej metody i stosowano ją do wszystkich przypadków katalizy, bez należytej krytyki ze strony doświadczenia. Oczywiście reakcja pośrednicząca tylko wówczas przyspieszać może reakcję główną, jeśli suma wszystkich jej części przebiega szybciej, niż reakcja główna. Stąd, że w jednym przypadku reakcje pośredniczące dostatecznie wyjaśniają zjawisko katalizy, wyobrażono sobie, że i we wszystkich innych przypadkach wystarcza samo stwierdzenie lub nawet samo przypuszczenie takich reakcyj. Uważano dalej, że reakcja pośrednicząca jest dowiedziona, gdy przypuszczalne ciało pośredniczące udało się w jakikolwiek sposób wynaleść w mieszaninie reagującej. Czy to ciało jest istotnie ciałem pośredniczącym, czy też może jest tylko produktem obojętnej zupełnie reakcyi pobocznej, tem nie zajmowano się

wcale, choćby dlatego, że nie było metody dla rozróżnienia takich przypadków.

Dopiero rozwój kinetyki chemicznej dostarczył potrzebnych do tego środków, i w kilku — do demonstracji osobiście przydatnych — przypadkach przez pomiar wszystkich potrzebnych szybkości stwierdzono istotnie, że można zupełnie ściśle dopiero wyjaśnić te przypadki katalizy przez reakcje pośredniczące. Słuszność takiego rozumowania jest zatem zasadniczo dowiedziona, czy jednak w danym poszczególnym przypadku objaśnienie takie jest słuszne — tego dowieść może jedynie szczegółowe badanie kinetyczne.

Na pytanie, czy teoria reakcji pośredniczących nie może się stać ogólną teorią katalizy, odpowiedzieć należy, że prawdopodobnie tak się nie stanie. W pewnych przypadkach okazało się np., że produkty, zwykle uważane za przejściowe, nie mają tego znaczenia, jakie mu przypisywano, albowiem dodanie ich do mieszaniny reagującej nie wywoływało żadnego działania. W innych zaś, jak np. w klasycznym przykładzie inwertowania cukru za pomocą rozcieńczonych kwasów, trudno jest odpowiedzieć, który z produktów pośrednich właśnie mógłby być tym czynnikiem katalizującym. — Niewątpliwie przyznać też trzeba, iż na tak ogólnie sformułowane pytanie nie można dać w krótkości odpowiedzi, choćby już i z tego względu, że liczba dostatecznie zbadanych przypadków katalizy dotąd

jeszcze do wydawania jakiegoś mniej więcej pewnego wyroku jest zgoła nie wystarczająca. Bez względu jednak na to, jak się ostatecznie sprawa ta zdecyduje w przyszłości, widoczne są już obecnie drogi, któremi iść należy, aby wytkniętego celu dopiąć.

K O N I E C.

Skorowidz alfabetyczny.

- Allotropia 114.
Ampère 73.
anjon 163.
Arrhenius 170, 226, 227, 228.
Arystoteles 9.
atomy 37 i nast.
Avogadro 73 i nast.
- Bayer 132.
Becher 22.
benzol 115.
Bergmann 39, 193, 194, 201.
Berthelot 242.
Berthollet 38, 193 i nast., 243.
Berzelius 26, 48 i n., 76 i n., 101 i n., 124, 131, 255.
Boyle 14, 16, 70, 89, 90, 95.
Buchner 261.
budowa chemiczna 105.
Bunsen 132.
Butlerow 130.
- Carnot (-Sadi) 204 i n., 209.
Chancourtois 63.
ciała »czyste« 30.
ciepło 9.
ciężar drobinowy cieczy i ciał stałych 91.
ciężary atomowe 53.
ciśnienie osmotyczne 93.
Clapeyron 207.
Clausius 170, 204, 205, 207, 209, 210, 212.
Clement 277.
Couper 130.
Crafts 264.
Curie 32.
- Dalton 49 i n., 71 i n., 105 i n., 161.
Daniell 163, 165.
Davy 109, 152, 157.
Desormes 277.
diastaza 260.
Döbereiner 68, 252, 255.

dualistyczne systemy 9.
 Dulong i Petit 86.
 Dumas 114, 120.
 dyfuza 83, 84.
 dysocjacja elektrolityczna
 171, 172, 173.

Elektrochemia 147 i nast.
 emanacja 35.
 energetyka 211.
 energia całkowita 201.
 energia chemiczna 199, 239.
 energia powierzchniowa 101,
 103.
 energia wolna 201, 209.
 enzymy 261.
 Eötvös 100.
 Esson 245.

Faraday 80, 115, 116, 152.
 fazy 27.
 fazy jednolite 30.
 fermenty 260, 261.
 Fick 274.
 Fischer C. 9. 47.
 Fourier 273, 274.
 Friedel 264.
 formy nietrwałe 144.
 formy trwałe 144.
 funkcyje egzystencyi 145.

Galvani 108, 148, 177.
Gay-Lussac 69 i n., 76
 i n., 86, 91, 102, 112, 161,
 227.
Gerhardt 126, 128, 129.

Gibbs 28, 210, 211, 212,
 213..., 217, 223.
Glauber 16.
Gmelin 26.
Grotthus 158.
Guldberg 245, 246.

Harcourt 245.
Helmholtz 234.
Van Helmont 16.
Hess 49.
 hipoteza atomistyczna Dal-
 tona 49 i nast.
 hipoteza atomistyczno-kor-
 puskułarna 16.
 hipoteza kinetyczna 99.
Hisinger 108.
Hittorf 165 i nast.
Van't Hoff 92 i nast., 135,
 171, 210, 223, 245.
Horstmann 210, 223.

Jony 163.
Joule 186, 199.
Jungius 14.

Kamień filozoficzny 12.
Kant 10.
 kataliza 250 i nast.
 katalizatory 85.
 katalizatory organiczne 260.
 katjon 163.
Kekulé 130, 133.
 kinetyka chemiczna 231—247.
Kirchhoff 250, 255.
Kolrausch 167 i nast.

Laurent 120, 126, 129.
Lavoisier 23 i nast., 107.
Le Bel 136.
Lenssen 241.
Leibnitz 213.
Liebig 112, 120, 257.
Löventhal 241.
Lüdersdorff 261.

Mayer I. R. 184, 299.
Mayon 23.
Mendeljew 64.
metamerya 116.
Meyer Lothar 64.
Mitscherlich 254, 255.

Nernst 187.
Newland 63.
niezmienniki 60.
niezmiennik gazów 103.

Ohm 273.
oktawy 63.

Pasteur 137, 259 i nast.
Pebal 83.
Péan de St. Gilles 242.
Pettenkofer 63.
perpetuum mobile 206, 207.
peryodyczny układ pierwiastków 65 i nast.
pierwiastki 7 i nast.
Pfeffer 93, 94.
Pliniusz 19.
podstawianie 125.

polimorfizm 114.
polimerya 116.
potencjał chemiczny 209.
powinowactwo 191, 38.
Priestley 23.
Proust 40 i n., 197, 198.
przewodnictwo elektrolityczne 226.
przewodnictwo drobinowe 167.
przewodzenie ciepła 272.
prawo Avogadry 74 i n.
prawo Boyle'a 90.
prawo Carnota 205.
prawo działania mas 223, 224, 246.
prawo energetyki 199 i n.
prawo Faraday'a 160, 185, 189, 212.
prawo Gay-Lussacca 104.
prawo Gulderga i Waagego 202, 203, 204.
prawo Hessa 200.
prawo równoważników 43 i nast.
prawo Gibbsa 215.
prawo van't Hoffa 92.
prawo Kohlrauscha 168, 171.
prawo stosunków wielokrotnych 52.
prawo stosunków stałych 41.
prawo zachowania pierwiastków 34.
prawo zachowania ciężaru 25.
prawo zachowania energii 12.

Rad 154.
 Ramsay 33, 100.
 Raoult 96.
 reakcje pośredniczące 275.
 Richter 43 i n., 71, 107, 233.
 Ritter 148.
 rodniki 117, 128.
 Roentgen 154.
 Roozeboom 213.
 rozpuszczalność soli 230.
 roztwory 29.
 równanie gazów 86, 89, 95, 104.
 równanie van der Waalsa 89, 90.
 równowaga statyczna 246, 247.
 równowaga dynamiczna 246, 247.
 równoważniki 37 i nast.
 równoważniki elektro-chemiczne 161.
 ruchliwości jonów 167.
 Sadi Carnot 204—209.
 salmiak (dysocjacja jego pary) 82.
 Scheele 23.
 Stahl 19, 22.
 stała gazów R 79, 95, 96.
 Stas 42, 56.
 stereochemia 135.
 stos Volty 149, 150.
 Sylvius de la Boë 16.
 szybkość reakcji 231 i n.

Tales 7, 8.
 tautomerya 145.
 teoria flogistonowa 22—25.
 teoria rdzeni Laurenta 126.
 teoria dualistyczna 110.
 teoria Arrheniusa 170 i d.
 teoria van't Hoffa 171, 172.
 teoria Grotthusa 158.
 teoria rodników 128.
 teoria Berzeliusa 108, 255.
 teoria spalania 21.
 teoria budowy 130 i d.
 teoria strukturalna 130 i d.
 teoria ogniwa Volty 180.
 teoria Volty 157.
 Thenard 251, 255.
 Thomson W. 185, 204, 208, 209, 212.
 transmutacja pierwiastków 84.
 Traube 93, 94.
 Tromsdorff 62.
 tryjady 63.
 typy 126.
 Układy jednolite 202.
 unitarne systemy 9.
 Waage 245, 246.
 Van der Waals 89, 100.
 Wald 55.
 Walden 140.
 wartościowość pierwiastków 129, 133.

- Wenzel 49, 195, 196, 223.
Wilhelmy 233 i nast.
Williamson 77.
Wollaston 52.
Wöhler 112, 120, 121.
współczynnik „i” 172.
Würtz 85.
wzory molarne 81.
- Volta 69, 108, 110, 123,
148, 177, 186.
- Zasada działania mas 194,
195.
- zasady termodynamiki 206.
zasada Thomsena 200.
zasada zachowania energii
184, 206.
zjawiska dysypacyjne 272 i n.
zjawiska rozpraszające 272,
273.
zmienności 214.
zymaza 261.
związki drobinowe 134.
związki nienasycone 134.
związki podwójne 110.
- Żywioty Arystotelesa 10.
-