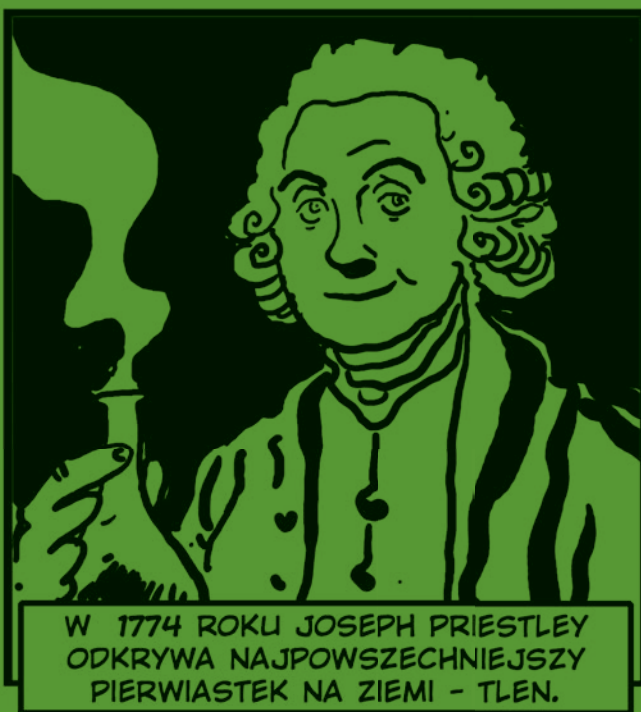


Historia chemii

HALINA LICHOCKA

*...narody, które w egoizmie
zaszły tak dalego, że mogą sobie
pozwolić na wydatny altruizm,
szczęśliwą tę okoliczność
zawdzięczają przede wszystkim
przemysłowi chemicznemu
i naukom teoretycznym, które
doprowadziły go do rozkwitu.*

Leon Marchlewski



Historia chemii

HALINA LICHOCKA

Właściwie nie wiadomo, skąd wzięła się nazwa „chemia”. Jej źródłostowu poszukiwano w językach starożytnych, wymyślając przy tym wiele, mniej lub bardziej fantastycznych, legend. Według egipskich wierzeń o chemii, czyli czarnej ziemi z nad Nilu, pisał w swoich świętych księgach sam bóg księżycy – Tot, noszący później greckie imię Hermes Trismegistos. Byłaby więc chemia świętą sztuką Egiptu. Równie dalekie od realizmu hipotezy umieszczały początki chemii w odległych czasach sprzed biblijnego potopu, który zmiotł z powierzchni ziemi cały ludzki dorobek. Najważniejsze osiągnięcia przedpotopowej chemii, czyli wiedzę o otrzymywaniu metali, udało się jednak uratować. Zasługę w tym względzie przypisano Chamowi, synowi Noego. Cham bowiem umiał otrzymywać metale, a gdy opadły wreszcie wody potopu, zapisał tajniki tej sztuki na własnoręcznie wykonanych metalowych tablicach. W innej wersji legendy Cham nie był aż tak wykształcony – ukraść tablice z arki Noego i przyczynił się do upowszechnienia ich treści. W ten sposób wiedza chemiczna trafiła do Egiptu oraz w dalsze regiony ówczesnych cywilizacji.

Przemiany czarnej ziemi w srebro, złoto lub miedź miały swoje miejsce i tajemną symbolikę w mitologiach całego świata. Przemiany innych dostarczanych przez przyrodę surowców również budziły zainteresowanie. Było ono tym większe, im cenniejszych dostarczały produktów.

Wiedza o składzie materii i możliwościach przekształcania tego składu, gromadzona przez ludzkość od najdawniejszych czasów, stanowi dziedzinę chemii. Materia zaś jako substancjalny budulec wszechświata jest stałym elementem wszelkich rozważań i systemów filozoficznych.

Filozofia i chemiczne rzemiosło

Od jak dawna człowiek zadaje sobie pytanie o twórczość otaczającej go przyrody? Z czego powstał świat? Jak i dlaczego się zmienia? Te pytania prawdopodobnie towarzyszą człowiekowi od kiedy zaistniał jako *homo sapiens*. Odpowiedzi poszukiwał w wierzeniach religijnych, mitach i własnych obserwacjach.

ŚLADAMI DAWNYCH KULTUR

Z dotychczasowych badań archeologicznych wynika, że jedną z najstarszych cywilizacji na Ziemi stworzyli Sumerowie. Ich państwo rozciągało się w dorzeczach Tygrysu i Eufratu, na terenach nazywanych później Mezopotamią. Z terenów tych pochodzą najstarsze zabytki piśmiennictwa. Gliniane tabliczki, na których zostało wyryte pismo obrazkowe, datowane są na około 5 tys. lat p.n.e. Młodsze tabliczki, sprzed ponad 3 tys. lat p.n.e., zawierają natomiast znaki graficzne odpowiadające sylabom i słowom języka mówionego. Ze względu na kształt znaki te otrzymały nazwę pisma klinowego. Pismem klinowym Sumerowie zapisali wielką liczbę tabliczek. Wiele tysięcy tych glinianych ksiąg udało się już odnaleźć i odczytać. Były na nich teksty religijne, psalmy, poezje, poematy epickie, opowieści o osobach panujących, o rozporządzeniach i obowiązującym prawie, a także wiedza szkolna oraz różnego rodzaju zapiski handlowe i gospodarcze.

Z gliny Sumerowie wytwarzali cegły, z których wznosili wspaniałe budowle. Wytwarzali i wypalali narzędzia oraz bogato zdobioną ceramikę. Dzbany, misy i amfory pokrywali uszczelniającym szkliwem z soli. Sól, uzyskiwana jako osad po wysuszeniu wody morskiej, nadawała się do tego celu znakomicie. Pokrywano nią gliniane, wstępnie wypalone przedmioty, po czym wypalano je ponownie. W tych warunkach sól ulegała stopieniu, tworząc lśniąca, odporna na działanie wody warstwę. Przekształcenie soli morskiej w szkliwo było jednym z najwcześniejszych osiągnięć chemicznego rzemiosła.

Chemicznym rzemiosłem była także umiejętność przeróbki soli morskiej na sól spożywczą, którą stosowano w charakterze przyprawy oraz środka konserwującego żywność. Osiągano to, stopniowo odparowując wodę i kilkakrotnie przesączając roztwór przez piasek.

Sumerowie potrafili bielić i barwić tkaniny z wełny i lnu oraz garbować skóry. Farby i garbniki uzyskiwali przede wszystkim z materiałów pochodzenia roślinnego. Owoce, kwiaty i soki roślinne były także źródłem olejków zapachowych używanych do zabiegów rytualnych i kosmetycznych. Dostarczały również leków.

O zdumiewająco wysokim poziomie chemicznego rzemiosła na terenach zamieszkałych przez Sumerów świadczy jednak całkiem inne znalezisko, a mianowicie kolorowe szklane koraliki wykonane 5 tys. lat p.n.e. Jak wiadomo, proces wytwarzania szkła przebiega w wysokiej temperaturze utrzymywanej przez co najmniej kilkanaście godzin. Starożytni chemicy musieli więc dysponować



Gliniana waza wytworzona w Sumerze w trzecim tysiącleciu p.n.e.



Malowidło ściennie z grobowca Rekmire przedstawiające prawdopodobnie wytapianie złota

piecami o odpowiedniej konstrukcji oraz wysokokalorycznym materiałem opałowym, prawdopodobnie węglem drzewnym. Surowce do produkcji koralików, np. piasek, muszle ostryg i innych mięczaków oraz popiół drzewny, znajdowały się niemal pod ręką. Zestaw składników mógł być zresztą inny; ważne, aby oprócz piasku zawierał w odpowiednich proporcjach wapno palone i węgiel sodu. Muszle mogły więc być zastąpione przez marmur lub kredę. Wszystko musiało być bardzo drobno pokruszone i dokładnie wymieszane. Barwa szkła pochodziła natomiast od zanieczyszczeń, przypadkowych lub celowo dodanych. Na przykład często spotykane zielone zabarwienie szkła pochodzi od domieszek związków żelaza, powszechnie występujących w przyrodzie. Związki kobaltu dają kolor niebieski, manganu – fioletowy i purpurowy.

Zagadką pozostaje technika: w jaki sposób z uzyskanej masy szklanej formowano przedmioty kultu i ozdoby? Różne wyroby ze szkła pochodzące z czasów tak samo odległych znaleziono także w innych miejscach, zwłaszcza

w grobowcach egipskich faraonów i w wykopaliskach zabytków kultury minojskiej na Krecie.

Liczne wykopaliska świadczą o tym, iż umiejętność konstrukcji pieców, w których można było uzyskiwać wysokie temperatury, sięga kilku tysięcy lat wstecz. Były to piece służące przede wszystkim do wytopu i obróbki metali. Z metalurgią wiążą się też najstarsze, mityczne skojarzenia chemicznego rzemiosła.

Metalem najwcześniej poznanym było prawdopodobnie złoto. W przyrodzie występuje ono w niewielkich ilościach, za to w postaci czystych samorodków o pięknej barwie, lśniących, przyciągających wzrok. Są to najczęściej drobne jak piasek ziarenka, ale zdarzają się również grudki ważące nawet kilka kilogramów. Samorodki odnajdywano na dnie płytkich strumieni i na plażach. Wydobywano je również, krusząc lite skały. Bardzo wcześnie złoto stało się obiektem pożądania i miarą znaczenia starożytnych władców. Długa też i burzliwa była jego historia.

Złoto jest metalem zbyt miękkim, aby wykonane z niego przedmioty były dostatecznie odporne na mechaniczne odkształcenia. Dlatego też od tysięcy lat, aż do naszych czasów, praktyczne zastosowanie mają głównie stopy złota zawierające zwykle ponad 40% miedzi i srebra. Miedź, srebro, cyna, ołów i cynk znane były już najstarszym cywilizacjom. A przecież odnajdywanie minerałów, które są rudami metali, wydobywanie ich i rozkruszanie, w końcu wytapianie w specjalnych piecach, to sztuka o wiele trudniejsza niż wypłukiwanie złota. Jednakże te pospolite w porównaniu ze złotem metale były znacznie przydatniejsze w życiu codziennym. Z miedzi i ołowiu około 2,5 tys. lat p.n.e. w Egipcie wykonywano rury, którymi rozprowadzano wodę. Stopy miedzi – brąz i mosiądz – były stosowane do wyrobu narzędzi, broni i ozdób.

Brąz jest stopem miedzi z cyną. Zawiera też często inne domieszki. Wydaje się rzeczą prawdopodobną, iż wynalezienie go było sprawą przypadku. Stop mógł powstać podczas wytopu miedzi z rudy, w której znajdowała się również cyna. Jeśli nawet przypadek był autorem wynalazku, to późniejsze wytwarzanie brązu stanowiło już rodzaj kojarzonego z chemią rzemiosła.

Podobnie rzecz się miała z mosiądzem, który jest stopem miedzi i cynku. Mosiądz jest łatwiejszy w obróbce plastycznej niż brąz, ale mniej twardy, toteż robione z niego groty strzał, włócznie lub ostrza były gorszej jakości. Znalazł natomiast zastosowanie przy wytwarzaniu pięknych przedmiotów użytkowych, a później także monet. Pył mosiężny do dziś stosowany bywa jako mineralny pigment do farb o barwie złocistej.

W połowie II tysiąclecia p.n.e. na terenach Mezopotamii i Egiptu znane już było żelazo. Ponieważ wytop tego metalu z rudy był bardzo trudny, ceniono je wyżej niż złoto. Europejska epoka żelaza rozpoczęła się 800 lat p.n.e. Wtedy także zaczęły powstawać pierwsze państwa greckie.

Ilustracja przedstawiająca produkcję papirusu



Rozwój nauki, w tym także naukowej wiedzy chemicznej, zrodził się z kultury europejskiej, którą zapoczątkowały wielkie cywilizacje starożytnego Wschodu obejmujące tereny nad Tygrysem i Eufratem, w dolinie Nilu, na wyspach i wybrzeżach Morza Egejskiego. Na proces ten nie miały istotnego wpływu inne starożytne kultury, tworzone niezależnie przez ludy zamieszkałe w różnych miejscach naszego globu. Kulturowy dorobek Chin, Indii, Japonii został poznany znacznie później. W przypadku Chin przyczyną tego stanu rzeczy, ważniejszą nawet od geograficznej odległości, była świadoma polityka izolacji realizowana przez kolejno panujące dynastie.

Gdy Sumerowie odciskali klinowe znaki na glinianych tabliczkach, a Egipcjanie pokrywali hieroglifami papirusy wytwarzane z włókien trawy porastającej obficie brzegi Nilu, Chińczycy pisali na drewnie i bambusie. Pisali atramentem, który robili z sadzy i kleju kostnego. Sadzy dostarczały knoty lampek olejowych, klej otrzymywano przez gotowanie rogów zwierząt. Najcenniejszymi produktami eksportowymi, których sposób wytwarzania Chińczycy ukrywali skrzętnie przez całe stulecia, były wino ryżowe, jedwab, papier i porcelana.

Zjawisko alkoholowej fermentacji nasion ryżu odkryto w Chinach bardzo wcześnie. Chińskie wino ryżowe ma starszy rodowód niż sztuka pisania i uprawa winogron. Wino z winogron pojawiło się bowiem znacznie później, pod koniec III wieku p.n.e. Papier ze szmat i kory drzew zaczęto w Chinach produkować już na początku I stulecia n.e., podczas gdy w obrębie kultury śródziemnomorskiej ciągle jeszcze pisano na pergaminie i papirusie. Pierwsze papiernie uruchomiono w Europie dopiero na początku XII wieku.

Starożytni Chińczycy posiadli umiejętność otrzymywania barwników oraz lakiery z soków roślinnych. Wytwarzali także trwałe czerwony tusz, używając do

tego czerwonej rudy miedzi, cynobru i oleju roślinnego. Byli oni jednak przede wszystkim pionierami w dziedzinie ceramiki, a najstynniejszym ich wynalazkiem okazała się cenna jak złoto, delikatna i krucha porcelana. Z chemicznego punktu widzenia w produkcji chińskiej porcelany najciekawszy jest etap zdobienia uformowanych już wyrobów. Przed malowaniem różnego rodzaju ornamentów porcelanowe przedmioty musiały być wypalone, następnie pokryte warstwą materiału szklwiącego i ponownie wypalone. Skład materiału, który pod wpływem wysokiej temperatury łączył się z porcelaną i tworzył na jej powierzchni lśniąco twarde szkliwo szczelnie wypełniające porowatą strukturę, pozostał tajemnicą rzemieślników. Można się tylko domyślać, że głównym składnikiem szklwiwa była mieszanina skaleni, czyli dość powszechnie występujących minerałów zawierających glinokrzemiany wapnia, sodu i potasu. Spośród tej grupy najszlachetniejsze są skalenie potasowe, również obecnie stosowane w produkcji porcelany.

Na gotowym już gładkim szkliwie chińscy mistrzowie malowali elementy zdobnicze, nakładając odpowiednio dobierane pasty barwiące. Jedne z tych past zawierały metaliczne złoto, inne fioletowo-różowy dwutlenek manganu, jeszcze inne błękitny tlenek kobaltu. Mogły mieć tu zastosowanie wszelkie tlenki metaliczne i kolorowe minerały, wzbogacającą metodą prób i błędów paletę barw i zasób zdobniczych możliwości.

Chociaż najstarsza chińska porcelana liczy sobie grubo ponad dwa tys. lat, do Europy dotarła dopiero w XV wieku, w dobie wielkich odkryć geograficznych, które przyczyniły się do rozwoju handlu na niebywałą wcześniej skalę.

DZIEDZICTWO GRECJI I RZYMU

Jaki wpływ na wyobrażenia o tworzywie przyrody miały najstarsze umiejętności chemiczne? Wydaje się, że niewielki. Natomiast pierwszorzędą rolę odegrał krytyczny stosunek do mitów, w które obfitowały religie ówczesnych społeczeństw. Z tego racjonalnego krytycyzmu narodziła się filozofia. Jej historyczne początki sięgają VII wieku p.n.e., a kolebką były kolonie greckie na wybrzeżach Azji Mniejszej. Jest rzeczą znamienne, że pierwszymi filozofami byli filozofowie przyrody. Jako najstarszego źródła pisane wymieniają Talesa z Miletu, legendarnego mędrca, polityka i podróżnika.

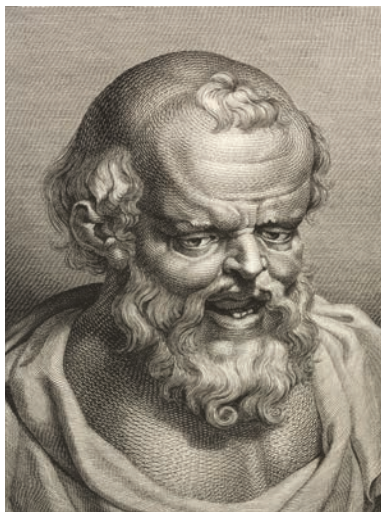
Tales głosił, że cały wszechświat powstał z wody i tylko z wody jest zbudowany. Z wody powstały rośliny, zwierzęta i minerały. Woda tworzy lód, mgłę, i deszcz. Jest w ciągłym ruchu, toteż wszystko w przyrodzie się porusza. Łatwo to zaobserwować w doświadczeniu z magnezem lub potartym o wełnę bursztynem.

Wielu następców Talesa również zadawało sobie pytanie, co było pramaterią, substancjalnym początkiem świata. Anaksymenes z Miletu (być może uczeń Anaksymandra z Miletu) sądził, że pramaterią jest powietrze, a woda tworzy się

przez jego zagęszczenie. Gdy powietrze jeszcze bardziej się zagęści, powstaje ziemia, piasek i kamienie; gdy natomiast się rozrzedzi – przybiera postać ognia. Inny filozof tego okresu, Heraklit z Efezu, mniemał, że to ogień jest ową odwieczną pramaterią i nadał wszystkiemu początek. Heraklit z Efezu twierdził także, że wszystko jest w ciągłym ruchu. Jego sentencje: „wszystko płynie” i „nie można dwa razy wejść do tej samej rzeki” utrwaliły się w języku potocznym. Przyczynę przemian dostrzegał Heraklit w nieustannej walce przeciwieństw, zainicjowanej i przebiegającej zgodnie z prawem natury, które nazywał „logos”.

Żyjący w V wieku p.n.e. Empedokles, młodszy od Heraklita o około 50 lat, rozwinął własną oryginalną teorię, która wywarła wpływ na późniejsze interpretacje przemian jednych ciał w inne. Odrzucił tezę o istnieniu jednorodnej pramaterii; sądził natomiast, że wszechświat zbudowany jest z czterech podstawowych rodzajów materii, niezniszczalnych i niezmiennych pierwiastków, a mianowicie: ziemi, wody, powietrza i ognia. Te cztery pierwiastki, łącząc się ze sobą w rozmaitych proporcjach, tworzą całe bogactwo przyrody. To one, dzięki wzajemnemu mieszanii się i rozdzielaniu, nadają rozmaite kształty, barwy i inne właściwości substancjom, z których są zbudowane wszystkie istniejące obiekty, zarówno ożywione, jak i nieożywione.

W poglądach niektórych starożytnych filozofów przyrody bez trudu można dostrzec pewne zaczątki późniejszych teorii chemicznych, np. atomy Demokryta z Abdery. Nie podzielał on sądów swoich poprzedników o strukturze wszystkich rzeczy. Nie przekonały go ani cztery pierwiastki Empedoklesa, ani jednorodna pramateria. Był natomiast zdania, że świat zbudowany jest z nieskończonej liczby maleńkich elementów. Tak małych, że nie dających się już bardziej rozdrobnić. Te niepodzielne elementy nazwał atomami. Atomy różniły się między sobą kształtem, wielkością i ciężarem. W zależności od warunków łączyły się w większe lub mniejsze skupiska, by po jakimś czasie – zgodnie z prawami natury – znów się rozsypać i połączyć z innymi atomami. Poza nimi była tylko próżnia. Nic więcej nie istniało.



Demokryt z Abdery

(ok. 460–370 p.n.e.)

Pochodził z miasta na północnym wybrzeżu Morza Egejskiego. Był wybitnym i wszechstronnym uczonym. Ze względu na pogodne usposobienie i poczucie humoru nazywano go „śmiejącym się filozofem”. Napisał ponad 60 dzieł dotyczących rozmaitych zagadnień przyrodniczych, społecznych, a także muzyki, logiki, gramatyki. Wszystkie te dzieła zaginęły, wiemy o nich tylko z późniejszych przekazów.

Kilka lat po śmierci Demokryta wielką sławę zyskała szkoła filozoficzna, której uczniowie spotykali się w Gaju Akademosa nieopodal Aten. Od miejsca szkoła przyjęła nazwę Akademia. Jej założycielem był Platon. W Akademii Platońskiej ćwiczone umysł i ciało: prowadzono dysputy filozoficzne, studiowano matematykę i uprawiano sport. Trwał złoty wiek Aten. Miasto zyskało gospodarczą i polityczną dominację wśród innych państw-miast greckich. Było również centrum nauki, sztuki i kultury.

Platon, uczeń Sokratesa, utrwalił piórem myśli swego nauczyciela. Ocalona w ten sposób od zapomnienia filozofia Sokratesa stała się później jednym z najważniejszych fundamentów rozwoju etyki i teorii poznania. Poglądy Platona natomiast, zapisane w jego licznych tekstach, wywarły wielki wpływ na wyobrażenia o wszechświecie i stworzyły podwaliny filozoficznego idealizmu.

Jednakże z punktu widzenia historii nauk przyrodniczych, a więc również i chemii, o wiele większe znaczenie miały pisma pochodzącego ze Stagiry w Macedonii Arystotelesa. Z Akademią Platońską Arystoteles był związany przez 20 lat – najpierw jako uczeń, później nauczyciel. Podzielał wiele poglądów Platona, z wieloma jednak się nie zgadzał. W końcu założył własną szkołę, która mieściła się w ogrodach Likejonu, świątyni Apollina w Atenach. Od nazwy świątyni szkołę zaczęto później określać mianem Liceum, a od metody nauczania w trakcie spacerów – szkołą peripatetyków (gr. *peripátēsis* – ‘przechadzka’).

Arystoteles był wielkim erudytą i wybitnym myślicielem. Scalił, uporządkował i poddał krytycznemu osądowi poglądy swoich poprzedników. Zbudował na tej podstawie system filozoficzny, który bez mała przez dwa tysiące lat kształtował wizerunek świata i sposób uprawiania nauki.

Arystoteles zgadzał się z Empedoklesem, że wszystkie ciała materialne zbudowane są z czterech podstawowych elementów, zwanych też pierwiastkami lub żywiołami, czyli z ziemi, wody, powietrza i ognia. Nie zgadzał się natomiast, iż są one niezienne. Ponieważ, zdaniem Arystotelesa, każdy z tych elementów wykazywał swoiste cechy podwójne: ziemia była sucha i zimna, woda: zimna i mokra, powietrze: mokre i gorące, ogień: gorący i suchy, mogły one – w pewnych warunkach i w określonym porządku – wzajemnie się przeistaczać. A więc ziemia mogła przemienić się w wodę, ogrzana woda w powietrze, a powietrze w ogień. Dowodów na to miały dostarczać zwykłe obserwacje przyrody. Arystoteles odrzucał również hipotezę atomistyczną Demokryta, skutkiem czego pozostała ona zapomniana przez całe wieki. Założenie o istnieniu cząstek materialnych posiadających określone kształty i wymiary, a przy tym tak małych, że nie można sobie wyobrazić ich podziału na mniejsze kawałki, uważał bowiem Arystoteles za pozbawione sensu.

Filozofia Arystotelesa szybko rozprzestrzeniła się w państwach starożytnego świata. Przyczynił się do tego w znacznej mierze królewski uczeń Arystotelesa – Aleksander Macedoński, który pokonawszy Persów, zjednoczył pod swoim berłem miasta greckie, Macedonię, Egipt, Syrię oraz tereny na wschodzie, sięgające aż

do Indii. Do podbitych krain licznie napływali greccy urzędnicy i uczeni. Przez następnych 300 lat dominowały niepodzielnie na tym obszarze kultura i język grecki.

Rządy w Egipcie objął Ptolemeusz – jeden z wodzów armii Aleksandra. Był założycielem dynastii Ptolemeuszów, która władała Egiptem aż do śmierci Kleopatry – ostatniej przedstawicielki tego rodu. Wielką zasługą Ptolemeusza było utworzenie w Aleksandrii pierwszego na świecie instytutu naukowego, Muzeum Aleksandryjskiego. Miało ono być siedzibą wszystkich muz, stąd nazwa. W Muzeum Aleksandryjskim zatrudniano badaczy zgłębiających różne kierunki nauki: astronomię, matematykę, fizykę, medycynę oraz inne pokrewne dziedziny wiedzy o przyrodzie. Mieli oni do dyspozycji sławną Bibliotekę Aleksandryjską, ufundowaną i rozwijaną przez Ptolemeusza oraz późniejszych jego następców. Gromadzono w niej nowe i dawne papirusy. Każde dzieło, które trafiło do Egiptu, było przepisywane przez biegłych w piśmie kopistów i w niej składane. Niebawem zbiory liczyły około pół miliona zwojów zawierających teksty pisane w języku greckim, ówczesnym języku nauki. Korzystali z nich egipscy kapłani oraz uczeni z całego helleńskiego świata. Egipscy kapłani, prawdopodobnie jako pierwsi, włączyli do wiedzy chemicznej filozofię, magię i utajnienie.

Muzeum i biblioteka zaczęły podupadać w początkach naszej ery, gdy Egipt był już prowincją Rzymu. Nowi władcy, zajęci działaniami wojennymi, polityką i religią, znacznie mniej interesowali się nauką. Niektórzy historycy utrzymują, iż dotkliwy cios aleksandryjskim zbiorom zadał Dioklecjan, który w 290 roku n.e. wydał zarządzenie nakazujące spalenie wszystkich manuskryptów dotyczących otrzymywania i przetwarzania metali. Zagładzie miała ulec wówczas wielka liczba dzieł odnoszących się do procesów chemicznych.

Jeśli tak było istotnie, to bez wątplenia zarządzenie Dioklecjana miało związek z nasilającym się procederem fałszowania złota i kamieni szlachetnych. Niemal 300 lat wcześniej pisał już o tym Pliniusz Starszy – ten sam, który zginął w Pompei podczas obserwacji wybuchu Wezuwiusza. Wytwarzanie stopów przypominających do złudzenia złoto i srebro, malowanie ołowiu złotą farbą albo pokrywanie metalowych przedmiotów cienką warstwą złota (przez nałożenie mieszanki złotego pyłu z opiłkami ołowiu, a następnie ogrzanie w piecu) były oszustwami stosunkowo łatwymi do realizacji, a przy tym bardzo lukratywnymi. Nie mniej dochodowe i równie często praktykowane były oszustwa polegające na barwieniu odłamków kryształu, tak aby wyglądem imitowały szmaragdy, rubiny i inne przezroczyste klejnoty.

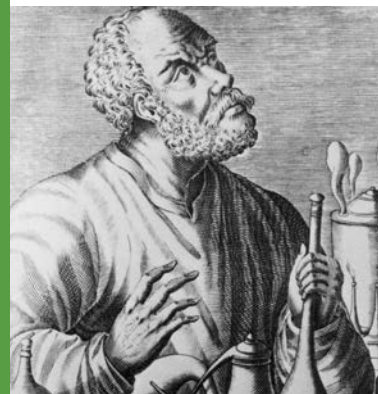
ŚREDNIOWIECZE

Cesarstwo rzymskie upadło pod naporem plemion barbarzyńskich w 476 roku. Rozpoczęła się nowa epoka, później nazwana średniowieczem. Był to trwający ponad 1000 lat okres przejściowy między starożytnością a renesansem. Zaczął

Dżabir Ibn Hajian

(ok. 721–815)

Pochodził z Egiptu. W dzieciństwie stracił ojca. Rodzina wysłała go do Arabii, gdzie studiował Koran, matematykę i filozofię. Został następnie alchemikiem na dworze imama szyickiego Dżafara as-Sadika, którego uważał za swego mistrza i osobistego przyjaciela. W Al-Kufie, w dzielnicy Bramy Damasceńskiej miał prywatne tajne laboratorium. Później przebywał na dworze kalifa, ale w 803 roku popadł w niełaskę. Powrócił do Al-Kufy, gdzie w odosobnieniu spędził resztę życia. 200 lat po jego śmierci odnaleziono laboratorium, w którym znajdował się złoty moździerz, ważący ponad 1 kg.



się od zniszczeń i głębokiego regresu we wszystkich dziedzinach życia: w polityce, gospodarce, nauce i kulturze. Około 200 lat po upadku Rzymu chrześcijanie zlikwidowali Akademię Platónską, a ziemie Egiptu, Bliskiego Wschodu, Północnej Afryki i Hiszpanii znalazły się na kilka stuleci pod panowaniem Arabów.

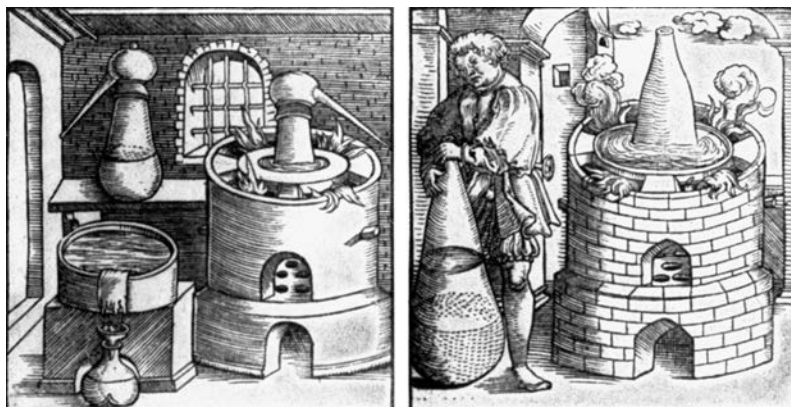
Arabowie do nazwy „chemia” dodali przedrostek al-. Na język arabski przełożyli greckie papirusy. Od egipskich kapłanów przejęli i upowszechnili wiedzę alchemiczną. Poszukiwali kamienia filozoficznego – magicznej substancji, za pomocą której można dokonać transmutacji, czyli przemiany pospolitych metali w złoto. Kamień filozoficzny miał również moc uzdrawiającą, był eliksirem życia, przywracał zdrowie i młodość.

Żyjący w VIII wieku n.e. arabski alchemik Dżabir Ibn Hajian, nazywany w późniejszej literaturze łacińskiej Geberem, ustalili, że rtęć, chociaż ma postać cieczy, jest metalem. W historii nauki zapisał się jako twórca teorii siarkowo-rtęciowej, wyjaśniającej skład i przemiany metali. Teoria ta zakładała, że wszystkie metale powstają w głębi ziemi z siarki i rtęci łączących się w rozmaitych proporcjach, dzięki czemu różnią się między sobą. Jednakże siarka i rtęć Dżabira nie były tożsame z minerałami określanymi tymi nazwami, występującymi w przyrodzie. Przeciwnie. Były to pojęcia tajemnicze i abstrakcyjne, podobne do filozoficznej wody i ognia – greckich elementów Empedoklesa i Arystotelesa. Jakkolwiek rękopisy Dżabira oraz liczne przypisywane mu teksty innych autorów pełne są mistycyzmu i tajemnej symboliki, to jednak zawierają wiele informacji dotyczących substancji i procesów chemicznych. Znajduje się tam np. opis destylacji octu i otrzymywania kwasu octowego. Znany był również sposób wytwarzania słabego kwasu azotowego oraz bieli ołowianej (zasadowego węglanu ołowiu) stosowanej do wyrobu ceramiki i farb.

Podobny, lecz mniej mistyczny charakter miały pisane ponad 100 lat później dzieła Rhazesza, którego pełne nazwisko brzmiało Abu Bakr Mohammed

alchemia – kierunek filozofii przyrody zakładający materialną jedność wszechświata podlegającą odwiecznym i niezmiennym prawom nadprzyrodzonym. Powiązane z tym kierunkiem filozoficznym działania praktyczne miały na celu przemianę ciał poprzez nadanie im pożądanych właściwości.

Ryciny z pracy *De Alchimia libri tres* Gebera przedstawiające destylację i filtrację



ibn Zakariya ar-Razi. Rhazes uporządkował znane substancje według ich smaku i rozpuszczalności w wodzie. Opisał niektóre sposoby fizycznego rozdzielania mieszanin i roztworów, takie jak krystalizacja, oczyszczanie, osuszanie, wymrażanie oraz najważniejszy z nich – destylację. Wiele uwagi poświęcił naczyniom i aparaturze stanowiącym wyposażenie pracowni alchemicznej. Stosował kolby i zlewki szklane, łaźnie wodne i piaszkowe, filtry, alembiki, moździerze, palniki oliwne i piece na węgiel drzewny wraz z miechami, pozwalające na uzyskiwanie wysokiej temperatury. Badał właściwości metalicznego antymonu. On również, jak wielu innych alchemików, próbował z rtęci i siarki otrzymać złoto. Po licznych doświadczeniach doszedł do przekonania, że dwa składniki to za mało. Jego zdaniem potrzebny był trzeci, pełniący funkcję stabilizatora: mniej lotny niż rtęć i mniej palny niż siarka. Sądził, że tym składnikiem powinna być sól. Oprócz alchemii Rhazes parał się także medycyną. Wprowadził do ówczesnego leczenia kilka nowości, spośród których najciekawsze były pigułki powlekane kleikiem – dla poprawienia ich przykrego smaku.

Młodszy od Rhazesa o kolejne 100 lat Abu Ali el Hosein Ben Abdallah Ibn Sina, zwany Awicenną, był także arabskim alchemikiem i lekarzem. Nie wierzył



Abu Bakr ar-Razi

(865–925)

Urodził się w perskim mieście Ar-Raji. Studiował filozofię, alchemię, matematykę, muzykę i medycynę. Posiadał bardzo rozległą wiedzę. Zastąpił jako alchemik i lekarz. Kierował szpitalem w Ar-Raji i w Bagdadzie. Pod koniec życia utracił wzrok z powodu zaćmy. Mimo, że już wówczas leczono tę przypadłość chirurgicznie, nie zgodził się na operację.

jednak w istnienie kamienia filozoficznego i transmutację. Sam wykonywał eksperymenty chemiczne, znał sposoby uzyskiwania imitacji złota oraz wytwarzania leków. Zastąpił przede wszystkim jako autor dzieła noszącego w łacińskim przekładzie tytuł *Canon medicinae*. Dzieło to, przepisywane pracownice przez skrybów i tym sposobem powielone w wielu dziesiątkach egzemplarzy, stanowiło przez ponad sześć wieków podstawę medycyny praktycznej.

Świat chrześcijański zaczął poznawać bogactwo kultury i nauki arabskiej począwszy od schyłku XI wieku. Przyczyniły się do tego kolejne wyprawy krzyżowe, mające na celu wyzwolenie Ziemi Świętej z rąk wyznawców Mahometa. Chrześcijańskie krucjaty przeciwko Maurom wyruszały również do Hiszpanii. Wśród wojennych zdobyczy znalazły się księgi arabskie, które zaczęto przekładać na łacinę, naukowy język średniowiecznej Europy. Zdobyczne księgozbiory zawierały całą wiedzę arabską oraz przetłumaczoną na arabski wiedzę starożytnych Greków i Rzymian.

Wraz z łacińskimi przekładami dzieł arabskich do szkół i klasztorów europejskich trafiła alchemia. Była elementem filozofii dotyczącym nauki o przyrodzie,

Rady dla alchemika

De Alchemia Alberta Wielkiego ukazała się drukiem w 1651 roku. Rozprawa jest prawdopodobnie falsyfikatem. Zawiera warunki, które powinien spełniać alchemik:

- „1. Winien być milczący i rozważny, nikomu nie powinien udzielać wiadomości o swoim działaniu.
2. Winien mieszkać z dala od ludzi w oddzielnym domu, w którym by były dwa lub trzy pokoje, przeznaczone wyłącznie do sublimacji, roztworów i destylacji.
3. Winien dobrze obierać czas i godzinę pracy.
4. Winien być cierpliwy, pilny i wytrzymały aż do końca.
5. Musi być dość zamożny, aby móc kupić wszystko potrzebne do swoich doświadczeń.
6. Przede wszystkim powinien unikać wszelkich kontaktów z księżętami i wielkimi panami, bo „jeżeli masz nieszczęście z nimi się zapoznać, nie przestaną się pytać: – No, mistrzu, jak idzie twoje dzieło? Kiedy wreszcie zobaczymy coś dobrego? – i w swej niecierpliwości osiągnięcia celu będą ci wymyślać od szelmów i nicponiów i będą ci sprawiać wiele nieprzyjemności. A jeżeli celu nie dopniesz wówczas doznasz całego ich gniewu. Jeżeli natomiast osiągniesz to coś zamierzał, pozostawią cię w swojej niewoli, abyś pracował dla ich zysku.”

[F. Hofer, *Histoire de la Chimie*, Paryż 1866]

Laboratorium alchemiczne,
rycina z XVI wieku



toteż zajmowali się nią liczni uczeni. Najślawniejszym był żyjący w XIII wieku dominikanin Albert von Bollstädt, znany jako Albert Wielki (Albertus Magnus). Był wielkim erudyta, autorem kilkudziesięciu dzieł oraz utalentowanym mówcą. Nauczał w Kolonii i Paryżu. Jego paryskie wykłady przyciągały tłumy, dlatego też często zdarzało się, że wykładał pod gołym niebem. Uchodził nieledwie za cudotwórcę.

Dzieła Alberta Wielkiego, dotyczące alchemii, stanowiły połączenie filozofii Arystotelesa z nauką arabską. Znalazły się w nich opisy sposobów wytopienia złota, oddzielania złota od srebra, zastosowania minii do wytwarzania glazury ceramicznej oraz odróżniania srebra od asenu (czyli falsyfikatu srebra, stopu arsenu i miedzi). Temu autorowi przypisuje się pierwszeństwo wprowadzenia dwóch pojęć, które ugruntowały się w późniejszej chemii, mianowicie: „powinowactwo” oraz „witriol”.

Jednym z uczniów Alberta Wielkiego był św. Tomasz z Akwinu, który zyskał pozycję najwyższego autorytetu alchemii swoich czasów. Tomasz wprawdzie nie zajmował się czynnie ani produkcją złota, ani też eliksiru, był natomiast autorem tekstów traktujących o alchemii, co samo w sobie stanowiło wielką dla niej nobilitację. Nie uchroniło to jednak alchemii pół wieku później od papieskiej klątwy, skutkiem czego praktyki alchemiczne znów musiały zejść do podziemia.

W tym samym mniej więcej czasie co św. Tomasz pisali o alchemii również inni wszechstronni uczeni, spośród których najszerzej znane były dzieła Rogera Bacona, Arnolda de Villanova i Raimundusa Lullusa. Z ich ksiąg, a także z rękopisów innych autorów wynika, że średniowieczni filozofowie, a także praktycy sztuki chemicznej znacznie poszerzyli odziedziczony po Grekach i Arabach zasób wiadomości

Bulla papieska Jana XXII z 1317 roku

„Zabrania się praktyk alchemicznych, a ci którzy je uprawiają, zostaną ukarani. Muszą oni oddać do skarbcza publicznego na rzecz ubogich tyle prawdziwego złota i srebra, ile wytworzyli metalu fałszywego... Jeżeli są duchownymi, zostaną pozbawieni wszelkich beneficjów, które posiadają, a także pozbawieni prawa do posiadania innych.”

o rozmaitych substancjach oraz umiejętności ich otrzymywania i przekształcania. Poznali sposób produkcji alkoholu i kwasów mineralnych; odkryli kilka nieznanych wcześniej metali; potrafili preparować kilkadziesiąt trucizn – w tym siarczek arsenu; opanowali metodę wytwarzania prochu strzelniczego. To ostatnie odkrycie już niebawem miało się okazać najbardziej ze wszystkich doniosłe w skutkach.

Piękny i uporządkowany świat średniowiecza, w którym ludzie, Ziemia i ciała niebieskie miały swoje wyznaczone miejsca i hierarchię, w którym ukształtowały się narodowe państwa chrześcijańskiej Europy, w którym powstały wspaniałe katedry i uniwersytety i w którym wszystkie naukowe kwestie rozstrzygała teologia, zachwiał się w posadach wraz z upadkiem Konstantynopola – ostatniego bastionu dawnego cesarstwa rzymskiego.

RENESANS

Po upadku Konstantynopola Grecy z obawy przed Turkami uchodzili z Bizancjum, wywożąc ze sobą nagromadzone księgi. Do Włoch, a później także do innych krajów europejskich, trafiły greckie dzieła z pierwszych wieków chrześcijaństwa. Wynalezienie druku sprzyjało ich szybkiemu rozpowszechnianiu. Pierwszą księgą, którą drukowano w przekładach na języki narodowe, była Biblia. Znacznie ułatwiona dostępność tego dzieła przyczyniła się do złamania monopolu na interpretację jego treści, co pozostawało dotąd w rękach rzymskiego duchowieństwa. W jednolitym dotąd Kościele zaczął nasilać się ruch reformatorski. Doprowadziło to niebawem do wojen religijnych, długotrwałych i wyniszczających, z użyciem prochu strzelniczego i broni palnej. W miastach europejskich płonęły na stosach heretycy i czarownice.

Reformacji sprzyjał również rozwój nauki. Szczególnie dotkliwy cios teologicznej wizji wszechświata zadała astronomia. W świetle obserwacji i obliczeń poczynionych przez Mikołaja Kopernika teoria geocentryczna musiała legnąć w gruzach. Miary jej zniszczenia dopełniły wielkie odkrycia geograficzne, w wyniku których okazało się, że cały średniowieczny świat stanowił zaledwie mały fragment ziemskiego globu.

SCHEMA MATERIALIUM		LABORATORIO PORTATILI. F. X							
PRO									
I	MINERÆ								
II	METALLA								
III	MINERALIA		Bismuth	Zinck	Marcafit	Kobolt	Zaffra	Magnesia	Magnes
IV	SALIA							Borax	Chryſocolle
V	DECOMPOSITA								
VI	TERRÆ		Crocus♂	Crocus♀	Vitrum♂	Vitrum♀	Minium Lithargirium	Cadmia Tutia	Ochra Schmalta
VII	DESTILLATA		Sp♂ Sp♀	Sp♂	Sp♀	SpV	Sp♀		Sp□
VIII	OLEA	Ol♂ 	Ol♀ 	Ol.fœtid♀	Ol.p deliq♀	Butyr♂	Liquor Silicum	Ol.Thebent	
IX	LIMI	C.V.♀	Arena∴ Gineres—E	Creta Rubrica	TerraSigillata Bolus	Hæmatites Smiris	Talcum	Granati	Asbestus
X	COMPOSITIONES	Fluxus Niger	Fluxus Albus	CeraTinctoria	Coloriza	Decoctio	Tirapelle		

Ilustracja przedstawiająca symbole alchemiczne, Johann Joachim Becher *Tripus hermeticus fatidicus* (1689)

Wraz z greckimi księgami do Europy powrócił także antyczny humanizm. Ponownie pojawiło się pytanie, jakie miejsce w harmonijnie zbudowanej całości wszechświata zajmuje człowiek? W filozofii greckiej, a zwłaszcza w poglądach Platona, Arystotelesa i stoików, jawił się on jako zminiaturyzowana egzemplifikacja wszechświata; był więc mikrokosmosem wiernie odzwierciedlającym makrokosmos. Taki ogląd człowieka przyjęła również renesansowa alchemia.

Jedność mikro- i makrokosmosu, jedność całej przyrody, wymagała także przyjęcia tezy o jedności tworzywa wszechświata. Uniwersalne przeciwieństwa Arystotelesowskich żywiołów przez całe wieki stanowiły podstawę interpretacji występujących w naturze bytów i zjawisk. Jak malarz, mieszając trzy podstawowe

kolory, może otrzymać dowolną ilość barw i odcieni, tak w przyrodzie, przez łączenie zimna i gorąca, wilgoci i suchości, mogą tworzyć się i być kreowane istniejące oraz nowe obiekty. Woda i ogień, powietrze i ziemia symbolizowały podstawowe jakości mieszane w dowolnych proporcjach jak kolory na malarskiej paletce.

Jeżeli wszystko w przyrodzie zależało od ilościowego doboru czterech żywiołów, to jedynie niewiedza, polegająca na braku znajomości odpowiedniej receptury, stała na przeszkodzie, by osiągnąć najbardziej pożądane przez człowieka dobra: duchową doskonałość, zdrowie, wieczną młodość i bogactwo. Ta cudowna tajemnicza receptura, jedyna mądrość naprawdę warta trudu, to ów osławiony i poszukiwany wytrwale, często z narażeniem zdrowia, życia i majątku, kamień filozoficzny.

Jednak greckie cztery żywioły wraz z subtelnym eterem stanowiły zestaw, który dla alchemicznych pracowni okazał się zbyt abstrakcyjny. W wiekach średnich przyjęto więc istnienie dodatkowych pierwiastków, a mianowicie zimnej i wilgotnej rtęci oraz gorącej i suchej siarki. Miało to oczywiście związek z obróbką metali, a w szczególności z próbami otrzymania złota. Renesans przyniósł dalszą modyfikację wyobrażeń na temat alchemicznych składników wszechświata. Największe i najtrwalsze znaczenie, zwłaszcza w dziele transmutacji, zyskała tzw. triada spagiryčna: rtęć, siarka i sól – wszystkie trzy pojęcia rozumiane w sensie filozoficznym symbolizowały elementarne jakości, odpowiednio: metaliczność, palność i rozpuszczalność.

W renesansowej Europie alchemia, chociaż oficjalnie zakazana, znajdowała protektorów i miejsce na dworach władców, a niekiedy także w klasztorach i na

Michał Sędziwój, Sendivogius

(1566–1636)

Urodził się we wsi Łukowica w pobliżu Nowego Sącza. Kształcił się w Krakowie i tam po raz pierwszy zetknął się z alchemią. Studiował następnie w Lipsku, Wiedniu i Altdorfe (w pobliżu Norymbergi). Wiele podróżował po Europie. Ożenił się z Weroniką Stiber i wraz z żoną w 1593 roku przybył do Pragi, gdzie został dworzaninem cesarza Rudolfa II, wielkiego entuzjasty alchemii. Miał czworo dzieci. Żona wraz z dwojgiem dzieci zmarła w 1599 roku w czasie szalejącej w Pradze zarazy. Michał Sędziwój, jako osobisty sekretarz króla polskiego Zygmunta III Wazy, przebywał często na Wawelu. Obwinia się go o przypadkowe spowodowanie pożaru podczas prób transmutacji w 1595 roku. Pożar ten zniszczył połowę królewskiego zamku i przyczynił się do przeniesienia stolicy z Krakowa do Warszawy (co nastąpiło w następnym roku).





Paracelsus

uniwersytetach. Spośród alchemików tego okresu wielką sławą cieszył się polski szlachcic – Michał Sędziwój, sekretarz króla Zygmunta III Wazy, radca cesarzy Rudolfa II i Ferdynanda II, dyplomata i filozof, którego nazwisko w łacińskim brzmieniu – Sendivogius – wymieniano w naukowych traktatach, tworzonych i publikowanych przez licznych autorów aż do końca XVIII wieku. Prace Sędziwoja, pisane głównie po łacinie, były tłumaczone na prawie wszystkie języki europejskie, także wielokrotnie wznawiane. Szacuje się, że w ciągu 200 lat miały ponad osiemdziesiąt wydań. Ze względu na duży ładunek wiedzy eksperymentalnej musiały wywierać istotny wpływ na kształtowanie się późniejszej chemii.

Dzieła alchemiczne ciągle wzbudzały wśród poszukiwaczy kamienia filozoficznego niesłabnące zainteresowanie, toteż łatwo znajdowały wydawców i nabywców. Sławnymi autorami tego rodzaju bestsellerów byli: Raimundus Lullus, Georg Bauer (znany jako Agricola), Andreas Libau (Libavius) i wielu innych.

Jednakże w burzliwych czasach religijnego wrzenia również alchemia nie zdołała oprzeć się swoistej reformacji. Bezpośrednio przyczynił się do tego Philippus Aureolus Paracelsus, podpisujący się także Theophrastus Bombastus von Hohenheim. Styl jego wystąpień był zgodny z dewizą, którą 400 lat później sformułował następująco Bernard Shaw: „Jeśli nie wygłaszasz swoich twierdzeń w sposób drażniący innych, możesz nie wygłaszać ich wcale”. Paracelsus domagał się, aby alchemicy mniej uwagi poświęcali sprawie produkcji sztucznego złota, a więcej poszukiwaniu dobrych leków. Zamiast alchemii proponował jatrochemię, czyli chemię służącą zdrowiu. Wywoływał skandale, drwił z uświęconych tradycją autorytetów naukowych, bezlitośnie krytykował lekarzy. Ponieważ jednak sam zasłynął jako świetny lekarz, otrzymał katedrę medycyny na uniwersytecie w Bazylei. Swoją działalność profesorską zaakcentował, publicznie paląc *Canon medicinae* Avicenny, w następstwie czego został wyrzucony z miasta.

preparatyka – wiedza na temat otrzymywania pierwiastków i związków chemicznych.

W organizmie człowieka praktyczna jatročemia dostrzegła odwzorowanie wszystkich królestw przyrody. Zwłaszcza świat roślinny dostarczał w tej kwestii wielu dowodów. Ileż zaskakujących podobieństw do poszczególnych części i narządów ludzkiego ciała narzucało się samo. Ileż analogii form, kształtów i barw! Na przykład nasiona orzecha włoskiego – czyż nie stanowią miniaturowej ludzkiej głowy? Skorupa do złudzenia przypomina czaszkę, a jej wnętrze wraz z membraną to analogia opon mózgowych i mózgu. Szafran natomiast ma barwę żółci, a liście poszczególnych gatunków roślin obrazują kształt nerek, serca oraz wielu innych organów – wewnętrznych i zewnętrznych. Ponieważ sądzono, że „podobne leczy podobne”, konsekwencją znajdowania analogii był rozwój wiedzy nazywanej nauką o sygnaturze. Przez kilku stuleci sygnatura była jedną z najważniejszych wskazówek poszukiwania ziół skutecznie leczących rozmaite schorzenia.

Świat roślin dostarczał wszystkiego, co było potrzebne do egzystencji człowieka: żywności, lekarstw, budulca, paszy dla zwierząt, opału i odzieży. Jeśli gdzieś należało szukać *quinta essentia*, to właśnie tam. Toteż Paracelsus odrzucał starą preparatykę galenową jako całkowicie nieprzydatną. Na jej miejsce wprowadzał destylację różnych materiałów pochodzenia roślinnego, kierując się głównie wiedzą o sygnaturze.

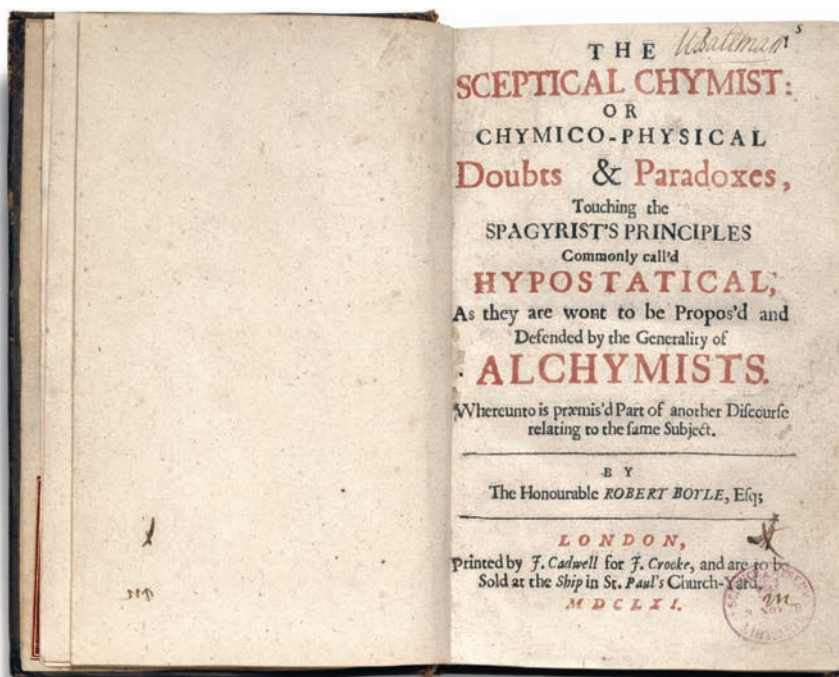
Wyróżnienie świata roślin spośród bytów makrokosmosu i zastosowanie odrębnej metody badawczej doprowadziło do rewizji poglądów na temat podstawowych elementów tworzywa wszechświata. Praktyczne obserwacje wskazywały bowiem, że w rezultacie wszystkich wykonanych destylacji, bez względu na rodzaj materiału roślinnego, otrzymywano wciąż pięć frakcji, różniących się między sobą wyrazistymi cechami jakościowymi. Frakcje te otrzymały odrębne miano pierwiastków roślinnych, pojmowanych filozoficznie, podobnie jak żywioły czy pierwiastki spagiryiczne. Były to: flegma, rtęć, olej, siarka i sól.

Jan Baptista van Helmont, hrabia Merode

(1577–1644)

Pochodził z arystokratycznej rodziny belgijskiej. Na uniwersytecie w Leuven studiował nauki przyrodnicze, matematykę, filozofię i języki starożytne. Interesował się również medycyną. W 1599 roku uzyskał doktorat, a potem wybrał się w podróż po Europie. Kilka lat później ożenił się i osiadł w majątku Vilvorde pod Brukselą. Z zamiłowaniem zajmował się doświadczeniami chemicznymi. Swoje prace pisał po łacinie.





Strona tytułowa *The Sceptical Chymist* Boyle'a z 1661 roku

POCZĄTKI BADAŃ ILOŚCIOWYCH

Miarami i wagami człowiek posługiwał się od tysiącleci. Również chemiczne rzemiosło ważyło i odmierzało – z grubsza lub z większą troską o precyzję, szczególnie gdy miało do czynienia z materiałami kosztownymi. Alchemia natomiast, skierowana bardziej ku filozofii niż praktyce, jakościowo i alegorycznie opisująca własne osiągnięcia, uznawała pomiary za całkowicie zbyteczne.

Jednakże w czasach kontestacji uporządkowanej wiedzy średniowiecza, niektórzy alchemicy sięgali nie tylko do pomiarów, ale nawet do ilościowo przeprowadzanych eksperymentów. Jednym z najbardziej znanych tego rodzaju poczynań było doświadczenie Jana Baptisty van Helmonta, mające udowodnić tezę wysuniętą ponad 2 tys. lat wcześniej przez Talesa z Miletu, że wszystko na świecie zbudowane jest z wody. Było to sławne doświadczenie z sadzonką wierzby, którą van Helmont zważył i posadził w donicy wypełnionej dokładnie odważoną porcją ziemi. Mimo że przez kilka lat sadzonka pozostawała w tej samej donicy, wypełnionej tą samą ziemią, i była podlewana wodą destylowaną, urosła do znacznych rozmiarów. A więc Tales miał rację: tworzywem ciała wierzby była woda.

Inne doświadczenia van Helmonta zaowocowały odkryciem „gazu leśnego”, który okazał się być dwutlenkiem węgla. Van Helmont zaobserwował, że

gaz ten powstawał podczas spalania węgla drzewnego oraz w procesie fermentacji wina.

Wielkie znaczenie dla rozwoju wiedzy o przemianach jednych ciał w inne miały badania Roberta Boyle'a. On także stosował metody ilościowe, posługując się w doświadczeniach pomiarami ciężaru i objętości. Próbował destylować złoto, by ustalić jego skład, i stwierdził, że próbka tego metalu ogrzewana nawet przez kilka miesięcy nie traci na wadze. Nie odparowała z niej zatem ani rtęć, ani siarka, ani żaden inny składnik. Metale pospolite natomiast, takie jak żelazo, ołów, cyna, podczas ogrzewania nawet powiększały swój ciężar.

Sławne dzieło Boyle'a, zatytułowane *The Sceptical Chymist*, ukazało się po raz pierwszy w Oksfordzie w 1661 roku. Następne wydania w języku angielskim oraz w przekładach na łacinę i niemiecki były wielokrotnie wznawiane. Sceptycyzm autora wobec pojmowania substancjalnej budowy wszechświata przez proste kombinacje abstrakcyjnych pierwiastków perypatetyckich i spagiryznych, symbolizujących postrzegane zmysłowo właściwości fizyczne, uderzał w same podstawy alchemicznej filozofii. Krytyczny umysł Boyle'a odrzucał te uogólnione pierwiastki jako nieprzydatne w procesie naukowego poznania otaczającej przyrody. Rozważania i liczne doświadczenia wykonywane z precyzyjną dokładnością w laboratorium doprowadziły go do wniosku, że za elementarne składniki wszechświata należy uznać konkretne substancje otrzymywane jako ostateczny produkt rozkładu. Nazywał więc pierwiastkami ciała otrzymywane u kresu

Robert Boyle

(1627–1691)

Jego ojciec otrzymał od króla wielkie dobra ziemskie w Irlandii oraz tytuł lorda Cork. Robert był najmłodszy z czternaściorga dzieci. Miał prywatnych nauczycieli, którzy kształcili go w domu. Później udał się na studia do Paryża, Lyonu i Genewy. Dalsze nauki odbywał we Włoszech, w Wenecji, Florencji i Rzymie. Studiował matematykę, historię Rzymu, retorykę i filozofię. Uczył się łaciny, greki, hebrajskiego, aramejskiego i syryjskiego. Dobrze opanował język francuski. We Florencji był właśnie wtedy, gdy zmarł Galileusz, którego dziełami Robert Boyle natychmiast się zainteresował. Tymczasem materialne losy rodziny potoczyły się źle. Zamieszki w Irlandii spowodowały konfiskatę majątku. Do Anglii młody Boyle wracał za pieniądze pożyczzone od swojego nauczyciela. Po śmierci ojca Robert odziedziczył posiadłość pod Londynem i tam zamieszkał. Czuł się osamotniony, toteż w 1654 roku przeniósł się do Oxfordu, gdzie założył laboratorium, zatrudnił asystentów i rozpoczął prace badawcze. Pod koniec życia zamieszkał u swojej siostry w Londynie.



analizy. Ta nowa definicja pierwiastków uczyniła Boyle'a prekursorem późniejszej, oświeceniowej opozycji wobec alchemii.

NOWA TEORIA

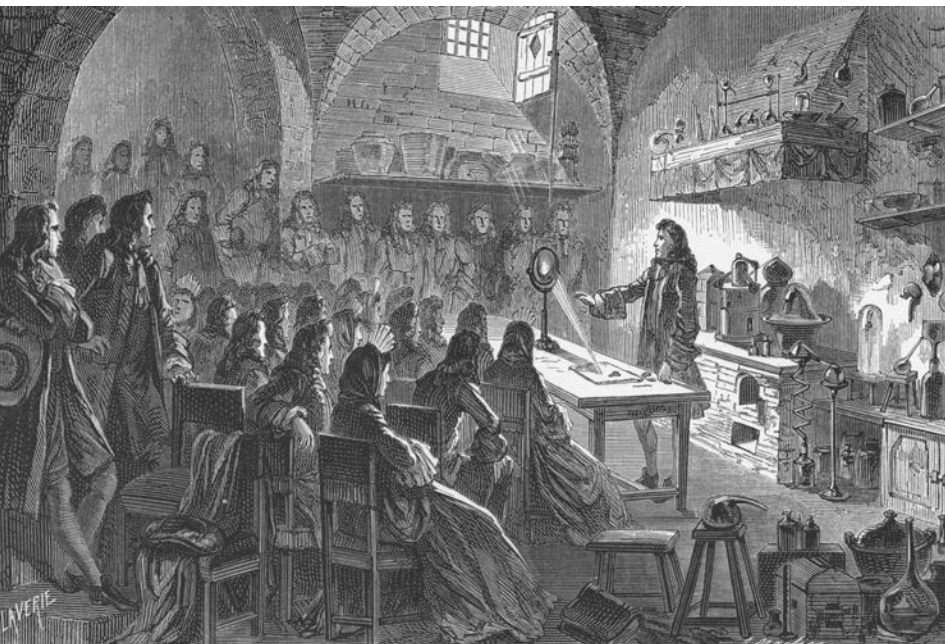
Uczniem i asystentem Roberta Boyle'a był przez pewien czas Johann Joachim Becher, który głosił, że wszystkie materiały palne zawierają *terra pinguis* (tłustą ziemię), specjalną substancję ogniową ulatniającą się podczas ogrzewania. Jako przykład podawał metale, które w wysokiej temperaturze tracą tłustą ziemię i przekształcają się w wapno. Pomysł ten później podchwycił Georg Ernst Stahl i rozwinął w teorię. Nazwę *terra pinguis* zamienił na flogiston; stąd jego poglądy o spalaniu otrzymały miano teorii flogistonowej. Teoria ta nie była oparta na doświadczeniach ilościowych, lecz na prostych obserwacjach. Chociaż z pozoru zrywała z alchemią, miała wiele cech wspólnych z alchemicznym rozumieniem świata.

Teoria flogistonowa przez ponad 100 lat wpływała na sposób wyjaśniania rozmaitych zjawisk chemicznych. Wydzielaniem się lub pobieraniem flogistonu tłumaczono nie tylko spalanie, ale również rdzewienie metali, oddychanie, gnicie, fermentację i wiele innych procesów zachodzących w przyrodzie. Bogate w flogiston ciała, takie jak drewno lub papier, spalały się gwałtownie, czego widocznym dowodem był płomień. Ciała uboższe w ten składnik, np. metale, spalały się bardzo wolno, bez płomienia i pozostawiały o wiele więcej popiołu, nazywanego wapnem. Takim naturalnym wapnem, czyli zdeflogistonowanym metalem, były złoża rudy. Proces wytapiania metalu z rudy polegał więc na przywróceniu odpowiedniej ilości flogistonu. Dostarczycielem flogistonu był w tym procesie węgiel, spalany w piecu hutniczym.

Pewien kłopot stanowiły ciała, które spalały się bez pozostawiania popiołu. Całkowicie, bez żadnych pozostałości, spalały się przykładowo alkohol i eter. Czy zatem zbudowane były z czystego flogistonu? Jeśli tak, to dlaczego różniły się właściwościami?

Ale prawdziwym mankamentem tej w gruncie rzeczy logicznej i obejmującej dość szeroki zakres teorii były trudne do wyjaśnienia przypadki niezgodności z doświadczeniami przeprowadzanymi ilościowo. Ciężar próbki metalu zwiększał się bowiem w miarę, jak ulatniał się flogiston a pozostawał popiół. Ile zatem waży flogiston? Jedni obrońcy teorii zakładali, że jest to składnik nieważki, który w ciałach tworzy nic nie ważące pęcherze, dające efekt zmniejszenia ciężaru. Ponieważ jednak to tłumaczenie w dalszym ciągu pozostawało niezgodne z doświadczeniami, inni obrońcy teorii twierdzili, że flogiston musi mieć ciężar ujemny.

Teoria flogistonowa została ostatecznie obalona w oświeceniu. Miało to związek z nowym sposobem pojmowania nauki. Naukę zaczęto definiować jako usystematyzowaną i wyprowadzoną z doświadczenia wiedzę, opartą na sprawdzalnych faktach.



Nicolas Lémery podczas prezentacji eksperymentu, Paryż 1675

Kształtowanie się i rozwój nowożytnej chemii naukowej

Za najważniejszy obszar poznania filozofia oświecenia uznała przyrodę. Prawa rządzące przyrodą traktowane były jako uniwersalne, odnoszące się zarówno do nauk społecznych, ekonomicznych i filozofii moralnej, jak też do nauk przyrodniczych, medycznych oraz wszelkich innych. W tym filozoficznym uniwersalizmie praw przyrody kryło się dziedzictwo wieków minionych, zwłaszcza elementy alchemicznej jedności świata – wciąż trwałej i atrakcyjnej.

Przyroda, jako obszar poznania, i analiza, jako metoda, stwarzały sprzyjające warunki wyodrębnienia się nowej specjalności, która wraz z przedrostkami al- oraz jatro- odrzuciła mistyczny ogląd świata i pod nazwą „chemia” zaczęła swój naukowy rozwój, zajmując się rozdzieleniem i poznawaniem złączonych wcześniej substancji. Na tym etapie najważniejszą metodą poznawczą chemii był rozkład substancji na składniki prostsze, a następnie rekonstrukcja substancji wyjściowej ze składników uzyskanych w wyniku analizy.

Problematyka substancjalnego składu ciał oraz możliwości ich realnego przekształcania stały się, także z powodów utylitarnych, bardzo aktualne. Stąd też do chemicznych metod badawczych, a zwłaszcza do analizy, odwoływały się liczne specjalności nauk przyrodniczych. Chemicznej wiedzy potrzebowała mineralogia poszukująca wartościowych kopalin. Astronomię interesował skład spadających z kosmosu meteorytów, a nauki rolnicze oczekiwały, że chemia przyczyni się do

zwiększenia wydajności upraw i hodowli. Silnie z chemią i jej metodami badawczymi powiązany był także rozwój nauk biologicznych oraz medycyny i farmacji, poszukującej skutecznych leków we wskazanych przed laty przez Paracelsusa królestwach przyrody: zwierzęcym, roślinnym i mineralnym.

RELACJE MIĘDZY NOWĄ CHEMIĄ A STARĄ ALCHEMIĄ

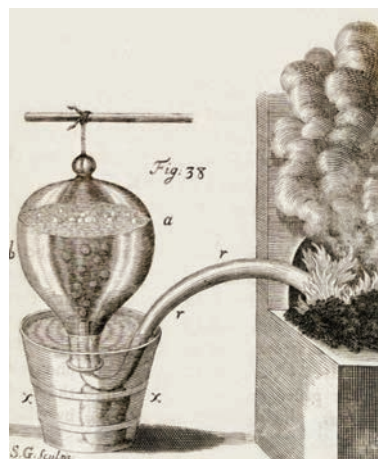
Chemia konsekwentnie i zdecydowanie kreowała swój wizerunek jako opozycja wobec alchemii. Przede wszystkim odrzuciła abstrakcyjne pierwiastki alchemiczne, symbolizujące przeciwstawne jakości. Natomiast, podobnie jak wcześniej Robert Boyle, pierwiastkami nazwano substancje uzyskiwane u kresu analizy. Dokładniej stanowisko to sformułował Antoine Laurent Lavoisier, nazywając pierwiastkami wszystkie takie substancje, których nie udało się w żaden sposób rozłożyć na składniki prostsze. Lavoisier nie przesądzał przy tym o liczbie pierwiastków. Nie był także pewien, czy ciała uznawane w danej chwili za elementarne nie zostaną w przyszłości rozłożone na czynniki prostsze, czyli pierwiastki właściwe.

Drugą fundamentalną kwestią, w której chemia zajęła radykalnie opozycyjne stanowisko do alchemii, było przyjęcie aksjomatu o niezmienności pierwiastków. W konsekwencji chemia zaprzeczyła możliwości transmutacji, czyli przekształcania się jednych ciał prostych w inne, przykładowo ołowiu w złoto. Nie podzielała bowiem holistycznej wizji jednolite i harmonijnie zbudowanego wszechświata.

Pięć alchemicznych pierwiastków roślinnych Paracelsusa zostało przez chemię zdyskredytowanych, podobnie jak arystotelesowskie żywioły i spagiryzna triada. Wiedza o substancjalnym składzie organizmów żywych zaczęła również podlegać oświeceniowym standardom naukowości, stając się obszarem badawczym chemii.

Przyjmuje się, iż pierwszym przyrodnikiem, który dokonał podziału substancji na dwie grupy, kierując się ich pochodzeniem ze świata przyrody ożywionej i nieożywionej, był Nicolas Lémery. Za jego sprawą nastąpiło rozdzielenie się chemii organicznej i nieorganicznej jako dwóch kierunków, różniących się przede wszystkim metodami badawczymi. Od tej chwili zaczęło się zmieniać podejście do zagadnienia poznawalności struktury i przemian materii ożywionej. W historii przyrodoznawstwa było to wydarzenie dużej wagi, gdyż zainicjowało rozwój chemii organicznej. Znaczną rolę odegrał w tym procesie podręcznik chemii Lémeryego, przeznaczony dla lekarzy i zawierający wiele informacji na temat przemian zachodzących w żywych organizmach. Była to pierwsza w literaturze europejskiej pozycja dotycząca biochemii oraz zawierająca opisy ilościowych badań organicznych.

Żywe organizmy roślinne stały się później przedmiotem prac badawczych Stephena Halesa, którego główną zasługą było wynalezienie i wprowadzenie do chemii metody pozwalającej na ilościowe zbieranie substancji gazowych. Hales



Aparatura Stephena Halesa służąca do wyodrębnienia gazu z ogrzewanych materiałów

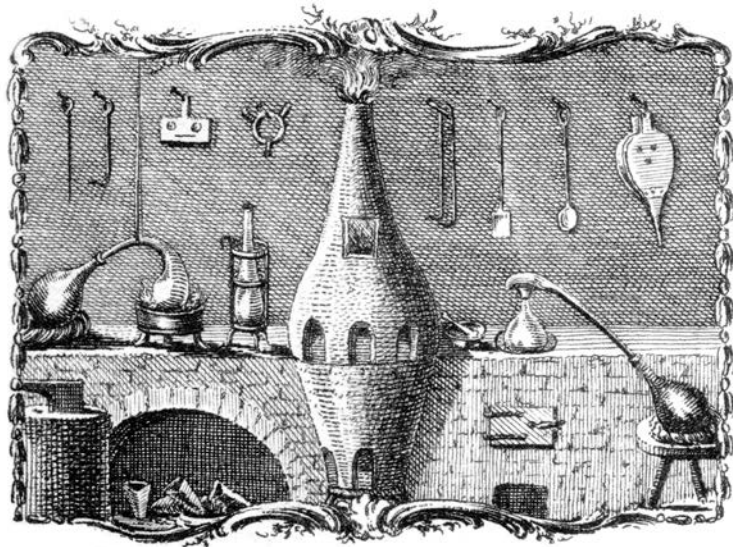
zainteresował się zagadnieniem przyswajania przez rośliny powietrza atmosferycznego. Problem ten pragnął rozwiązać, oznaczając ilość powietrza zawartego w materiałach roślinnych. Posłużył się w tym celu lufą muszkietu połączoną rurkami z odwróconym do góry dnem szklanym słojem zanurzonym w wodzie. W lufie umieszczał badany materiał (drewno, groch, nasiona gorczycy, tytoń itp.) i ogrzewał tak długo, dopóki zachodziło zjawisko wydzielania się gazów, które gromadziły się w słoju, wypierając odpowiednią objętość wody. Metoda Halesa okazała się doniosła w skutkach, ponieważ zapoczątkowała doświadczenia przeprowadzane wobec ciał gazowych, co doprowadziło do szybkiego rozwoju chemii i odkrycia podstawowych praw nią rządzących.

Sposób zbierania gazów do słoju zanurzonego w wodzie szybko się przyjął i był przez następnych badaczy udoskonalany. Wodę zastąpiła z czasem wanienska wypełniona rtęcią, a słoiki – cylindry z podziałkami. Tak powstały pierwsze eudiometry, używane przez wiele dziesiątków lat w analizie gazów.

Zasada konstrukcji aparatury Halesa była podobna do tej, jaką montowano przy destylacji – dobrze znanej już w czasach arabskiego średniowiecza. Destylacja była najważniejszą i najszerzej stosowaną metodą badania substancji pochodzenia organicznego. Wykonując wielokrotną destylację octu winnego, francuski aptekarz Claude Joseph Geoffroy otrzymał stężony kwas octowy. Od tego momentu destylacja stała się także sposobem podnoszenia stężeń i zagęszczania roztworów.

Dalszym krokiem na drodze rozwoju metod chemii organicznej była umiejętność wykorzystania niektórych barwników roślinnych do określenia kwasowego lub zasadowego odczynu roztworów. Sądzi się, że po raz pierwszy w tym

Laboratorium chemiczne Scheelego





Carl Wilhelm Scheele

(1742–1786)

Szwedzki farmaceuta i chemik. Pochodził ze zubożałej rodziny kupieckiej. Początkowo uczęszczał do prywatnej szkoły, a następnie, w wieku 14 lat, został oddany na naukę do apteki w Göteborgu. Przez kilka lat pracował jako pomocnik w różnych aptekach, gdzie opanował technikę laboratoryjną i przeprowadzał pierwsze prace eksperymentalne. Podjął następnie współpracę z profesorem chemii w Uppsali, Thorbjönem Olofem Bergmanem, dla którego wykonywał odczynniki i rozmaite preparaty. W 1776 roku nabył aptekę w Köping, w której pracował naukowo. Dodatkowo urządził laboratorium badawcze w stojącej nieopodal nieogrzewanej szopie. Okazało się to katastrofalne w skutkach – było jedną z przyczyn utraty zdrowia i przedwczesnej śmierci chemika.

celu posłużył się barwnikami roślinnymi nadworny aptekarz berliński – Casper Neumann. Podobnie jak inni badacze składu chemicznego roślin, Neumann wykonał wiele destylacji liści, łodyg i korzeni, uzyskując rozmaite mieszaniny substancji organicznych. Badanie właściwości chemicznych tych mieszanin dało okazję do obserwacji zmiany barwy znanych wcześniej, lecz nie stosowanych w tym charakterze, wskaźników kwasowo-zasadowych towarzyszących procesowi zobojętniania roztworów.

Następnym osiągnięciem w rozwoju metodyki analizy organicznej było zastosowanie ekstrakcji w celu rozdzielania ciekłych mieszanin, oraz wykorzystanie mikroskopu do identyfikacji substancji krystalicznych na podstawie kształtu kryształów. Wprowadzenie obu tych metod do praktyki laboratoryjnej przypisuje się Andreasowi Sigismundowi Marggrafowi – profesorowi chemii w Berlinie. Marggraf zastosował i opisał ekstrakcję w procesie technologicznym produkcji cukru z buraków cukrowych. Najważniejsze jego dzieło – *Opuscules chymiques* – wzbogaciło chemię analityczną o nową metodę identyfikacji żelaza za pomocą reakcji tworzenia błękitu pruskiego. Pomysłem Marggrafa było także rozróżnienie soli sodu od soli potasu na podstawie odmiennej barwy płomienia towarzyszącego spalaniu tych ciał.

Badanie pomiaru gęstości cieczy znacznie usprawnił areometr – prosty przyrząd wynaleziony przez francuskiego aptekarza Antoine'a Baumégo i opisany w książce *Éléments de pharmacie*.

Jednakże największą rolę w rozwoju chemicznych badań materiałów pochodzenia organicznego odegrał szwedzki farmaceuta i chemik Carl Wilhelm Scheele. Dokonał on wielu ważnych odkryć i opracował oryginalne metody analizy chemicznej. Wyizolował kwas benzoesowy z żywicy benzoesowej, otrzymał

Antoine Laurent Lavoisier

(1743–1794)

Był synem adwokata. Urodził się w Paryżu. Początkowo kształcił się w Collège Mazarin, następnie zgodnie z tradycją rodzinną studiował prawo. Podjął studia przyrodnicze, interesując się anatomią, botaniką, astronomią, meteorologią, mineralogią i chemią. W 1765 roku przedstawił Akademii Francuskiej pracę na temat właściwości gipsu, a w trzy lata później został tej Akademii członkiem. Gdy miał 28 lat, poślubił czternastoletnią Marię Pierette Paulze. Żona towarzyszyła mu w pracy i była ilustratorką wszystkich jego publikacji. W 1771 roku objął stanowisko nadzorca fabryk prochu. W swoim domowym laboratorium przeprowadzał większość prac chemicznych. Laboratorium to było świetnie wyposażone i odwiedzane przez chemików z całego świata. W 1790 roku opracował system przewidywania pogody i zaproponował wprowadzenie codziennych prognoz. Oskarżony o wymuszanie podatków, kiedy był generalnym dzierżawcą podatków, 8 maja 1794 roku wyrokiem sądu rewolucyjnego został stracony na gilotynie.



kwasy szczawiowy, utleniając cukry, wyodrębnił kwas mlekowy, wykrył występowanie szczawianu wapnia w rabarbarze, kwasu cytrynowego w cytrynach, kwasu jabłkowego w jabłkach i kwasu galasowego w galasówkach dębowych. Badania te subsydiowała Królewska Szwedzka Akademia Nauk. Carl Wilhelm Scheele był pierwszym w dziejach badaczem, który przeprowadził systematyczne analizy surowców roślinnych i z tego powodu został nazwany ojcem chemii organicznej.

W tym samym czasie, kiedy Scheele dokonywał odkryć nowych substancji organicznych, które izolował, posługując się przede wszystkim metodami fizycznego rozdzielania (takimi jak destylacja, ekstrakcja i krystalizacja), wybitny przyrodnik i chemik francuski, Antoine Laurent Lavoisier – autor definicji pierwiastka chemicznego, prawa zachowania masy oraz teorii spalania – rozważał problem pierwiastkowego składu substancji izolowanych z materiałów organicznych, podejmując badania eksperymentalne zmierzające do rozwiązania tej zagadki.

Lavoisier najpierw spalał w zamkniętym naczyniu oleje roślinne; spostrzegł, że produktami spalania są gazy oraz węgiel. Gazowe produkty spalania odprowadzał chłodnicą do cylindra wypełnionego chlorkiem wapnia. Aparatura, którą zastosował, była skomplikowana, a uzyskane wyniki ilościowe – niezbyt dokładne. Zmienił więc aparaturę, zbierając produkty gazowe metodą Halesa, do naczynia zanurzonego w waniencie rtęciowej. Analizując produkty spalania rozmaitych materiałów organicznych (np. alkohole, oleje, woski, cukier itp.), stwierdził, że wszystkie te materiały składają się z kilku zaledwie pierwiastków, a mianowicie: węgla,

wodoru i tlenu, niekiedy także azotu. W niektórych substancjach organicznych, zwłaszcza pochodzenia zwierzęcego, znalazł ponadto fosfor, siarkę, wapń i żelazo.

Rezultatem dokonywanego przez rzeszę badaczy doskonalenia metod destylacji, a także służącej do tego aparatury, był rozkład materiałów roślinnych na różnorakie frakcje, które starano się dalej rozdzielać metodami fizycznymi, takimi jak przesączanie, ekstrakcja, krystalizacja z różnych, kolejno dobieranych rozpuszczalników itp. Uzyskiwane tą drogą substancje były w pewnym sensie kresem analizy, ponieważ każda próba dalszego rozkładu prowadziła do nieodwracalnego ich zniszczenia. Substancje te zostały więc uznane za pierwiastki roślinne.

Liczba pierwiastków roślinnych szybko wzrastała. Pod koniec XVIII wieku znano ich już kilkadziesiąt. Należały do nich garbniki, olejki, kilka kamfor i żywic, kleje, gumy, gluten, skrobia, błonnik oraz wiele kwasów organicznych wyodrębnionych z soków.

Coraz bardziej powiększająca się mnogość substancji zgłaszanych jako kres analizy stanowiła pierwszy kłopot chemii organicznej. Okazało się bowiem, że przykładowo w niektórych garbnikach obserwowano obecność zróżnicowanego zabarwienia, kleje miawały słodki smak, w sokach oprócz kwasów występowała niekiedy domieszka nieznanego elementu gorzkiego lub narkotycznego. Chemiczna definicja pierwiastków zastosowana do substancji otrzymanych w rezultacie analizy materiałów roślinnych nie całkiem więc przystawała do empirycznie obserwowanej rzeczywistości.

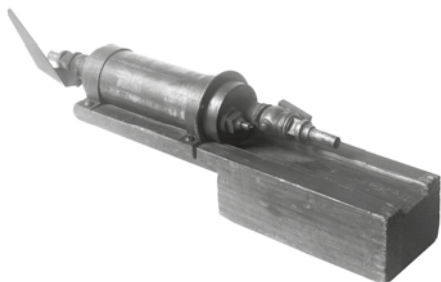
Te niedające się oddzielić domieszki stanowiły drugi kłopot naukowego poznania składu roślin. Były to substancje, których obecność, ze względu na łatwo dostrzegalne cechy, nie budziła wątpliwości, a których nie udawało się wyodrębnić i wskazać u kresu analizy. Do grupy tych trudnych do zidentyfikowania ciał, traktowanych jako elementarne, zaliczano pierwiastek narkotyczny, pierwiastek odurzający, a także „klejki”: gorzki, trujący, farbujący itp. Łatwo zauważyć, że wszystkie te twory były nośnikami jakości, podobnie jak krytykowane i odrzucone przez oświeceniową naukę pierwiastki alchemiczne.

Kolejny kłopot wynikał wprost z pojmowania naukowości wiedzy, która zawierała wymóg empirycznej sprawdzalności rezultatów badań. W przypadku chemii najlepszą weryfikacją wyników analizy było odtworzenie – przez syntezę – próbki wyjściowej. Zawarto to nawet w niektórych definicjach chemii. Dla chemii organicznej tego rodzaju weryfikacja była nieosiągalna.

Jeszcze jeden kłopot, jakby tego wszystkiego było mało, wiązał się z zagadką zdumiewającego ubóstwa pierwiastków chemicznych wchodzących w skład całej skomplikowanej przyrody ożywionej. W organizmach zwierzęcych znajdowano bowiem te same pierwiastki chemiczne co w roślinach. Czyżby alchemicy mieli rację? Czy rzeczywiście prawdziwa może być teza o jednorodności tworzywa wszechświata?

Na przełomie XVIII i XIX wieku bilans wiedzy o substancjalnym składzie przyrody ożywionej był już pokaźny. W laboratoriach zbadano wiele tysięcy rozmaitych materiałów pochodzenia organicznego i za pomocą destylacji oraz różnych innych metod fizycznego rozdzielania wyodrębniono kilkadziesiąt substancji uznanych za elementarne. W świetle nagromadzonej wiedzy sądzono, że nauka odpowiedziała już na wszystkie pytania dotyczące chemii roślin i zwierząt.

Ten poznawczy błogostan okazał się jednak krótkotrwały. Najpierw legły w gruzach pierwiastki roślinne. Jako pierwsze do ich dyskwalifikacji przyczyniły się doniesienia o alkaloidach, wyodrębnianych coraz liczniej z roślin trujących. Wyodrębnianie alkaloidów stało się możliwe dzięki wprowadzeniu do procesu analizy, niezależnie od fizycznego rozdzielania, prostych metod chemicznych prowadzących do uzyskania trudno rozpuszczalnych osadów. Ten sposób postępowania stał się następnie podstawą rozwoju nowej specjalności, która uzyskała miano chemii analitycznej.



Eudiometr Cavendisha

BADANIA SUBSTANCJI GAZOWYCH I PIERWSZE PRAWA CHEMICZNE

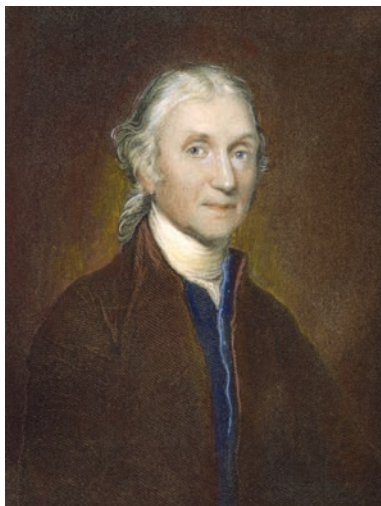
Podwaliny do identyfikacji, czyli rozróżniania jednych substancji gazowych od drugich, dały badania Henry'ego Cavendisha. Cavendish stosował metodę Halesa zbierania gazów, z tym że wodę zastąpił rtęcią. Badał ilościowo rozpuszczalność dwutlenku węgla w wodzie oraz oznaczał jego zawartość w mieszaninach z innymi gazami, stosując wodorotlenek potasu. Odkrył, że woda nie jest ciałem

Henry Cavendish

(1731–1810)

Był zamożnym angielskim arystokratą. Urodził się w Nicei, na południu Francji. Studiował na Uniwersytecie w Cambridge. Był człowiekiem ekscentrycznym, stronił od towarzystwa, nie interesował się religią, pieniędzmi ani wszelkimi sprawami przyziemnymi. Pracownikom Banku Angielskiego, gdzie trzymał swój kapitał, zagroził, że jeżeli będą chcieli się z nim porozumiewać, wycofa wszystkie fundusze. Nosił stare, wytarte ubrania, gdyż nie chciał tracić czasu na wizyty krawca. Swojej służbie nakazał, aby trzymała się od niego z daleka. Nigdy się nie ożenił. W swoim domu w Londynie urządził laboratorium i bibliotekę. Zbiory biblioteczne wkrótce tak się rozrosły, że konieczne stało się wybudowanie dla nich oddzielnego gmachu. Drugie laboratorium urządził w wiejskiej rezydencji, gdzie wyjeżdżał na lato. Interesował się chemią i innymi naukami przyrodniczymi. Jego ulubionym zajęciem było eksperymentowanie.





Joseph Priestley

(1733–1804)

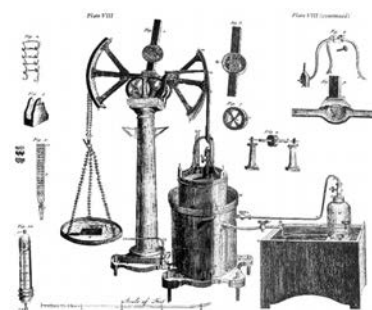
Urodził się w pobliżu Leeds jako syn wiejskiego tkacza. Po studiach filozoficznych i teologicznych w Akademii w Deventry został kaznodzieją i nauczycielem w Warrington. Był kalwinem i przeciwnikiem Kościoła anglikańskiego. W 1767 roku powrócił w rodzinne strony i wygłaszał kazania w miejscowym kościele. Przypadkowo zainteresował się gazem wytwarzającym się w browarze podczas fermentacji (dwutlenek węgla) i stwierdził, że gazem tym można nasycić wodę, w rezultacie czego powstaje smaczny napój. Tym sposobem stał się odkrywcą wody sodowej, za co otrzymał medal Royal Society w Londynie. W 1794 roku Priestley przeniósł się do Nowego Jorku. Ostatnie lata życia spędził w Pensylwanii, gdzie wybudował dom i laboratorium chemiczne. Zmarł w laboratorium, prawdopodobnie wskutek zatrucia, podczas prac ze związkami rtęci.

prostem, lecz związkiem chemicznym tlenu i wodoru. Poprawność swego wniosku sprawdził, wykonując reakcję odwrotną, czyli syntezę wody z tych dwóch gazowych substratów. W 1775 roku zbadał i opisał właściwości tlenu oraz ustalił jego zawartość w powietrzu.

Badaniami gazów zajmował się również Joseph Priestley. Otrzymał dwutlenek siarki, tlenek węgla, chlorowódz, amoniak i podtlenek azotu. Wszystkie te gazy były nieznanie poprzednikom. W 1774 roku zastosował do ogrzewania czerwonego tlenku rtęci dużą soczewkę skupiającą. W wyniku tego doświadczenia otrzymał gaz, którego właściwości były identyczne z właściwościami jednego ze składników powietrza. Był to tlen. Priestley nazwał ten gaz powietrzem deflogistonowym. Później Antoine Laurent Lavoisier zaproponował inną nazwę – *oxygenium*, tworząc ją od greckich słów: *oksys* ('kwaśny') i *genos* ('ród'). Nazwa ta przetrwała do czasów obecnych. Jej odpowiednikiem w języku polskim był termin „kwasoród”, wprowadzony do podręczników w 1800 roku przez Jędrzeja Śniadeckiego i funkcjonujący przez kilkadziesiąt lat.

Uzasadnieniem dla przyjęcia nazwy *oxygenium* było dokonane przez Lavoisiera spostrzeżenie, że połączenia tego gazu z różnymi substancjami, takimi jak węgiel, siarka czy fosfor, mają charakter kwaśny. Lavoisier był także twórcą metody ilościowego oznaczania tlenu w mieszaninie gazów za pomocą reakcji spalania fosforu.

Jako odkrywca tlenu znany jest przede wszystkim szwedzki aptekarz, Carl Wilhelm Scheele. Wyodrębnił i zbadał tlen w 1771 roku, lecz wyniki badań opublikował dopiero sześć lat później. Odkryty gaz był tym składnikiem powietrza, który wzmagał spalanie i ułatwiał oddychanie, dlatego też Scheele nazwał go



Gazometr Lavoisiera

Eksperyment Lavoisiera

Analiza powietrza atmosfery Antoine L. Lavoisiera

„Wziąłem retortę objętości około 36 sześciennych cali [710,5 cm³], której szyjka była bardzo długa i miała wewnętrzną średnicę 6 do 7 linii [1,3–1,5 cm]. Wygiąłem ją, jak to przedstawia fig. 4, w taki sposób, by można ją było umieścić na piecu MMNN, podczas gdy zakończenie E jej szyjki było wprowadzone pod kloosz FG umieszczony w kąpeli rtęciowej RRSS. Wprowadziłem do tej retorty 4 uncje [122,36 g] bardzo czystej rtęci. [...] Gdy wszystko zostało tak przygotowane rozpałem ogień pod piecem MMNN i podtrzymywałem go stale przez 12 dni, tak że rtęć została podgrzana prawie do stopnia koniecznego, by zaczęła wrzeć”. Na drugi dzień Lavoisier zaobserwował, że na powierzchni rtęci utworzyły się małe czerwone grudki. Liczba tych grudek powiększała się stale jeszcze przez następne 4 dni. Dalsze ogrzewanie nie przynosiło już żadnych zmian. „Po 12 dniach [...] zgasilem ogień i pozwoliłem ostygnąć naczyniom. Objętość powietrza zawartego w retorcie i w jej szyi oraz pod pustą częścią kloosza [...] wynosiła przed doświadczeniem około 50 cali sześciennych [984 cm³]. Gdy doświadczenie zostało zakończone [...], objętość wynosiła nie więcej niż 42 do 43 cali; a zatem nastąpiło zmniejszenie objętości o około 1/6. [...]

Powietrze, które pozostało po tej operacji i które zostało zredukowane do 5/6 swej objętości wskutek skalcynowania rtęci, nie nadawało się więcej do oddychania ani do spalania, ponieważ zwierzęta, które tam wprowadzono ginęły po kilku chwilach, a światła gasły momentalnie, jakby były zanurzone do wody.

Ponadto wziąłem te 45 granów [2,385 g] czerwonej substancji, która powstała w trakcie operacji, wprowadziłem je do bardzo małej szklanej retorty z dopasowanym do niej urządzeniem pozwalającym zbierać produkty ciepłe i o postaci powietrza, które mogłyby się wydzielić; po rozpaleniu ognia w piecu zaobserwowałem, że w miarę jak ogrzewała się czerwona substancja, zwiększała się intensywność jej barwy. Gdy w końcu retorta była bliska rozżarzeniu, czerwona substancja zaczęła stopniowo tracić swą objętość i po kilku minutach całkowicie znikła; w tym samym czasie w małym odbieralniku skondensowało się 41,5 grana [2,1995 g] ciepłej rtęci, a pod kloosz przeszło 7 do 8 cali sześciennych [około 150 cm³] płynu elastycznego [gazu], znacznie bardziej niż powietrze atmosferyczne zdolnego do podtrzymania palenia i oddychania zwierząt”.



[Fragment z *Traité élémentaire de chimie par Antoine Lavoisier*, Paryż 1789, w przekładzie Romana Mierzeckiego, „Analecta. Studia i Materiały z Dziejów Nauki” 2001, z. 1, s. 36–39]

Prawo zachowania masy Antoine'a Laurenta Lavoisiera

„Można przyjąć jako niezachwiany aksjomat, że we wszystkich procesach wywołanych sztucznie lub naturalnych nic nie powstaje; ilość materii przed eksperymentem i po nim jest jednakowa; jakość i ilość pierwiastków pozostaje dokładnie taka sama; nie zachodzi nic oprócz zmian w sposobie połączenia pierwiastków.”

[F. Hoefler, *Histoire de la Chimie*, Paryż 1866]

powietrzem palnym. Przeprowadzając badania chemiczne minerałów, wyizolował również chlor, arsenowodór, siarkowodór, cyjanowodór oraz sole manganu.

Odkrycie, że spalanie zachodzi w atmosferze tlenu i ustaje, gdy tlenu zabraknie, skłaniało do wniosku, że spalanie jest niczym innym, jak chemiczną reakcją łączenia się tlenu z różnymi substancjami. Taki wniosek sformułował Lavoisier. Była to nowa teoria spalania, która niebawem zastąpiła teorię flogistonową wraz ze wszystkimi jej niedostatkami.

Proces spalania, podobnie jak inne zjawiska chemiczne, badał Lavoisier metodami ilościowymi, posługując się bardzo czułą i dokładną wagą. Ważył wszystkie substancje przed i po reakcji. Doświadczenia przeprowadzał w zamkniętej aparaturze, którą najczęściej sam projektował. Dysponując precyzyjnie gromadzonymi danymi, doszedł do przekonania, że ilość materii przed eksperymentem i po eksperymencie jest taka sama. Twierdzenie to znane jest w chemii jako **prawo zachowania masy**. W uwspółcześnionej i najprostszej formie brzmi ono następująco: „masa produktów reakcji chemicznej jest dokładnie równa masie substancji reagujących (substratów)”.

Substancje gazowe stanowiły w chemii nową jakość. Wcześniej nie zdawano sobie sprawy z ich istnienia, a tym bardziej nie domyślano się, iż wchodzi w reakcje chemiczne i są składnikami wielu ciał występujących w przyrodzie. Analiza substancji gazowych wskazywała, że niektóre z nich nie podlegają rozkładowi, należało więc uznać je za pierwiastki.

Na przełomie XVIII i XIX wieku znano około 30 pierwiastków chemicznych. Zaliczano do nich światło i ciepło, tlen, azot, wodór, węgiel, fosfor, siarkę oraz 22 metale. Liczne doświadczenia wykazywały bliskie pokrewieństwo między światłem i ciepłem, toteż pojawiły się przypuszczenia, że mogą to być dwie odmiany tego samego pierwiastka.

Pierwiastek ciepło wyobrażano sobie jako najbardziej rozrzedzone, sprężyste i najlżejsze z ciał, którego ciężaru właściwego nie udało się jeszcze wyznaczyć. Przy tym był to pierwiastek najbardziej rozpowszechniony. Przenikał do wnętrza

Prawo stałości składu Joseph Louisa Prousta

„Stosunki prawdziwych związków są niezmiennie, podobnie jak stosunki ich składników.”

[Ira D. Garard, *O chemii i chemikach*, Warszawa 1973]

wszystkich substancji i był powodem różnych stanów skupienia: najmniej ciepłoka zawierały ciała stałe, najwięcej – gazy. Tak więc wszystkie cieczce i gazy mogły być traktowane jako roztwory ciał stałych w ciepliku.

Cieplik, podobnie jak inne pierwiastki, uczestniczył w reakcjach chemicznych, tworząc związki. W jaki sposób jednak rozróżnić między sobą ciepłikowe związki i roztwory? W przypadku innych niż cieplik pierwiastków niezawodnym kryterium, według którego odróżniano związki chemiczne od roztworów i mieszanin, były podstawowe prawa stechiometrii, do odkrycia których przyczyniły się prace Joseph Louisa Prousta, Louisa Josepha Gay-Lussaca i Johna Daltona. Zastosowanie tych praw wobec ciepłika nie wchodziło jednak w rachubę, ponieważ nie było możliwe ani wagowe, ani objętościowe określenie zawartości tego pierwiastka w badanej próbce.

Joseph Louis Proust odkrył, że pierwiastki, tworząc związki chemiczne, nie łączą się ze sobą w dowolnych ilościach, lecz tylko w ściśle określonych, stałych stosunkach wagowych. Dlatego też wszystkie próbki tego samego związku chemicznego mają identyczny skład, bez względu na sposób ich powstawania. Swoje odkrycie Proust ogłosił w 1799 roku. Nosi ono nazwę **prawa stałości składu** i jest formułowane następująco: „wszystkie próbki tej samej substancji zawierają te same pierwiastki w tym samym stosunku wagowym”.

Podobne w treści prawo, lecz odnoszące się do substancji w stanie gazu, wypowiedział francuski chemik, Louis Joseph Gay-Lussac. Było to **prawo stosunków objętościowych**, które głosiło, że „objętości gazów uczestniczących w reakcji chemicznej mają się do siebie jak niewielkie liczby całkowite”. Wykazał, że w reakcji syntezy wody objętości wodoru i tlenu pozostają do siebie w stosunku 2 : 1. W tym samym czasie Amadeo **Avogadro** wysunął **hipotezę**, że jednakowym objętościom gazów odpowiadają jednakowe ilości zawartych w nich cząsteczek. Zarówno prawo stosunków objętościowych, jak i prawo Avogadra nie od razu spotkały się z akceptacją, odegrały natomiast pół wieku później wielką rolę jako podstawy jednej z metod wyznaczania mas atomowych pierwiastków.

Wszystkie trzy wymienione prawa nazywane są w chemii prawami stechiometrii.

NOWE INTERPRETACJE ZJAWISK CHEMICZNYCH

Tworzenie się związków chemicznych tłumaczono u schyłku XVIII wieku jako rezultat przyciągania się niepodzielnych cząstek, czyli atomów, dwóch lub kilku różnych substancji prostych. Poglądy atomistyczne starożytnych filozofów, zapomniane przez ponad tysiąc lat, pojawiły się na nowo w filozofii przyrody w wieku XVII, przede wszystkim dzięki pracom Kartezjusza i Roberta Boyle'a, a nieco później także Isaaca Newtona. Kartezjusz szukał wyjaśnienia zjawisk chemicznych w matematycznym opisie kształtu i ruchu drobnych cząstek materialnych, którym przypisywał cechę nieprzenikliwości, natomiast nie wykluczał możliwości ich podziału. Kartezjańska koncepcja zrodziła różne, często fantastyczne hipotezy przebiegu reakcji, jednakże nie znalazły one doświadczalnego potwierdzenia.

Na gruncie empirycznym rozwinęła się teoria powinowactwa, która – podlegając modyfikacjom w miarę, jak narastała wiedza chemiczna – przetrwała aż do narodzin mechaniki kwantowej i opartych na postulatach kwantowych koncepcji wiązań chemicznych.

U samego zarania rozwoju chemii nowożytnej powinowactwo rozumiano jako przyciąganie się atomów dwóch różnych pierwiastków, przy czym wartość siły przyciągania uważano za wielkość charakterystyczną dla określonej pary substancji wchodzących w reakcję. Określenie wartości bezwzględnej tej siły drogą doświadczenia było, ze względów technicznych, niemożliwe. Badania zmierzały zatem w kierunku oszacowania wartości względnej powinowactwa, tym bardziej że miało to duże znaczenie praktyczne.

Wynikiem doświadczeń, prowadzonych równoległe przez wielu chemików, było wyznaczenie następstwa, w jakim różne pierwiastki lub ciała łączą się z pewnym ciałem przyjętym za podstawę porównania. Ponieważ następstwo połączeń było miarą siły powinowactwa, tworzone szeregi powinowactw, zwłaszcza dla ciał



Thorbjörn Olof Bergman

(1735–1784)

Absolwent uniwersytetu w Uppsali. Studiował matematykę, filozofię, fizykę i astronomię. Doktorat uzyskał w 1758 roku. Korespondował z uczonymi całej Europy. Król pruski, Fryderyk II, zaprosił go do akademii berlińskiej, lecz Bergman wolał pozostać w Szwecji. Interesował się przede wszystkim mineralogią i chemią. Wykładając chemię, uwzględniał nie tylko zagadnienia teoretyczne, ale też kładł duży nacisk na stronę eksperymentalną, szczególnie na nowe metody analizy minerałów. Wiele uwagi poświęcał zagadnieniom krystalizacji i powinowactwa.

wykazujących dużą aktywność chemiczną. Najobszerniejsze tablice powinowactw opracował Thorbjörn Olof Bergman. Uwzględnił w nich różnice powinowactw w zależności od zmian temperatury oraz sposobu prowadzenia reakcji. Obserwacje doświadczalne wykazały bowiem, iż temperatura ma duży wpływ na kierunek i rezultat reakcji chemicznych, a zatem również na wartość powinowactwa.

Zależność siły powinowactwa od temperatury stała się w początkach XIX wieku punktem wyjścia dla rozważań Claude'a Louisa Bertholleta, który zakładał, że różnice w szeregach powinowactwa w wysokich i niskich temperaturach spowodowane są zmianami właściwości fizycznych ciał reagujących. Wpływ warunków fizycznych na przebieg reakcji tłumaczył Berthollet w sposób całkowicie nowy. Badając stany równowagi chemicznej w roztworach, odkrył działanie sił kohezji i sprężystości oraz uzależnił wartość powinowactwa od wielkości reagujących mas. Oryginalność i nowatorstwo tych badań, docenione dopiero wiele lat później, uczyniły z Bertholleta prekursora chemii fizycznej, specjalności zaliczanej do najnowszych kierunków chemii.

Na przełomie wieków XVIII i XIX ugruntowała się teoria powinowactwa w swym początkowym kształcie. W myśl tej teorii rozróżniano dwa rodzaje oddziaływań międzymolekularnych: powinowactwo skupienia i powinowactwo składu. Powinowactwem skupienia nazwano siłę wzajemnego przyciągania się jednakowych cząstek tworzących ciało fizyczne. Efektem jej działania było występowanie fizycznych stanów skupienia oraz pewnego oporu, stawianego zwłaszcza przez ciała stałe wobec procesów chemicznych. Powinowactwo skupienia interpretowano zatem jako siłę przeciwstawną w stosunku do powinowactwa składu. Pojęciem powinowactwa składu określano bowiem oddziaływanie zachodzące między cząsteczkami odmiennych substancji, prowadzące do przemian chemicznych. Miarą tego oddziaływania była trudność rozkładu związku chemicznego na pierwiastki.

Teoria powinowactwa okazała się przydatna dla interpretacji wyników eksperymentów, chociaż już wówczas wyłoniły się problemy, których jednoznaczne rozwiązanie nastroczało wiele trudności. Przede wszystkim należało sformułować odpowiedź na pytanie, jakiego rodzaju siły wywołują powinowactwo składu. Bergman, a także wielu innych chemików schyłku XVIII wieku, utożsamiał oddziaływania międzymolekularne z siłami powszechnej grawitacji Newtona. Dla układu ciał, między którymi występują bardzo małe odległości, wartość grawitacji zależy nie tylko od mas i oddalenia środków ciężkości, ale również od kształtów przyciągających się cząstek. Stąd też wyprowadzono przyczynę zróżnicowania powinowactw i trwałości związków chemicznych.

Odkrycie zjawisk galwanicznych i fascynujące wówczas doświadczenia Alessandro Volty z pierwszymi ogniwami elektrycznymi zapoczątkowały badania wpływu prądu na związki chemiczne. Procesy elektrolizy prowadzące do rozkładu

wielu substancji złożonych dały chemii nową i prostą metodę analizy. Konsekwencją teoretyczną, wynikającą z obserwacji, iż ładunki elektryczne powodują rozkład związków, była hipoteza o elektrostatycznym charakterze sił powinowactwa. Na podstawie tej hipotezy Jöns Jacob Berzelius rozwinął własną teorię powinowactwa, nazwaną teorią elektrochemiczną.

Tworzenie się związków chemicznych tłumaczył Berzelius jako rezultat elektrostatycznego oddziaływania ładunków różnoimiennych; rozkład zaś wywołany był wprowadzeniem ładunków obcych za pośrednictwem ogniwa galwanicznego. Berzelius zakładał, że każdy atom jest spolaryzowany, czyli posiada dwa różne bieguny elektryczne. Wielkość ładunków zgromadzonych na biegunach atomu nie musi być równa. Niezrównoważony nadmiar ładunku nadaje pierwiastkowi elektroujemne lub elektrododatnie właściwości. Wydzielanie się ciepła towarzyszące przebiegowi niektórych reakcji w myśl teorii elektrochemicznej było zjawiskiem tego samego rodzaju, co iskra elektryczna obserwowana w doświadczeniach z butelką lejdejską.

Na podstawie teorii Berzeliusa zaczęto badać elektroujemność i elektrododatność pierwiastków i ustawić je w szeregi, tak jak szeregowano powinowactwo. Można było oczekiwać, że w szeregach elektrochemicznych największa wartość siły powinowactwa wystąpi pomiędzy ciałami umieszczonymi na



John Dalton

(1766–1844)

Urodził się w ubogiej rodzinie kwakerskiej, w północnej Anglii. Był bardzo uzdolniony i samodzielnie zdobył wykształcenie ogólne. Już w wieku 12 lat został nauczycielem i wykonywał ten zawód do końca życia. Od wczesnej młodości zajmował się nauczaniem w szkole, pracą na farmie ojca oraz studiowaniem łaciny, greki i nauk przyrodniczych. Zawsze najbardziej interesowała go meteorologia. Konstruował barometry i inne przyrządy służące do badania zjawisk pogodowych. Zbierał i analizował próbki powietrza z różnych miejsc i wykazał, że powietrze jest mieszaniną gazów o stałym składzie. Badania te doprowadziły go do odkrycia prawa ciśnień cząstkowych. W 1793 roku przeniósł się do Manchesteru, gdzie otrzymał stanowisko wykładowcy w Warrington. Jego wykłady były monotonne i niejasne, toteż nie osiągnął sukcesów w dydaktyce. Miał natomiast wielostronne osiągnięcia naukowe. Jako pierwszy opisał wadę wzroku polegającą na braku zdolności dostrzegania niektórych barw. Wada ta została później nazwana daltonizmem. Do końca życia należał do kwaków. Nosił tradycyjny szary płaszcz, krótkie spodnie, szare pończochy i trzewiki zapinane na klamerki. Nigdy się nie ożenił, twierdząc, że nie stać go na taki luksus.

ELEMENTS			
Hydrogen.	1	Strontian	46
Nitrogen.	5	Barytes	68
Carbon	5	Iron	50
Oxygen	7	Zinc	56
Phosphorus	9	Copper	56
Sulphur	13	Lead	90
Magnesia	20	Silver	190
Lime	24	Gold	190
Soda	28	Platina	190
Potash	42	Mercury	167

Tablica pierwiastków Daltona

przeciwnych krańcach. Ponieważ jednak doświadczenia tego nie potwierdzały, przyjęto, że powinowactwo nie zależy od stopnia spolaryzowania atomów, lecz od bezwzględnej wartości ich ładunku.

Począwszy od pierwszej dekady XIX wieku, na rozwój chemii miała wpływ teoria atomistyczna Johna Daltona, wyrażona po raz pierwszy w 1803 roku, a ostatecznie sformułowana w 1808 roku. Dalton twierdził, że pierwiastki składają się z niepodzielnych i niezmiennych atomów, a związki chemiczne, utworzone na skutek wzajemnego przyciągania się atomów różnych pierwiastków, zbudowane są z atomów złożonych (cząsteczek). Przyjęcie założenia o niepodzielności atomów pierwiastków prowadziło do wniosku, że związki chemiczne zawierają zawsze całkowite liczby atomów. Wniosek ten pozostawał w zgodzie z prawami stechiometrii. Obliczane w wyniku ilościowych analiz chemicznych równoważniki powinny wskazywać stosunek ciężarów atomowych (obecnie powiedzielibyśmy: mas atomowych). Na tej podstawie wyznaczał Dalton względne ciężary atomowe, przyjmując za jednostkę ciężar atomowy najlżejszego spośród znanych pierwiastków, czyli wodoru.

Tablica ciężarów atomowych Daltona nie była wolna od błędów – uczone początkowo przypuszczał, że tylko jeden atom określonego pierwiastka wchodzi

Prawo stosunków wielokrotnych Johna Daltona zawarte w *A New System of Chemical Philosophy*

Jeśli są dwa ciała A i B, które są skłonne się połączyć, następująca jest kolejność, w której mogą zajść połączenia, począwszy od najprostszego:

- 1 atom A + 1 atom B = 1 atom C, podwójny
- 1 atom A + 2 atomy B = 1 atom D, potrójny
- 2 atomy A + 1 atom B = 1 atom E, potrójny
- 1 atom A + 3 atomy B = 1 atom F, poczwórny
- 3 atomy A + 1 atom B = 1 atom G, poczwórny itd., itd.

We wszystkich naszych badaniach dotyczących syntezy chemicznej można przyjąć następujące ogólne zasady:

1. Jeżeli można otrzymać tylko jeden związek dwu ciał, to należy przyjąć, że będzie on podwójny, chyba że jakaś przyczyna wykaże coś przeciwnego.
2. Jeżeli obserwowane są dwa związki, to należy przyjąć, że są to podwójny i potrójny.
3. Jeżeli są otrzymane trzy związki, to należy oczekiwać, że jeden jest podwójny, a dwa inne potrójne itd., itd..

w skład cząsteczki związku (np. w skład cząsteczki wody wchodzi jeden atom tlenu i jeden atom wodoru). To błędne założenie spowodowało później dużą dowolność i zamieszanie w tworzeniu wzorów chemicznych związków, zwłaszcza w przypadkach, gdy znane były różne pod względem właściwości substancje o takim samym składzie jakościowym (np. tlenki węgla, tlenki fosforu itp.).

Dalton dość szybko dostrzegł potrzebę korekty swojej tablicy. Wykonując ilościowo analizę dwóch tlenków węgla, stwierdził, że w jednym z tych gazów na tę samą masę węgla przypadało dwukrotnie więcej tlenu niż w drugim. Zaintrygowany wynikiem przystąpił do analizy trzech różnych tlenków azotu. Uzyskane rezultaty świadczyły o tym, że stosunek masy azotu do masy tlenu w tych gazach jest odmienny i wynosi dla pierwszego 7 : 8, dla drugiego 7 : 16, a dla trzeciego 7 : 4. Na podstawie tych wyników Dalton ogłosił prawo stosunków wielokrotnych, które można wyrazić następująco: „gdy dwa pierwiastki tworzą więcej niż jeden związek, masy jednego pierwiastka łączące się z tą samą masą drugiego pierwiastka są do siebie w stosunku prostych liczb całkowitych”. W przypadku tlenków azotu wyznaczony przez Daltona stosunek mas tlenu przypadających na taką samą masę azotu wyniósł 1 : 2 : 3.

Kolejnego przykładu dostarczyło ustalenie ilościowego składu czerwonego i czarnego tlenku miedzi – w czarnym jedna część wagowa tlenu łączy się z czterema częściami wagowymi miedzi, natomiast w czerwonym jedna część tlenu przypadała na osiem części miedzi. Dalsze analizy wielu innych substancji, m.in. metanu i etylenu, potwierdziły słuszność prawa stosunków wielokrotnych.

DUALISTYCZNE I UNITARNE TEORIE W CHEMII

Dopóki elektryczność stanowiła integralną cechę bursztynu, była zaledwie ciekawostką podnoszącą tajemniczość tej szczególnej materii, którą Tales zaliczał do świata ożywionego, a adepci nauk medycznych – do surowców leczniczych. Gdy jednak okazało się, że właściwości elektryczne towarzyszą także innym ciałom, z których jedne mają zdolność wytwarzania elektryczności, inne zaś tylko jej przewodzenia, podjęto liczne eksperymenty zmierzające do wyjaśnienia tego fenomenu. Pod znakiem doświadczeń z elektrycznością upłynął cały wiek XVIII. Wkrótce ukształtowała się nauka o dwóch „rodzajach” elektryczności: szklanej i żywicznej, lub ogólniej – dodatniej i ujemnej, wywołujących zjawiska kojarzone wcześniej jedynie z magnesem. Dotyczyło to elektryzowania ciał oraz ich wzajemnego przyciągania się lub odpychania, w zależności od rodzaju elektryczności.

W chemii elektryczność zaczęła odgrywać ważną rolę, kiedy odkryto efekt zwany galwanizmem, polegający na generowaniu ładunków elektrycznych w następstwie zetknięcia się dwóch różnych metali. Pomysłowe wynalazki Volty (elektrofor, kondensator), pozwalające tworzyć rezerwuary elektryczności, ułatwiały

eksperymentowanie. Bardzo ważnym narzędziem stał się stos galwaniczny, a następnie coraz bardziej doskonalone baterie.

Łatwa w praktycznej realizacji i jednocześnie swoją odmiennością pobudzająca ciekawość, metoda eksperymentowania, umożliwiona przez stos Volty, powodowała wielką popularność doświadczeń polegających na obserwacji skutków przepływu prądu elektrycznego przez rozmaite materiały. Wśród badanych elektrycznie materiałów nie zabrakło także substancji pochodzenia organicznego. Próbowano poddawać elektrolizie tkanki ludzi i zwierząt, martwych i żywych, a także żółć, krew i inne płyny ustrojowe. Pod względem właściwości elektrolitycznych zostały wtedy również zbadane soki rozmaitych roślin.

Wiele poczynionych obserwacji wskazywało, że związki chemiczne pod wpływem elektryczności dostarczonej z zewnątrz rozpadają się na dwie odmiennie naładowane części. Dzięki temu doświadczalnie udokumentowanemu zjawisku przepuszczanie elektryczności przez roztwory kwasów, zasad i soli, a także soli stopionych, doprowadziło do wielu odkryć w chemii (m.in. do wyizolowania sodu). Czego więcej było trzeba, aby wyprowadzić wniosek na temat chemicznej budowy ciał? Ten wniosek sam się nasuwał. Wydawało się więcej niż prawdopodobne, że każda substancja (z wyjątkiem ciał prostych) składa się z dwóch odmiennych i dzięki tej odmienności przyciągających się części, jak dwa przyciągające się bieguny magnetyczne lub dwie odmiennie elektryczności. Ponieważ takie założenie legło u podstaw elektrochemicznej teorii Berzeliusa, z czasem zaczęto tę właśnie teorię nazywać dualistyczną.

W miarę rozwoju dualistycznego sposobu wyjaśniania właściwości substancji i mechanizmu procesów chemicznych narastała opozycja wobec tego rodzaju myślenia, wykazująca jego braki, niekiedy wewnętrzne sprzeczności oraz przypadki niezgodności z doświadczeniem. Krytyka wzbogacała teorię i korygowała niedoskonałości hipotez, dzięki czemu dualizm przez niemal pół wieku rozstrzygał na własną korzyść interpretacyjne wątpliwości i miał swoich wiernych

Interpretacja reakcji organicznej na gruncie dualizmu przez Pierre'a Josepha Pelletiera, na przykładzie mechanizmu powstawania błękitnego zabarwienia roztworu chlorku żelazowego po dodaniu morfiny:

„Morfina działając na sole niedokwasu 2-go żelaza, podziela się na dwie części, z tych jedna łączy się z kwasem soli żelaznej i tworzy sól morfinową, druga zaś jej część odkwasza w części niedokwas żelaza, wchodzi w związek z uwolnionym w ten sposób kwasorodem i zamienia się w istotę kwaśnej zapewne natury, która w połączeniu z cząstkowo odkwaszonym niedokwasem żelaza, tworzy ciało błękitne, w wodzie rozpuszczalne.”

[przekład Floriana Sawiczewskiego, 1835]

zwolenników. Opozycja natomiast, która w tym czasie nie zdołała zbudować żadnej spójnej teorii mogącej stanowić przeciwwagę dla poglądów dualistycznych, miała jednakże niebagatelny udział w licznych osiągnięciach badawczych, zwłaszcza dotyczących takich przypadków i zdarzeń, w których dualizm okazywał się bezradny.

Wprowadzenie do chemii określenia „unitaryzm”, obejmującego wszystkie poglądy sprzeciwiające się dualizmowi, zawdzięczamy Jeanowi Baptiste'owi Dumasowi i jego współpracownikom – Auguste'owi Laurentowi i Charles'owi Gerhardtowi. Zespołowi temu Charles Adolphe Wurtz przypisał zasługę stworzenia w chemii nowej szkoły francuskiej, sprzeciwiającej się elektrochemicznej doktrynie Berzeliusa, a zwłaszcza przypisywaniu jej waloru uniwersalności. Nowa szkoła stworzyła nowy język. Unitaryzm, rozumiany jako konfrontacja wobec dualizmu, stał się jej hasłem sztandarowym.

Ale nowa szkoła francuska przebijając się nie bez oporów. Nawet w środowisku paryskim nie od razu zyskała uznanie. Świadczą o tym liczne publikacje wybitnych i cieszących się autorytetem badaczy, przykładowo chemika i farmaceuty Pierre'a Josepha Pelletiera, odkrywcy emetyny (alkaloidu wymiotnicy) i innych ważnych dla medycyny związków naturalnych.

Atomy i molekuly

Stara nazwa „atom” miała w początkach XIX wieku aż trzy desygnaty, ponieważ rozróżniano atomy filozoficzne, fizyczne i chemiczne. Atomy filozoficzne były tworem czysto abstrakcyjnym, bez którego jednak nie mogła się obejść żadna metafizyczna hipoteza zakładająca korpuskularną strukturę materii. O ile dla niektórych kierunków filozoficznych ich rola była niekwestionowana, o tyle w naukach eksperymentalnych przydatność enigmatycznie określanych atomów przedstawiała się wątpliwie.

Tradycja nowożytnej refleksji nad przyrodą ukonkretniła pojęcie atomu, sprowadzając je do wyobrażenia materialnej, poruszającej się, niepodzielnej i obdarzonej indywidualnym kształtem cząstki. Atom w takim znaczeniu, ugruntowanym przez Newtona, związany z szeroko pojętym mechanicyzmem, nadający się do wyjaśniania różnych form materii to atom fizyczny, którym posłużył się Dalton w rozważaniach teoretycznych o składzie substancji. Dla określenia tego pojęcia używano także, zwłaszcza w fizyce i mineralogii, terminu „molekuła”. Fizyczne badania zjawiska rozpuszczalności gazów w wodzie naprowadziły Daltona na myśl, że każda substancja ma swoje własne atomy, różniące się od atomów pozostałych ciał wielkością i ciężarem. Ciężary atomów można było szacować, korzystając z praw stechiometrii, co też Dalton uczynił, przyjmując za jednostkę ciężar atomu wodoru. Następnym krokiem w rozwijanej przez niego koncepcji było stworzenie modeli wyobrażających bogactwo form atomów. Najprostsze

ATOMIC SYMBOLS

BY *John Dalton, D.C.L., F.R.S. &c. &c.*

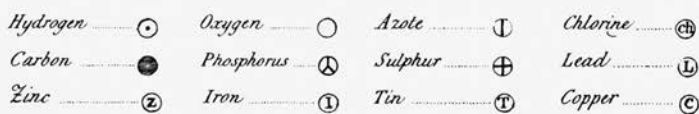
explanatory of a

LECTURE

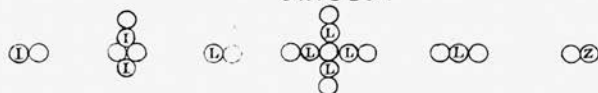
given by him to the MEMBERS of the
Manchester Mechanics' Institution,

October 19th 1835.

ELEMENTS.



OXIDES.

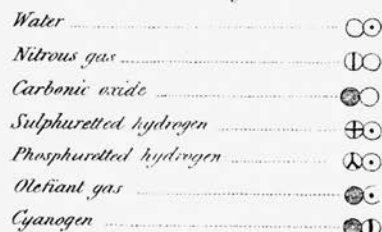


SULPHURETS.

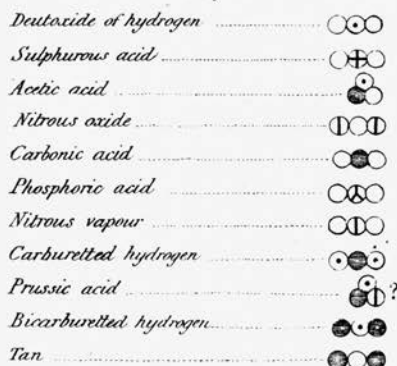


COMPOUNDS.

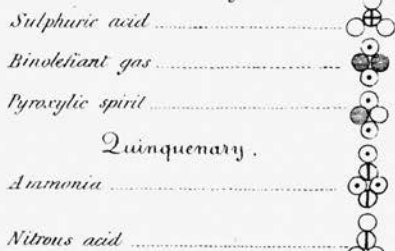
Binary.



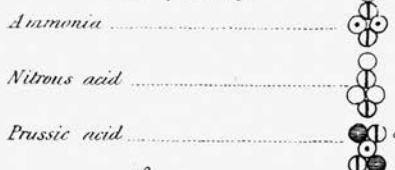
Ternary.



Quaternary.



Quinquenary.



Sexenary.



Septenary.



Decenary.



z nich – przedstawiane jako kulki rozmaicie oznaczane (kropką, gwiazdką, kreśką itp.), różniące się ciężarem, symbolizujące pierwiastki – nosiły nazwę atomów pojedynczych. Mogły występować samodzielnie lub tworzyć atomy złożone, np. podwójne. Przypominały wtedy dwie stykające się kulki i wyobrażały takie substancje, jak woda, amoniak, tlenek azotu, etylen. Postać trzech koralików ułożonych w jednym szeregu miały atomy potrójne, należące do dwutlenku węgla lub dwutlenku azotu. Ilustracją atomu poczwórnego były cztery kulki przedstawiające siarkowodór (1 atom siarki i 3 atomy wodoru). Im bardziej skomplikowana substancja, tym bardziej złożone były jej atomy (np. atom cukru wyglądał jak skupisko siedmiu kulek utworzone przez 4 atomy węgla, 2 atomy tlenu i 1 atom wodoru).

Atom w sensie chemicznym pojawił się, gdy osiągnięto umiejętność wykonywania analiz ilościowych i zaobserwowano, że substancje łączą się ze sobą w określonych stosunkach wagowych. Kiedy niezliczone analizy potwierdzały słuszność prawa proporcji, znaczenie hipotetycznych atomów było o wiele mniejsze niż wyznaczanych doświadczalnie mas równoważnych lub ekwiwalentów. Dlatego też, jeśli jeszcze przy końcu XVIII wieku Joseph Black definiował chemię jako umiejętność zajmującą się zmianami zachodzącymi w ciałach na skutek ruchu najdrobniejszych cząsteczek, czyli atomów, to już na początku wieku XIX Humphry Davy uważał, że atomy są czystym wymysłem. Sformułowana przez niego definicja chemii brzmiała następująco: „Chemia ma za przedmiot działania, które zmieniają wewnętrzną strukturę ciał albo nadają onym nowe własności”.

Daltona lista atomów i molekuł



Jöns Jacob Berzelius

(1779–1848)

Pochodził z rodziny mieszczańskiej. Studia medyczne ukończył na uniwersytecie w Uppsali i uzyskał tytuł doktora medycyny. Praktykę lekarską rozpoczął w Sztokholmie, równocześnie objął na tamtejszym uniwersytecie katedrę medycyny, botaniki i farmacji. Niebawem utworzono nowe katedry uniwersyteckie i Berzelius zajął się chemią farmaceutyczną. Z zapałem zajął się organizowaniem pracowni chemicznej. Był dobrym mówcą, a jego wykłady przyciągały słuchaczy. W 1807 roku założył w Szwecji towarzystwo lekarskie. Rok później został członkiem Królewskiej Szwedzkiej Akademii Nauk, a w 1810 roku objął jej prezesurę. Odbył kilka podróży do Francji i Anglii. Podczas koronacji Karola XIV Jana w 1818 roku uzyskał tytuł szlachecki. Od 1832 roku poświęcił się całkowicie pracy naukowej. Jego śmierć wstrząsnęła Szwecją oraz całym światowym środowiskiem chemików. Wszystkie szwedzkie towarzystwa naukowe przez dwa miesiące okryte były żałobą.

Sceptycznie do atomów odnosił się początkowo także Berzelius i bynajmniej nie zaliczał listy względnych mas atomowych Daltona do osiągnięć naukowej chemii. Dla Berzeliusa atom mógł oznaczać tylko jedno: najmniejszą ilość wchodzącego w reakcję substratu, określoną przez stałe proporcje i wyznaczoną przez analizę. Stosunki wagowe nadawały sens atomom chemicznym, odzwierciedlały względne masy (ciężary) atomowe, które w praktyce były tym samym co równoważniki i ekwiwalenty. Utożsamianie tych pojęć trwało aż do ugruntowania się teorii wartościowości.

Oparcie chemii na badaniach ilościowych i stechiometrii spowodowało, że posługiwanie się atomami w sensie chemicznym z wielu powodów stało się wygodne; potencjalnie mogło nawet przyczynić się do uproszczenia opisu substancji i procesów, zwłaszcza po wprowadzeniu przez Berzeliusa symboliki literowej. Nic takiego jednak wówczas nie nastąpiło, gdyż zamieszanie wokół względnych mas atomowych stworzyło w chemii istną Wieżę Babel.

Uznawszy Daltonowskie wartości ciężarów atomowych wyznaczone względem wodoru za niedostatecznie dokładne, William Hyde Wollaston opublikował spis swoich ekwiwalentów, obliczonych względem tlenu – ekwiwalent tlenu Wollaston oznaczył jako równy 10 jednostkom. Hipotetyczna masa atomu tlenu była wielkością odniesienia także dla równoważników Berzeliusa, z tą jednak różnicą, że Berzelius przypisał atomowi tlenu liczbę jednostek równą 100. Wybór atomu tlenu jako wzorca wynikał nie tylko z dużej aktywności chemicznej tego pierwiastka; był także przejawem rangi, jaką nadała mu teoria spalania Lavoisiera, poszerzona następnie o poglądy interpretujące powstawanie kwasów, zasad i soli.

Atom wodoru, najlżejszej ze znanych substancji, traktowany zarówno jako jednostka, jak i wzorzec, wydawał się jednakże najwygodniejszy dla obliczeń. Wszystkie inne atomy były cięższe, więc ich „wagi” powinny były stanowić wielokrotności jednostki wodorowej. Czy tego rodzaju rozumowanie nie mogło prowadzić do sugestii, że właśnie wodór był poszukiwaną przez filozofów pramaterią? Czy nie wyglądało na całkiem prawdopodobne, że wszystkie atomy zbudowane są, jak z cegiełek, z atomów wodoru? Takie przypuszczenie wysunął w 1814 roku William Prout i starał się je udowodnić, bez skutku. Badania Berzeliusa wykazały niezbicie, że wagi atomowe rzadko wyrażają się liczbami całkowitymi.

Różnorodność sposobów wyznaczania względnych ciężarów atomowych nie ograniczała się tylko do korzystania z rezultatów analiz ilościowych, albowiem posługiwano się w tym celu także innymi danymi doświadczalnymi, niekoniecznie wynikającymi z obserwacji procesów wyłącznie chemicznych. Przykładem mogą być ciężary atomowe wyznaczone na podstawie reguły Pierre'a Dulonga i Alexisa Petita, zakładającej stałą wartość ciepła atomowego. Wielkości tak otrzymane oczywiście różniły się od równoważników, lecz to nie stanowiło jeszcze

dostatecznego powodu do ich dyskwalifikacji. Zostały natomiast zakwestionowane, kiedy odkryto zjawisko dwumorfizmu i stało się jasne, że metoda oparta na wyznaczaniu ciepła atomowego jest zawodna.

Badania substancji gazowych dały asumpt do poszukiwania innych sposobów obliczania względnych mas atomowych. Zwrócono uwagę na możliwości porównywania ciężarów właściwych (gatunkowych) ciał w stanie gazowym. Było to przede wszystkim spowodowane spostrzeżeniami Louisa Josepha Gay-Lussaca, że gazy łączą się w prostych stosunkach objętościowych (trzecie prawo stechiometrii). W dalszej konsekwencji zaowocowało to wprowadzeniem pojęcia „atomów objętościowych” oraz nasunęło mniemanie, że istnieje prosta zależność między gęstością gazów a masą ich atomów. I znów nietrudno się domyślić, że względne masy atomowe obliczone na tej podstawie nie pokrywały się na ogół z masami obliczanymi innymi metodami.

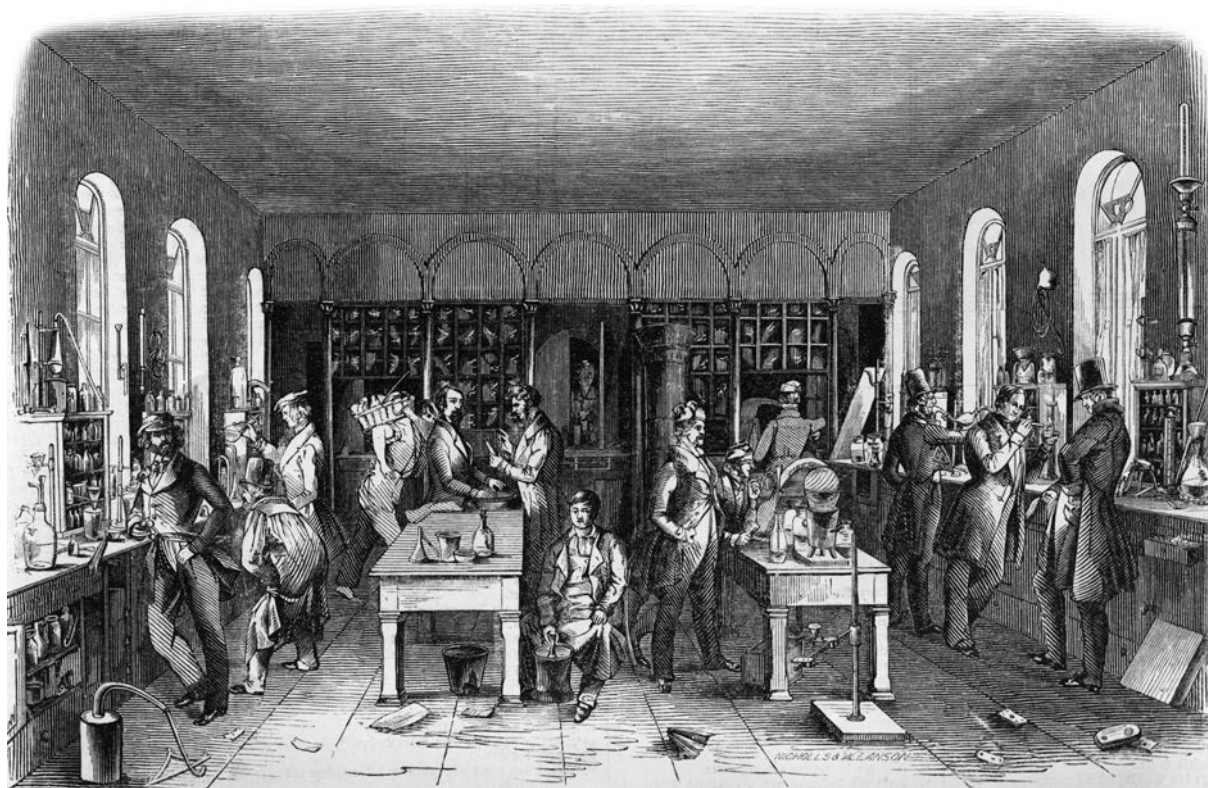
Problem znalezienia nie budzącej zastrzeżeń wspólnej miary dla względnych mas atomowych nie wyczerpał wszystkich przyczyn zamieszania wokół atomów. Nie mniej istotne źródło niepewności pojawiło się nieoczekiwanie u samych podstaw badań ilościowych, czyli w prawach stechiometrii, a dokładniej – w próbach racjonalnej interpretacji tych praw. Jeśli bowiem przyjąć za pewnik, że pierwiastki



Justus von Liebig

(1803–1873)

Niemiecki chemik organik, jeden z twórców chemii fizjologicznej i chemii rolnej. Jego ojciec na przedmieściu Darmstadtu miał sklepik apteczno-drogerijny, gdzie sprzedawał chemikalia własnego wyrobu. Justus od dzieciństwa interesował się doświadczeniami chemicznymi. Ponieważ niezbyt dobrze radził sobie w szkole, rodzice oddali go na naukę do apteki. Jednakże nauka ta nie trwała zbyt długo, Justus został wyrzucony za spowodowanie eksplozji podczas eksperymentowania z piorunianem srebra. W tej sytuacji wysłano go na studia do Bonn. Niezadowolony z programu nauczania, w którym chemii było niewiele, przeniósł się na uniwersytet w Erlangen. Uzyskawszy stypendium, kontynuował studia w Paryżu. Zetknął się tam z Alexandrem Humboldem, który pokierował jego dalszą karierą. Dzięki jego wstawiennictwu Liebig został profesorem chemii na uniwersytecie w Giessen. Miał wówczas zaledwie 21 lat. Okazał się jednym z najlepszych nauczycieli chemii. W budynku po starych koszarach zorganizował doskonale wyposażone laboratorium służące studentom do samodzielnych ćwiczeń. W krótkim czasie chemiczna szkoła w Giessen stała się sławna i ściągła młodzież z całej Europy. Z rąk księcia Hesji Liebig otrzymał tytuł szlachecki. Ostatnie lata życia spędził w Monachium, zajmując się pracą naukową.



Laboratorium Justusa von Liebiga

łączą się ze sobą w ściśle określonych stosunkach wagowych, i połączyć ten pewnik z teorią atomistyczną, to dochodzi się do wniosku, że ilość atomów wchodzących w skład wszystkich bez wyjątku związków chemicznych musi zawsze wyrażać się liczbą całkowitą. Zasada prostoty dodatkowo podpowiadała, iż należy przyjmować liczby najmniejsze. Berzelius uważał, że ilość metalu, która ze 100 jednostkami tlenu (czyli jednym atomem tlenu) tworzy tlenek, jest względną masą atomową tego metalu. Dalton natomiast wychodził z założenia, że skoro woda składa się z wodoru i tlenu, to liczba jednostek tlenu przypadająca na jedną jednostkę wodoru wyznacza masę atomową tlenu (według Daltona równała się 8 jednostkom). Przewidywanie liczby atomów w związku chemicznym na zasadzie największej prostoty musiało okazać się zawodne, gdyż w gruncie rzeczy było całkowicie dowolne.

Trzecie prawo stechiometrii narzuciło konieczność zakwestionowania postulowanego, zgodnie z zasadą największej prostoty, składu atomowego wody, ponieważ z pomiarów objętości substratów gazowych wynikało, że na jeden atom objętościowy tlenu przypadają dwa atomy objętościowe wodoru. Doświadczenia z gazami przyniosły więcej przykładów wskazujących, że równoważniki

niektórych ciał w stanie gazowym są złożone z dwóch atomów. Stąd zrodziła się hipoteza Berzeliusa o atomach podwójnych, pociągająca za sobą korektę większości mas atomowych.

Błędem byłoby sądzić, że powszechnie uznano tę korektę za potrzebną. Jeszcze w latach 60. XIX wieku Justus von Liebig konsekwentnie przyjmował za jednostkę ciężar atomowy wodoru, atomowi węgla przypisywał wartość równą 6, atomowi tlenu – 8. Inaczej wyznaczane były masy atomowe pierwiastków we „francuskiej szkole” Dumasa, gdzie zgadzano się na wartości 1 i 6 odpowiednio dla wodoru i węgla, natomiast masa atomowa tlenu wynosiła 16, co było zgodne z doświadczeniami Gay-Lussaca. Jöns Jacob Berzelius, jeden z największych autorytetów dziewiętnastowiecznej chemii, interpretując dane empiryczne doszedł do wniosku, że względne masy atomowe dla wodoru, węgla i tlenu odpowiadają liczbom 1, 12, 16. Tak więc wzory chemiczne substancji, jeśli były tworzone, różniły się w zależności od „kręgu wpływów” Liebiga, Dumasa lub Berzeliusa.

Teoria atomistyczna przeżywała kryzys; wydawało się, że prowadzi na bezdroża. Konsekwentnym jej przeciwnikiem był Leopold Gmelin, którego poglądy nawiązywały do sporu Bertholleta z Proustem. Gmelin opowiadał się po stronie Bertholleta, który sądził, podobnie jak Bergman, Kirwan i wielu innych współczesnych mu przyrodników, że przyczyna łączenia się pierwiastków w związki chemiczne, nazywana powinowactwem, ma taki sam charakter jak Newtonowskie ciążenie powszechne. Tym, co różniło teorię powinowactwa Bertholleta od innych dociekań, było – mówiąc językiem nowoczesnym – wskazanie korelacji między energią wiązania a wielkością reagujących mas. Badania rozpuszczalności i obserwacje zjawisk zachodzących w roztworach świadczyły, że dla przebiegu procesów chemicznych nie są obojętne warunki fizyczne, takie jak temperatura, ciśnienie oraz stan skupienia, będący wypadkową antagonistycznych oddziaływań międzymolekularnych. Dlatego też nie do przyjęcia była, w przekonaniu Bertholleta, hipoteza zakładająca niezmienną, indywidualną dla każdej pary reagujących substancji, wartość powinowactwa. Zamiast tego Berthollet wprowadził pojęcie masy chemicznej, wyrażającej się iloczynem masy i współczynnika charakteryzującego siłę powinowactwa. Uczony starał się udowodnić, że niezależnie od innych czynników, wartość powinowactwa można zwiększać lub zmniejszać, zwiększając lub zmniejszając masy substratów.

Całe życie poświęcił Berthollet uzasadnianiu swych poglądów. Zawarł je w książce *Essai de statique chimique*, wydanej w 1803 roku. Był energicznie i stanowczo atakowany, gdyż odważył się powątpiewać w słuszność praw stechiometrii. Prawa te bowiem zbyt wiele znaczyły dla teorii chemii oraz zbyt bogata w możliwości interpretacyjne była teoria atomistyczna, aby ją odrzucić. Mimo to, gdy na początku lat 40. XIX wieku pojęcie masy atomowej zaciemniało się coraz bardziej, podniosły się głosy, że słowo „atom” należy wykreślić z języka

naukowego. Godzono się natomiast dość powszechnie na termin „molekuła”, wyrażający fizyczną drobinę i bardzo przydatny w badaniach właściwości ciał oraz zjawisk fizycznych.

Rangę atomowi przywrócił Auguste Laurent, który przyczynił się do uporządkowania pojęć cząsteczki, atomu i masy atomowej. Pod nazwą masy molekularnej rozumiał taką ilość substancji, która w stanie gazu zajmuje objętość równą objętości zajmowanej przez 2 atomy wodoru. Cząsteczką (molekułą) nazywał najmniejszą ilość materii, jaka jest potrzebna do utworzenia związku chemicznego, a atomem najmniejszą ilość pierwiastka znajdującą się w ciałach złożonych.

Rodniki Berzeliusa

Dualistyczna teoria materii ewoluowała od pełnej prostoty koncepcji elektrochemicznej do coraz bardziej komplikujących się dywagacji na temat różnych fenomenów związków organicznych. Elektrochemiczne wyjaśnianie właściwości substancji mineralnych, a zwłaszcza zachowania się ich wobec oddziaływań prądu elektrycznego, przemawiało do wyobraźni, a ponadto ciągle nowe doświadczenia zdawały się potwierdzać trafność tego poglądu. Berzelius sądził, że elektryczność jest nieodłączną cechą materii, jej atrybutem nadanym przez naturę. Tworzenie się molekuł widział jako asocjacje spolaryzowanych atomów, pojedynczych lub złożonych, a powinowactwo jako przyciąganie się ciał elektrycznych i elektrododatnich. Było więc rzeczą oczywistą, że pod wpływem napięcia elektrycznego następował rozkład soli na kwas i zasadę. Każdy z tych związków mógł podlegać dalszemu rozpadowi na kolejne dwa składniki: dodatni i ujemny.

Kłopotów przysparzały natomiast związki organiczne, które nie ujawniały właściwości elektrochemicznych. Analizy kwasów roślinnych wskazywały, że tlen, któremu początkowo przypisywano zdolności kwaszące, nie jest w tych związkach połączony z pierwiastkiem, lecz z jakimś ciałem złożonym. Berzelius nazwał to ciało złożone rodnikiem. Rodniki Berzeliusa były to trwałe ugrupowania atomów, niepodlegające zmianom w przemianach chemicznych i jako całość wchodzące w reakcje, posiadające właściwość tworzenia związków z innymi rodnikami lub atomami pierwiastków.

Korzystając z wyników analiz ilościowych, Berzelius grupował atomy węgla i wodoru, albo węgla, wodoru i azotu, układając hipotetyczne rodniki. Posługiwał się przy tym ekwiwalentami znanych kwasów organicznych. Ekwiwalenty te sam wyznaczał względem tlenku ołowiu lub tlenku srebra. Rodnik kwasu mrówkowego wyobrażał sobie jako ugrupowanie złożone z 2 atomów węgla połączonych z 3 atomami wodoru i nazwał je formylem. Rodnikowi kwasu octowego, złożonemu z 4 atomów węgla i 6 atomów wodoru, nadał miano acetylu. Każdy z tych dwu rodników miał zdolność przyłączenia 3 atomów tlenu, w rezultacie czego powstawały odpowiednio dwa kwasy.

Zgodnie z tymi założeniami Berzelius dzielił wszystkie substancje organiczne na dwie podstawowe grupy: związki zawierające tlen oraz związki niezawierające tlenu. Wśród tych pierwszych rozróżniał elektroujemne i elektrododatnie. Ten podział budził kontrowersje. Nie zgadzał się z nim m.in. Louis Jacques Thénard, który jako przeciwnik dualizmu został automatycznie zaliczony do unitarystów, a który przyjął całkiem inny sposób porządkowania substancji. Najważniejszym kryterium zaproponowanej przez Thénarda klasyfikacji związków chemicznych była zawartość procentowa tlenu i wodoru. Na tej podstawie wyodrębnił on sześć grup substancji organicznych. Do pierwszej zaliczał te, w których stosunek procentowy tlenu do wodoru był taki jak w wodzie; do drugiej te, w których występowała przewaga tlenu, a do trzeciej – związki z przewagą wodoru. Oddzielną, czwartą grupę, zajmowały „istoty farbujące”, piątą zaś – „istoty dotąd nierozbrane”. Najmniej liczną, ostatnią grupę, tworzyły związki zawierające azot.

Przeciwnikom dualizmu nie brakowało powodów do krytyki. Czymże bowiem, jeśli nie czczą fantazją, mogły się wydawać rodniki Berzeliusa? Nikt ich nie wyizolował, nie udowodnił ich istnienia. W sukurs przyszły jednak nowe odkrycia. Louis Joseph Gay-Lussac wydzielił cyjan i wykazał, że jest to trwałe ugrupowanie, mogące wchodzić w reakcje chemiczne, a więc taki postulowany przez Berzeliusa złożony rodnik, obdarzony podobnymi właściwościami chemicznymi jak chlor, brom lub jod. Cyjan łatwo łączy się z wodorem i metalami.

Niebawem filarami wspierającymi hipotezę zakładającą istnienie ugrupowań atomowych, wykazujących w reakcjach chemicznych cechy pierwiastka, stały się prace Justusa von Liebiga i Friedricha Wöhlera na temat olejku gorzkich migdałów. W przemianach tego olejku, a także jego chlorowych i bromowych pochodnych, powstawał stale rodnik, który został nazwany benzoilem. Obecność tego rodnika zaobserwowano także w innych substancjach, np. w kwasie benzoesowym.

Badania eterów oraz sposoby syntetycznego otrzymywania tych związków dawały się bez trudu interpretować za pomocą rodników. W toku tych badań zauważono ugrupowanie, które Gay-Lussac nazwał etylenem, a Dumas spostrzegł analogię między etylenem a rodnikiem nieorganicznym – amonem, występującym w solach amonowych. Podobnych analogii szukał Berzelius, przekonany, że na gruncie teorii dualistycznej można zbudować jednolity system obejmujący przemiany chemiczne substancji niezależnie od ich przynależności do przyrody martwej lub ożywionej. Ponieważ pojęcie rodników Berzeliusa miało charakter uniwersalny, dotyczyło w tej samej mierze związków organicznych, co mineralnych. Dlatego też wszystkie bez różnicy połączenia zapisywał Berzelius w konwencji dualistycznej. U schyłku lat 30. XIX wieku, gdy Berzelius przywrócił swojej symbolice indeksy cyfrowe i stosował masy równoważne jako względne masy atomowe, zapis ten wyglądał następująco:

C_4H_5 rodnik etyl	K rodnik potasu
C_4H_5Cl chlorek etylu	KCl chlorek potasu
C_4H_5O tlenek etylu (eter)	KO tlenek potasu
$C_4H_5O + HO$ wodan tlenku etylu, czyli alkohol	KO + HO wodan tlenku potasu, czyli potas żrący
$C_4H_5O + C_4H_3O_3$ octan tlenku etylu, czyli eter octowy	KO + $C_4H_3O_3$ octan tlenku potasu

O ile idea rodników wychodziła na ogół zwycięsko ze stawianych jej zarzutów, o tyle tłumaczenie powinowactwa chemicznego oddziaływaniami elektrochemicznymi nie zdołało się obronić, gdy argumenty przeciwne zostały wzmocnione odkryciem zjawiska substytucji. Z punktu widzenia teorii elektrochemicznej przypuszczenie, że atomy wodoru (elektrodatnie) mogą być w niektórych związkach organicznych zastąpione przez chlor, jod albo tlen (elektroujemne), wydawało się nieprawdopodobne. Stąd brał się pełen rezerwy stosunek Berzeliusa do płynących z Francji doniesień o coraz to nowych przekształceniach dokonywanych przez chlorowcowanie substancji organicznych. Dumas pisał o zastępowaniu chlorem wodoru w wosku i olejku terpentynowym, później w kwasie trójchlorooctowym, którego sole wykazywały wielkie podobieństwo do octanów. Wkrótce stwierdzono, że substytucja dotyczy nie tylko atomów wodoru, ale też udaje się zastępować tlen selenem lub siarką, przy czym właściwości substancji, w której dokonano podstawienia prawie się nie zmieniają. Zaczęto więc wyrażać pogląd, że właściwości związków zależą bardziej od budowy wewnętrznej molekuł aniżeli od składu pierwiastkowego.

Kiedy Dumas nieopatrznie posunął się jeszcze dalej i obwieścił, że w związkach organicznych mogą być podstawione wszystkie pierwiastki, nie wyłączając węgla, naraził się na kpiny i stał się przedmiotem sławnego, wielokrotnie powtarzanego żartu, a mianowicie: w 1840 roku zamieścił Liebig w swoim czasopiśmie „Annalen für Chemie” rzekomą korespondencję z Paryża o tym, iż tamtejszym uczonym udało się w octanie manganu wszystkie pierwiastki (węgiel, wodór, tlen, mangan) zastąpić chlorem i otrzymany produkt, chociaż złożony tylko z chloru,

zachował niezmienione właściwości octanu manganu. W przypisie korespondent dodawał, że w modnych magazynach paryskich pojawiły się już rozmaite tkaniny zrobione tylko z samego chloru.

Mimo potknięć i chwilowej kompromitacji, badania doświadczalne związane z substytucją rozwijały się szybko. Zauważono, że nie tylko pierwiastki mogą w związkach organicznych zajmować miejsca wodoru, ale także rodniki, np. elementy kwasów uzyskiwanych z tlenków azotu. Dowodów na słuszność poglądów o substytucji dostarczały udane podstawienia odwrotne, jak eliminacja chloru przez wodór w kwasie trójchlorooctowym, który skutkiem tego przekształcał się w zwykły kwas octowy.

Jak wcześniej dualizm w połączeniu z rodnikami Berzeliusa miał wyjaśniać budowę związków i wszystkie procesy chemiczne, tak później „szkoła francuska” starała się zastąpić dualizm substytucją, rozwijając stopniowo na gruncie tego pojęcia całą teorię.

Rodniki Laurenta

Teoria substytucji rzeczywiście wyjaśniała wiele zjawisk chemii organicznej, dostarczając jednocześnie uzasadnienia dla unitarnych wyobrażeń o budowie materii. Doświadczalnego uzasadnienia dostarczały natomiast obserwacje. Zauważono np., że w połączeniach kwasu siarkowego ze związkami organicznymi sole baru nie wytrącają osadów. Podobnie chlor w połączeniach organicznych nie tworzy osadu z azotanem srebra. Były to spostrzeżenia zaskakujące, ponieważ sole baru i azotan srebra stosowano jako czułe odczynniki analityczne do ilościowego oznaczania siarczanów i chlorków. Nasunęło to myśl o możliwej analogii między budową związków chemicznych i kryształów, zwłaszcza że większość wyizolowanych kwasów i soli organicznych miała postać krystaliczną. Łatwo więc można było sobie wyobrazić cząsteczki jako kryształy, które w wyniku reakcji chemicznych ulegają powiększeniu lub „rozłupaniu”.

Tak widział cząsteczki Auguste Laurent. Sądził, że pojedyncze atomy lub ich zespoły gromadzą się wokół pewnego centrum, zupełnie jak krystalizujące w nasycionym roztworze substancje. To swoiste „centrum krystalizacji” cząsteczki związku chemicznego Charles Gerhardt nazwał resztą. Reszty Gerhardta były różnorodnymi kompleksami atomów, powstającymi na skutek szczególnie dużego powinowactwa występującego między niektórymi pierwiastkami. Utwory te nie miały realnej egzystencji ani nawet stałego składu, gdyż ta sama substancja mogła w różnych przemianach pozostawiać różne reszty, te zaś w wyniku substytucji innymi resztami lub atomami mogły być rozmaicie przekształcane. Dla unitarystów reszty Gerhardta miały walor ideowy, nie nadawały się natomiast ani do porządkowania materiału doświadczalnego, ani tym bardziej do klasyfikacji znanych związków, których liczba rosła w znacznym tempie.

W latach 1836–1837 Laurent sformułował nową teorię rodników. Była ona syntezą wiedzy płynącej z analiz ilościowych powiązanej z teorią atomistyczną. Z chaosu informacyjnego wokół atomów i molekuł, rodników i substytucji wydo był Laurent to, co wydawało się pewne i sprawdzone, czyli właściwości chemiczne substancji i ich wzory empiryczne. Laurent uważał, że cząsteczki związków organicznych są połączeniami rodników między sobą lub rodników z atomami różnych pierwiastków. Rodniki natomiast składają się z atomów węgla w indywidualnej (ale stałej dla każdego indywidualum) liczbie, ułożonych według określonego porządku i połączonych z innymi pierwiastkami. Laurent wyróżniał rodniki zasadnicze i pochodne; pierwsze zbudowane są tylko z węgla i wodoru, drugie zaś są zmodyfikowane przez substytucję. Każdemu zasadniczemu rodnikowi odpowiadała więc pewna grupa rodników pochodnych.

Właściwości substancji organicznych byłyby zależne, według tej teorii, nie tylko od samego rodnika, ale również od rodzaju i liczby przyłączonych atomów. Jeśli np. w jakiejś reakcji chemicznej do rodnika etylowego przyłączają się dwa równoważniki (atomy) tlenu, wówczas powstaje aldehyd, którego odczyn jest obojętny. Jesliby jednak ten sam rodnik przyłączył cztery atomy tlenu, to powstałby kwas octowy jednozasadowy. Przyłączenie sześciu atomów tlenu prowadzi by musiało do uzyskania kwasu trójzasadowego. Laurent zauważył, że takie pierwiastki jak chlor, brom, tlen przyłączają się zawsze w ilościach wyrażających się parzystymi liczbami równoważników (najczęściej 2, 4 lub 6).

Auguste Laurent grupował związki według rodników zasadniczych oraz ich pochodnych, tworząc rodziny czy też typy, z których większość nie zdobyła sobie trwałego miejsca w nauce (np. analeidy, halidy, kafidy, protagenidy). Pomysł rodników, lepiej niż ich twórca, wykorzystali inni. Przede wszystkim myśl o przydatności rodników Laurenta do celów systematyki podchwycił Charles Gerhardt. W swoim podręczniku chemii organicznej, wydanym w 1842 roku, przedstawił szereg związków organicznych uporządkowanych według wzrastającej liczby atomów węgla w cząsteczce, czyli dokładnie według wzrastających rodników zasadniczych Laurenta. Gerhardt nazwał proponowany sposób porządkowania stopniowaniem palności.

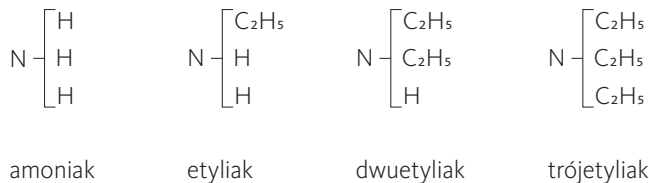
Podejście takie początkowo mogło się wydawać niedorzeczne, ponieważ nie tylko niczego nie ułatwiało, ale pociągało za sobą pomieszanie różnorodnych substancji, jeszcze zwiększając istniejący bezład. Wkrótce jednak zobaczono, że metoda ta prowadzi do wykrycia ważnych prawidłowości. Porządkowanie substancji według wzrastającej liczby atomów węgla i wodoru przy jednoczesnym zachowaniu niezmienionej liczby atomów innych pierwiastków okazało się bowiem w praktyce jednoznaczne z szeregowaniem związków o zbliżonych właściwościach chemicznych. W ten sposób powstał najpierw szereg alkoholi, później kwasów tłuszczowych, węglowodorów itd. Szeregi te otrzymały nazwę

homologicznych. Odkrycie zjawiska homologii było dla chemii organicznej niezwykle użyteczne praktycznie i ważne teoretycznie. Rodnikom Laurenta nadało przy tym weryfikowalny doświadczalnie sens. Rodniki te stały się podstawowym elementem teorii typów Gerhardta.

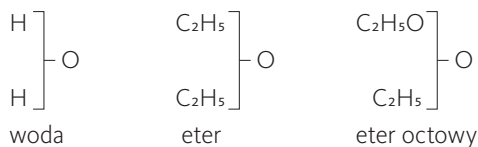
Teoria typów

Badania chemiczne odkrywanych alkaloidów, tych biologicznie czynnych substancji wyodrębnianych z materiału roślinnego i zawierających azot, przyczyniły się do wysunięcia tezy, iż są one zbudowane jak amoniak. Już pierwsze doświadczenia z morfiną wykazały, że amoniak wywiązywał się podczas suchej destylacji tego preparatu. Jöns Jacob Berzelius wyprowadził stąd wniosek, że alkaloidy stanowią rodzinę połączeń amoniaku z innymi ugrupowaniami lub pierwiastkami. Gdy w 1849 roku Charles Adolphe Wurtz odkrył grupę „amoniaków organicznych”, czyli substancji uzyskanych z amoniaku przez substytucję atomu wodoru rodnikami alkoholowymi, Jean Baptiste Dumas zaopiniował, że alkaloidy zawierają grupę NH_2 , w czym przypominają amidy.

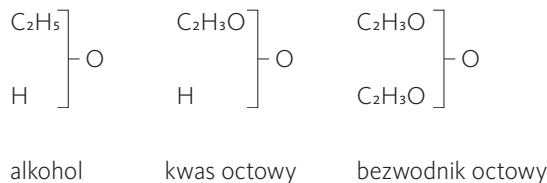
Odkrycie amoniaków organicznych potwierdzało teorię substytucji, zwłaszcza gdy Augustowi Wilhelmowi Hofmannowi udało się opracować doświadczalną metodę otrzymywania tych związków przez zastąpienie jednego, dwóch lub wszystkich trzech atomów wodoru w cząsteczce amoniaku rodnikami alkoholowymi. Unitarny zapis amoniaków wyglądał następująco:



Początkowo zamiast N pisano Az (azot) i indeksy cyfrowe umieszczano u góry symboli literowych. Podobne „poglądowe” wzory zastosował Alexander William Williamson dla opisanja eterów, przy czym starał się wykazać, że związki te powstają na skutek podstawienia rodnikami jednego lub obu atomów wodoru w cząsteczce wody.



Williamson przypuszczał, że taką samą budowę jak woda mają również kwasy i alkohole. Różnice byłyby wówczas zależne jedynie od rodzaju i liczby rodników.



W poszukiwaniu analogii Williamson nie ograniczał się li tylko do samych związków organicznych, albowiem do typu wody zaliczał również tlenki i wodorotlenki metali oraz niektóre sole mineralne.



Do istniejących już typów amoniaku i wody Charles Gerhardt dodał typ wodoru i typ kwasu solnego. Podzielał pogląd Auguste'a Laurenta, że cząsteczki wodoru, a także innych substancji gazowych zbudowane są z dwóch atomów lub rodników (jak cyjanek cyjanu). Typem wodoru określał Gerhardt wszystkie substancje złożone z dwóch atomów lub ugrupowań, identycznych lub różnych, byleby równoważnych z jednym atomem wodoru. Do tego typu należały aldehydy, acetony, wiele węglowodorów oraz rodniki alkoholowe – etyl i metyl – odkryte przez Hermanna Kolbego i Edwarda Franklanda.

Typ kwasu solnego początkowo obejmował chlorki, bromki oraz jodki mineralne i organiczne. Właściwie nie różnił się od typu wodoru, przy założeniu, że w cząsteczce kwasu solnego równie dobrze może być zastąpiony atom wodoru jak chloru. Dlatego też Gerhardt zrezygnował z tego rozróżnienia.

Grupując substancje chemiczne według typów amoniaku, wody i wodoru, Gerhardt zauważył, że ciała, których budowie przypisywał ten sam schemat, często wykazywały zupełnie odmienne właściwości chemiczne. W typie wody występowały obok siebie mocne zasady, związki obojętne i kwasy. Znajdował się tam bowiem i potaż żrący (wodorotlenek potasu), i woda wraz z alkoholami, i kwas azotowy oraz octowy. Aby wyjaśnić to dziwne zjawisko, Gerhardt, zdeklarowany unitarysta i nieodrodny uczeń Dumasa, zrobił ukłon w kierunku czystego dualizmu Berzeliusa. Pierwszym tego przejawem było przyznanie, iż o właściwościach ciał decyduje nie tylko sposób ułożenia atomów i rodników w cząsteczce,

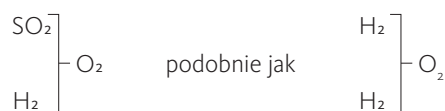
ale także ich charakter. Tony zapatrywań dualistycznych zabrzmiały jeszcze wyraźniej, gdy odczyn zasadowy potażu nie dawał się inaczej wyjaśnić, jak tylko obecnością atomu metalu elektrododatniego (potasu), a kwasowość kwasu azotowego i octowego – występowaniem rodników utlenionych.

Bez uciekania się do dualizmu problem kwasowości i zasadowości był trudny do rozwiązania. Zgadzano się co do tego, że charakter kwasowy nadają substancjom pierwiastki elektroujemne (chlor, brom, tlen itp.). W ten sposób łatwo można było np. wytłumaczyć przemianę zasadowej aniliny w obojętną trójchloroanilinę. Podobnie rzecz się miała z amidami jedno, dwu i trójpodstawionymi. W przypadkach, kiedy podstawnikami były rodniki kwasowe, otrzymane amidy miały charakter kwaśny.

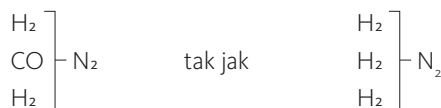
Chociaż w sporze dualistów z unitarystami szala zwycięstwa przechyliła się na stronę tych ostatnich, szczególnie gdy przedmiotem rozważań były związki organiczne, to jednak zdarzało się, że dualizm i na tym polu miewał osiągnięcia. Jednym z ważniejszych było opracowanie metody otrzymywania węglowodorów nasyconych poprzez elektrolizę wodnych roztworów soli kwasów karboksylowych. Dokonał tego w 1848 roku niemiecki chemik organik Herman Kolbe. Reakcja elektrolizy octanu sodu, podczas której na anodzie wydzielano się etan, nosi nazwę syntezy Kolbego.

Wprowadzone przez unitarystów porównanie molekuly do kryształu było ciągle jeszcze aktualne. Trzy główne typy, które wyróżniano w budowie związków chemicznych, traktowano jako swoiste odpowiedniki typów krystalograficznych. Argumentów przemawiających za tym nie brakowało. Wszakże podobieństwo kryształów wcale nie oznaczało podobieństwa innych cech. Saletra chilijska i szpat wapienny krystalizują jednakowo w romboedry, co nie przeszkadza, że ich właściwości są całkowicie różne. Odmiennymi ciałami są także kamfora i jodek srebra, chociaż obie te substancje krystalizują w piramidy sześciokątne.

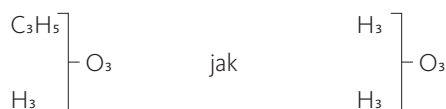
Teoria typów miała oczywiście swoich przeciwników. Do najbardziej nieprzejednanych należał Kolbe, który wtłoczenie wszystkich związków chemii organicznej i mineralnej w ramki trzech czy czterech typów uważał za nie dający się pogodzić z nauką schematyzm. Zdecydowanie więcej jednak było zwolenników, którzy jakby w odpowiedzi na ten zarzut, znajdowali ciągle nowe typy. Pojawiły się więc typy podwójne, potrójne, wielokrotne i mieszane. Na przykład do podwójnego typu wody zaliczano kwas siarkowy, co ilustrowano następująco:



Przykładem podwójnego typu amoniaku był mocznik:



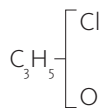
Potrójny typ wody miał odpowiadać budowie gliceryny:



Sześciokrotny typ wody określał cząsteczkę wodorotlenku żelaza:

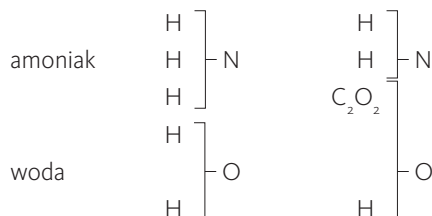


Typem mieszanym kwasu solnego i wody była epichlorhydryna o następującym wzorze:



gdzie rodnik C_3H_5 zastępował 3 atomy wodoru.

Typem mieszanym amoniaku i wody był kwas oksamidowy:



Chaos narastał coraz bardziej. Te same substancje miały kilka, lub nawet kilkanaście wzorów. Pilną potrzebą stało się zredukowanie liczby typów. Propozycję wyjścia z tej sytuacji przedstawił Friedrich August Kekulé, starając się uzasadnić, że wszystkie typy główne i pochodne dadzą się sprowadzić do jednego, mianowicie do typu cząsteczki wodoru. W ten sposób teoria znalazła się znów w punkcie wyjścia, ale znaczenia nabrały rodniki Laurenta jako ugrupowania

węgla i wodoru, w których można dokonywać substytucji. Badając reakcje rodników, Edward Frankland zauważył, że przebiegają one nie w sposób przypadkowy, lecz z zachowaniem określonych reguł. Zwłaszcza obserwacje syntez związków metaloorganicznych przyniosły ważne dla dalszego rozwoju chemii rezultaty. Analiza wskazywała, że poszczególne metale przyłączają określoną, charakterystyczną dla siebie liczbę rodników (1, 2 lub 3). Dalsze analizy prowadziły do wniosku, że jest to indywidualna cecha pierwiastków. Przyczyniło się to niebawem do sformułowania niezmiernie użytecznej koncepcji wartościowości (nazywanej początkowo atomowością), na gruncie której niemal natychmiast zaczęto konstruować wzory strukturalne, a później także nowe teorie wyjaśniające budowę i stechiometryczny skład związków chemicznych. W języku matematycznym wartościowość wyrażała się jako stosunek masy atomowej pierwiastka do jego równoważnika chemicznego.

TEORIA STRUKTURALNA

Pierwszym uczonym, który głosił, że wartościowość węgla wynosi cztery i że atomy tego pierwiastka mogą łączyć się między sobą, wykorzystując jedno lub



Archibald Scott Couper

(1831–1892)

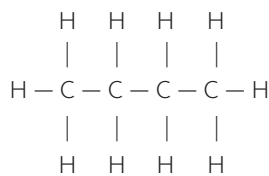
Był synem właściciela fabryki włókienniczej w Szkocji. Studiował filozofię, logikę i języki na uniwersytetach w Glasgow i Edynburgu. W czasie studiów zainteresował się chemią. Wyjechał do Niemiec, aby odbyć praktyki w niemieckich laboratoriach chemicznych. Później udał się do Paryża i podjął studia w laboratorium Charles'a Adolphe'a Wurtza. Był znakomitym teoretykiem i bardzo zdolnym eksperymentatorem. W 1858 roku przygotował pracę *O nowej teorii chemii*, prosząc Wurtza o spowodowanie przedstawienia jej Akademii Nauk w Paryżu. Ten jednak niczego w tej sprawie nie uczynił, co gorsza, wkrótce podobną koncepcję ogłosił Kekulé. Po krzywdzie doznanej ze strony Wurtza, Couper powrócił do Edynburga i podjął pracę naukową na tamtejszym uniwersytecie. Wurtz i Kekulé, zaprzyjaźnieni i współpracujący od lat, wyśmiali jego protesty dotyczące pierwszeństwa. Cała sława autorstwa teorii strukturalnej przypadła Kekulému. Po śmierci Kekulégo, jego następcą na uniwersytecie w Bonn, profesor Richard Anschütz, zainteresował się sprawą Coupera i odtworzył całą historię. Zaczęto właściwie oceniać oryginalność i wkład Coupera do teorii budowy związków węgla, ale sam zainteresowany już tego nie doczekał.

więcej swoich wiązań, był Archibald Scott Couper. Couper, również jako pierwszy, przedstawił wiązania graficznie, w postaci kresek, co stosuje się do dziś. Pracę *O nowej teorii chemii* przygotował na początku 1858 roku w Paryżu, w laboratorium Charles'a Adolphe'a Wurtza, którego poprosił o jej przekazanie Dumasowi. Dumas bowiem, w odróżnieniu od Wurtza, był członkiem Francuskiej Akademii Nauk i mógł temu gremium zreferować teorię Coupera. Jednakże Wurtz prośby nie spełnił; co więcej, zaczął używać wzorów Coupera, nie wspominając o ich autorze. Pracę Coupera przedstawił w końcu Dumas na posiedzeniu Akademii 7 czerwca 1858 roku, ale stało się to kilka tygodni po ogłoszeniu podobnych koncepcji przez Kekulégo.

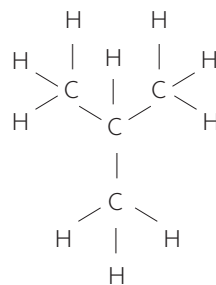
Nowa teoria wprowadzała wzory strukturalne związków organicznych, w których atomom węgla zostały przypisane cztery wiązania. Część tych wiązań mogła być zajęta wskutek tworzenia się krótszych lub dłuższych łańcuchów węglowych. Pozostałe umożliwiały przyłączanie innych atomów lub rodników.

Wzory strukturalne uwidaczniały nie tylko to, jakie atomy wchodzi w skład związku, ale również w jaki sposób są ze sobą powiązane. Dawało to asumpt do interpretacji właściwości substancji w zależności od chemicznej budowy cząsteczek. Wyjaśniało również wiele problemów dotyczących związków organicznych, np. zjawisko izomerii optycznej.

Jednakże tworzenie wzorów strukturalnych wcale nie było rzeczą łatwą. Na podstawie analizy wykonanej ilościowo można było tylko obliczyć wzór sumaryczny badanego związku, czyli ustalić, ile jakich atomów wchodzi w skład cząsteczki. Strukturalne ich skonfigurowanie stanowiło natomiast prawdziwą łamigłówkę. Z pomocą przychodziły w tym względzie właściwości fizyczne i chemiczne oraz znajomość szeregów homologicznych. Przykładem trudności może być stosunkowo prosty związek chemiczny – butan – o wzorze sumarycznym C_4H_{10} . Próba strukturalnej konfiguracji związku prowadzi do dwóch możliwości: układu z łańcuchem prostym oraz z łańcuchem rozgałęzionym. Istotnie znane są dwa butany (butan i izobutan). Są to bezbarwne gazy, które różnią się temperaturą wrzenia, gęstością i właściwościami chemicznymi, czyli w istocie są to odmienne substancje.



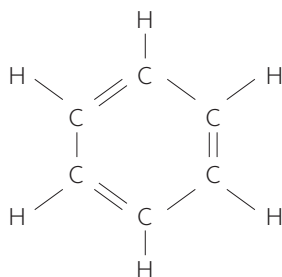
butan



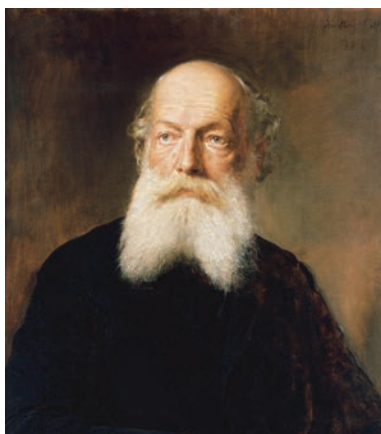
izobutan

Teoria strukturalna sprawdzała się bardzo dobrze w przypadku związków alifatycznych, natomiast zawodziła w odniesieniu do benzenu i innych substancji aromatycznych, izolowanych np. z olejków roślinnych. Na podstawie analizy ilościowej benzenu wiedzano, że cząsteczka tego związku zawiera 6 atomów węgla i 6 atomów wodoru. Jak ułożyć te atomy, aby wszystkie wiązania węgla mogły zostać wykorzystane do przyłączenia tak małej ilości wodoru?

Problem ten rozwiązał Friedrich August Kekulé. Połączył on obydwa końce łańcucha węglowego, tak że utworzyły zamknięty obwód w kształcie sześciokątnego pierścienia. Atomy węgla w pierścieniu połączone były ze sobą na przemian pojedynczym i podwójnym wiązaniem. Pozostałe wiązania zajmowały atomy wodoru.



Swój pomysł zweryfikował Kekulé doświadczalnie. Wykonał wiele reakcji chemicznych z udziałem benzenu i stwierdził, że można je doskonale zinterpretować na podstawie przyjętego wzoru pierścieniowego. Od tamtej pory tysiące chemików zajmowało się strukturalną budową benzenu i innych związków aromatycznych. Zaproponowany przez Kekulégo wzór pierścieniowy, z niewielkimi modyfikacjami, przetrwał do dziś.



Friedrich August Stradonitz von Kekulé

(1829–1896)

Studiował w Giessen architekturę, ale zafascynowany wykładami Liebiga, porzucił architekturę dla chemii. Za radą Liebiga kontynuował studia w laboratorium Dumasa w Paryżu. Później przez półtora roku pracował w Szwajcarii, a następnie Liebig znalazł mu pracę u swego dawnego ucznia, kierującego szpitalem w Londynie. Po dwóch latach Kekulé udał się na dalszą edukację do Heidelbergu. W latach 1858–1867 był profesorem uniwersytetu w Gandawie, po czym przeniósł się do Bonn, by do końca swych dni pracować na tamtejszym uniwersytecie.

PRÓBY KLASYFIKACJI PIERWIASTKÓW – UKŁAD OKRESOWY

W miarę rozwoju chemii liczba znanych pierwiastków stale się powiększała. Zachodziła potrzeba jakiegoś ich uporządkowania, zwłaszcza że badania właściwości fizycznych i chemicznych pierwiastków wskazywały na istnienie podobieństw pomiędzy niektórymi z nich. Na istnienie podobieństw pierwszy zwrócił uwagę profesor uniwersytetu w Jenie, Johann Wolfgang Döbereiner. Miało to miejsce w 1829 roku.

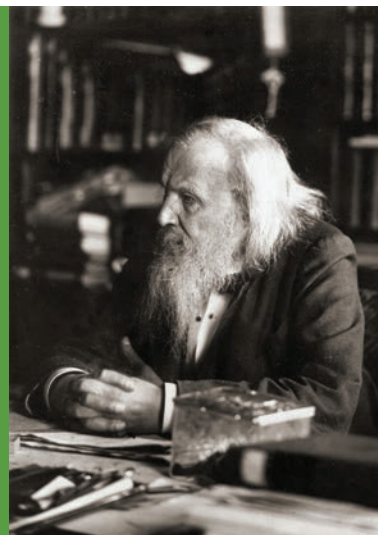
Döbereiner, kierując się masami atomowymi, wyznaczanymi względem wodoru, ustawiał pierwiastki po trzy, w taki sposób, że masa atomowa pierwiastka środkowego była w przybliżeniu średnią arytmetyczną z mas dwóch pozostałych pierwiastków, np. lit (7), sód (23), potas (39); albo chlor (35), brom (80), jod (127). Stosując konsekwentnie to matematyczne kryterium, umieścił większość znanych wówczas pierwiastków w grupach, które nazwał triadami. Okazało się przy tym, że pierwiastki w poszczególnych triadach wykazują daleko idące analogie właściwości chemicznych.

Nieco ponad 30 lat później John Alexander R. Newlands uszeregował pierwiastki według rosnących mas atomowych i stwierdził, że co osiem miejsc

Dmitrij Mendelejew

(1834–1907)

Urodził się w Tobolsku na Syberii jako syn dyrektora gimnazjum. Był najmłodszy z czternaściorga dzieci. Ojca stracił w dzieciństwie, rodzina znalazła się wówczas w trudnej sytuacji materialnej. By zapewnić byt dzieciom, matka próbowała uruchomić nieczynną hutę szkła, pożar udaremnił jednak to przedsięwzięcie. Zapadła więc decyzja o wyjeździe do Moskwy. Mendelejew podjął naukę w Instytucie Pedagogicznym kształcącym nauczycieli szkół średnich. Studiował matematykę, chemię i fizykę. Szkołę ukończył z odznaczeniem. Ze względu na słaby stan zdrowia jako miejsce pracy wybrał południową Rosję. W 1854 roku przeniósł się do Petersburga, a następnie został wysłany na zagraniczny staż naukowy. Najpierw pracował w Paryżu, później w Heidelbergu pod kierunkiem Roberta Wilhelma Bunsena i Gustava Roberta Kirchhoffa. Wziął udział w pierwszym światowym zjeździe chemików, który odbył się w 1860 roku w Karlsruhe, po czym powrócił do Rosji. Zamieszkał w Petersburgu, gdzie ożenił się i gdzie otrzymał stanowisko profesora na uniwersytecie. Pochłonięty pracą naukową nie lubił tracić czasu nawet na fryzjera – strzygł się tylko raz w roku.



w szeregu występowało uderzające podobieństwo właściwości (pierwszy pierwiastek był podobny do ósmego, drugi do dziewiątego itd.). Tę zdumiewającą regularność nazwał Newlands prawem oktav. Zgodnie z tym prawem pogrupował pierwiastki, wybierając co ósmy. Tym sposobem otrzymał siedem grup ciał o zbliżonych właściwościach chemicznych.

Jednakże odkrycie Newlandsa nie trafiło wówczas do przekonania uczonych z Królewskiego Towarzystwa Chemicznego, gdzie referował swoje spostrzeżenia. Przeciwnie – stało się powodem do żartów i kpin na temat gam muzycznych w chemii. Oktawy Newlandsa zostały natomiast potraktowane z całą powagą przez Juliusa Lothara Meyera w Karlsruhe i Dmitrija Mendelejewa w Petersburgu.

Meyer zainteresował się pierwiastkami wykazującymi podobne właściwości chemiczne i uszeregował je według ich wartościowości. Powstała w ten sposób tablica złożona z szeregów i kolumn. Zajął się następnie wartościami mas atomowych pierwiastków w kolumnach i spostrzegł, że zachodzi między nimi zależność matematyczna jak w triadach Döbereinera. Swoją układ pierwiastków Meyer opublikował w 1864 roku.

Nieco inaczej do tego zagadnienia podszedł Mendelejew. Postanowił ułożyć pierwiastki według wzrastających wartości mas atomowych. Zauważył przy tym, że okresowo występuje podobieństwo właściwości chemicznych. Nie były to okresy równe, tak jak oktawy, ale następowały z określoną prawidłowością. Dwa pierwsze okresy liczyły po 8 pierwiastków, dwa następne – po 18. Odkrycie Mendelejewa zostało nazwane **prawem okresowości**. Tablica Mendelejewa została wydrukowana po raz pierwszy w 1869 roku. Zawierała 63 pierwiastki i kilkanaście pustych miejsc, przewidzianych dla pierwiastków jeszcze nieodkrytych. Poszukiwanie „brakujących” pierwiastków stało się o tyle łatwiejsze, że Mendelejew dość precyzyjnie określił ich właściwości. Dzięki nowym metodom analizy, a zwłaszcza spektroskopii, puste miejsca zostały niebawem wypełnione. Prawo okresowości pozwoliło również na skorygowanie błędnie wyznaczonych mas atomowych niektórych pierwiastków.

Tablica Mendelejewa była przez następne dziesięciolecia poprawiana i uzupełniana. Współcześnie mało przypomina swój pierwowzór, ale jej założenie ideowe, prawo okresowości oraz przydatność dydaktyczna pozostały trwałe i niezmiennie.

— 70 —

но въ ней, кѣмъ является, уже ясно выражается приближность къ ставленнаго мною начала ко всей совокупности элементовъ, надъ которыхъ извѣстна съ достовѣрностію. На этого разѣ и желая преимущественно найти общую систему элементовъ. Вотъ этотъ опытъ:

			TI=50	Zr=90	γ=180,
			Y=51	Nb=94	Ta=182,
			Cr=52	Mo=96	W=186,
			Mn=55	Rh=104,4	Pt=197,1
			Fe=56	Re=104,4	Ir=198,
			Ni=Co=59	Pl=106,6	Os=199,
			Cu=63,4	Ag=108	Hg=200,
II=1	Be=9,1	Mg=24	Zn=65,2	Cd=112	
	B=11	Al=27,4	γ=68	Ir=116	Am=197?
	C=12	Si=28	γ=70	Sr=118	
	N=14	P=31	As=75	Sb=122	Bi=210
	O=16	S=32	Se=78,4	Te=128?	
	F=19	Cl=35,5	Br=80	I=127	
Li=7	Na=23	K=39	Rb=85,4	Cs=133	Tl=204
		Ca=40	Sr=87,6	Ba=137	Pb=207,
		γ=45	Ce=92		
		γEr=56	La=94		
		γYt=60	Di=95		
		γIn=75,8	Th=118?		

а когда приводить въ разныхъ разѣлахъ различныя измѣненія разностей, что было въ главнѣйшій части предыдущей таблицы. Не въ прѣдѣлахъ принадлежать при составленіи системы очень много выходящихъ членовъ. То в другое мало вышло. Мѣя является притомъ, какъбы естественно составили бы другую систему (примѣрными есть классы), но в извѣстны для образованія не только въ извѣстныхъ результатахъ. Слѣдствіемъ же этого могутъ являться то разнообразіе составовъ, какое возможно при допущеніи основнаго начала, изложеннаго въ этой статьѣ.

Li	Na	K	Ca	Rb	Ag	Cs	TI
7	23	39	63,4	85,4	108	133	204
Be	Mg	Ca	Zn	Sr	Cd	Ba	Pb
9,1	24	40	65,2	87,6	112	137	207
B	Al	—	—	—	—	—	—
11	27,4	—	—	—	—	—	—
C	Si	—	—	—	—	—	—
12	28	—	—	—	—	—	—
N	P	—	—	—	—	—	—
14	31	—	—	—	—	—	—
O	S	—	—	—	—	—	—
16	32	—	—	—	—	—	—
F	Cl	—	—	—	—	—	—
19	35,5	—	—	—	—	—	—

Pierwsza opublikowana tablica Mendelejewa (1869)

Główne kierunki współczesnej chemii

W drugiej połowie XIX wieku teoretyczne podstawy chemii jako nauki były już ugruntowane. Na wszystkich uniwersytetach funkcjonowały studia chemiczne – zwykle w ramach wydziału filozoficznego; chemia „czysta” bowiem stanowiła jeden z kierunków filozofii. Inaczej rzecz się miała z chemią „stosowaną”. Ta dziedzina wiedzy znalazła swoje autonomiczne miejsce na uczelniach politechnicznych, gdzie utworzono wydziały technologii chemicznej. Zaczęły również powstawać instytuty badawcze, niezależne organizacyjnie od placówek akademickich, zajmujące się możliwościami praktycznych zastosowań nowych odkryć. Nauka o przemianach zachodzących w materii przyciągała coraz więcej uczonych i szybko się rozwijała, jak nigdy wcześniej.

Chemia organiczna, o której jeszcze kilkadziesiąt lat temu sądzono, że podlega zupełnie innym prawom niż materia nieożywiona, ukazała fascynujące perspektywy poznawcze. Izolowanie naturalnych substancji, tworzących się w procesach fizjologicznych organizmów żywych, a następnie poddawanie ich różnym reakcjom chemicznym doprowadziło do otrzymania ogromnej liczby nieznanych wcześniej i na ogół niewystępujących w przyrodzie związków, które ze względu na swą genezę, nosiły także miano organicznych.

CHEMIA ORGANICZNA

Już w latach 50. XIX wieku znano o wiele więcej substancji organicznych sztucznie otrzymywanych aniżeli spotykanych w naturze. Coraz częściej także udawało się uzyskiwać w drodze syntezy preparaty o właściwościach analogicznych jak produkty naturalne. Obecnie liczba związków organicznych opisanych

William Henry Perkin

(1838–1907)

Gdy miał 15 lat, rozpoczął studia w Londynie. Dwa lata później został asystentem profesora chemii, Augusta Hofmanna. Był zapałym chemikiem. W swoim domu urządził laboratorium, w którym spędzał każdą wolną chwilę. W tym czasie bardzo zajmowano się alkaloidami i syntezą związków organicznych. Młody entuzjasta podjął ambitną próbę syntezy chininy. Jednak zamiast białego proszku otrzymał czarną lepłą masę. Jako materiał wyjściowy do następnej próby wytwarzania chininy, potraktował anilinę. Tym razem również powstała czarna masa, która jednak podczas ekstrakcji alkoholem przekształciła się w substancję barwną. Znany farbierz ocenił nowy barwnik pozytywnie, co wystarczyło, aby Perkin przerwał studia i zajął się organizacją produkcji. Wraz z ojcem rozpoczął budowę fabryki. Wkrótce barwnik, pod handlową nazwą moweina, trafił na europejskie rynki.



w literaturze chemicznej, zbadanych pod względem składu i budowy grubo przekracza milion.

Barwniki

Ważne wydarzenie, spowodowane całkiem przypadkowym odkryciem, miało miejsce w 1856 roku. Była to dokonana przez Williama Henry'ego Perkina synteza moweiny – purpury anilinowej – nadającej się do farbowania tkanin, której produkcja w ilościach przemysłowych przyniosła odkrywcy poważne zyski. Moweina była spektakularnym przykładem ekonomicznego potencjału, o jaki wcześniej chemii nie podejrzewano.

Purpura anilinowa nie była pierwszym sztucznym barwnikiem. Wcześniej wytwarzano we Francji tzw. purpurę francuską. Moweina okazała się lepsza, chociaż nie była ani tak dobra, ani tak trwała jak barwniki naturalne. Była natomiast łatwiej dostępna i tańsza. Osiągnięcie Perkina polegało na przekształceniu reakcji laboratoryjnej w proces przebiegający w skali przemysłowej, a także na opracowaniu technologii wytwarzania dymiącego kwasu siarkowego i metody bezpiecznych operacji z udziałem benzenu.

Ponieważ przemysł włókienniczy stanowił wielki rynek zbytu, zagadnienie wytwarzania barwników stało się atrakcyjne dla badaczy i przedsiębiorców. W krótkim czasie pojawiło się wiele nowych preparatów. Do produkcji trafiła fuksyna, czerwony barwnik otrzymywany przez utlenienie aniliny. Jednakże najbardziej znaczące następstwa ekonomiczne przyniosła synteza alizaryny, która okazała się znacznie lepsza i o wiele tańsza niż jej roślinny odpowiednik, czyli barwnik izolowany z marzanny.

Kolejny syntetyk, sztuczne indygo, stosowane również obecnie do farbowania tkanin, zwłaszcza bawełnianych, otrzymał Marcelli Nencki w 1875 roku. Kilka naście lat później ruszyła przemysłowa produkcja tego barwnika, skutkiem czego naturalne indygo zostało praktycznie wyeliminowane z użycia.

Nencki zajął się następnie badaniami hemu – czerwonego barwnika krwi zawartego w hemoglobinie. Jako pierwszy zbadał i opisał właściwości spektroskopowe hematoporfiryny. W 1896 roku inny chemik, Leon Marchlewski, pracujący wówczas nad syntetycznymi barwnikami w Manchesterze, zauważył, że podobne właściwości spektroskopowe do hematoporfiryny ma filoporfiryna, wyodrębniona przez niego z chlorofilu zawartego w zielonych częściach roślin. O swoim spostrzeżeniu napisał do Nenckiego. Obaj uczeni, współpracując korespondencyjnie, wykazali chemiczne analogie między hemem a chlorofilem. Było to jedno z ważnych odkryć potwierdzających chemiczną wspólnotę świata roślinnego i zwierzęcego.

Leki

Chemiczna modyfikacja substancji izolowanych z materiałów roślinnych i zwierzęcych o właściwościach leczniczych oraz synteza nowych związków organicznych



Kazimierz Funk w swoim laboratorium,
Nowy Jork 1953

w celu otrzymania nowych leków stanowiły kierunek naukowej chemii rozwijający się nie mniej dynamicznie niż wiedza o barwnikach. Zresztą do odkrycia kilku ważnych preparatów leczniczych przyczyniły się bezpośrednio prace związane właśnie z barwnikami.

Badania struktury chemicznej żółtych barwników roślinnych doprowadziły na przełomie XIX i XX wieku do ustalenia struktury flawonowej, a następnie do laboratoryjnej syntezy układu flawonowego. Zapoczątkowało to rozwój chemii flawonoidów, nowej specjalności o wielkim znaczeniu dla biochemii i nauk o lekach. W czasie stulecia, które upłynęło od tamtych wydarzeń, poznano około 7000 związków flawonowych. Okazało się, że wiele z nich występuje w organizmach roślinnych w postaci glikozydów. Stwierdzono, iż wykazują one wielostronną aktywność biologiczną, dlatego też stały się podstawowymi składnikami licznej grupy leków. Szybko rozwijająca się chemia flawonoidów stanowi obecnie jeden z najważniejszych działów farmacji.

W początkach lat 30. XX wieku pojawiły się pierwsze leki sulfonamidowe o silnym działaniu antybakteryjnym. Odkrycie leczniczych właściwości tych substancji również miało związek z farbiarstwem. Zauważono mianowicie, że barwniki zawierające grupę sulfonamidową trwale łączą się z naturalnymi włóknami białkowymi (jedwabiem i wełną), a zatem wykazują dużą reaktywność biologiczną.

Poszukiwaniem leków w materiałach roślinnych zajmowali się obok chemików również przedstawiciele innych dyscyplin przyrodniczych. W 1911 roku

Kazimierz Funk, biolog i chemik, wyodrębnił z otrąb ryżowych substancję, która okazała się skuteczna w zwalczaniu groźnej, rozpowszechnionej wówczas wśród ludności terenów tropikalnych, choroby beri-beri. Substancję tę nazwał witaminą, a przyczynę występowania objawów beri-beri – awitaminozą. Obie nazwy przyjęły się, zyskując z czasem szerszy zakres znaczeniowy. Substancja wyizolowana przez Funka otrzymała symbol B₁. Późniejsze badania wykazały, że zawierała domieszki jeszcze innych witamin z grupy B. Funk kontynuował prace dotyczące wpływu niedoborów żywieniowych na etiologię różnych chorób. Oprócz witamin interesowały go także zagadnienia wpływu hormonów, przede wszystkim insulinowych, na procesy metabolizmu.

Nowe specjalności

Na gruncie poszukiwania nowych leków tendencje w kierunku podejmowania badań interdyscyplinarnych wystąpiły bardzo wcześnie. Tendencje te, w miarę narastania wiedzy, stawały się coraz bardziej widoczne we wszystkich naukach przyrodniczych. Zmieniał się także sposób uprawiania nauki. Efekty pracy zależały już nie tylko od pomysłowości i wiedzy poszczególnych uczonych, ale także, a może przede wszystkim, od wyposażenia pracowni w aparaturę badawczą. Indywidualna praca w zaciszu laboratorium stawała się anachronizmem i odchodziła w przeszłość. Coraz większego znaczenia nabierały duże zespoły pracujące wspólnie nad różnymi aspektami wybranego problemu bądź zjawiska i komunikujące się z podobnymi zespołami pracującymi w różnych ośrodkach naukowych na świecie.

Specjalnością interdyscyplinarną, która najwcześniej wyłoniła się z chemii organicznej, była **biochemia**, obecnie obszerna nauka zajmująca się chemicznym składem, strukturą i przemianami substancji występujących w żywych organizmach. Zakres badawczy biochemii obejmuje również inżynierię genetyczną i biotechnologię.

Bliska biochemii, ze względu na zagadnienie katalitycznego działania enzymów, jest **chemia związków heterocyklicznych i metaloorganicznych**. Organiczne związki kompleksowe stanowią natomiast rodzaj pomostu łączącego dwa tradycyjnie wyróżniane kierunki: chemię organiczną i nieorganiczną. Nowoczesnym kierunkiem jest **chemia bionieorganiczna** zajmująca się problematyką z pogranicza nauk chemicznych, biologicznych i technologii chemicznej. W centrum zainteresowań tego kierunku znajduje się zagadnienie połączeń metalicznych występujących w organizmach żywych oraz kwestia detoksykacji układów biologicznych.

Niezależnie od biochemii rozwijają się **chemia bioorganiczna** i **chemia produktów naturalnych** obejmujące syntezę, analizę oraz badania mechanizmów odpowiedzialnych za powstawanie i strukturę wewnętrzną związków. Do

tego działu należy również **stereochemia i synteza asymetryczna** mająca wielkie znaczenie dla wytwarzania leków i kosmetyków jako aktywnych biologicznie substancji chemicznych.

Począwszy od drugiej dekady XX wieku, w rezultacie współpracy chemików i fizyków, zaczęła kształtować się specjalność nosząca obecnie nazwę **chemii polimerów**. Zjawisko polimeryzacji zostało wprawdzie odkryte nieco wcześniej, ale pierwszym tworzywem o znaczeniu technicznym był wyprodukowany w 1907 roku bakelit, który bardzo szybko znalazł zastosowanie jako materiał izolacyjny w urządzeniach elektrycznych. Później, gdy opracowano metody syntezy bardzo długich cząsteczek, przypominających łańcuchy polipeptydowe (jak jedwab i wełna) oraz łańcuchy polisacharydów (jak bawełna i len), rozpoczęła się produkcja włókien syntetycznych. Pierwszym tego rodzaju materiałem był amerykański nylon, który pojawił się na światowym rynku już w 1938 roku. Obecnie chemicy, stosując rozmaite związki chemiczne jako substancje wyjściowe, uzyskują tworzywa syntetyczne o właściwościach przewyższających pod wieloma względami materiały naturalne. Osiągnięciem ostatnich lat są **chemia supramolekularna i nanotechnologia** zajmujące się procesami tworzenia samoorganizujących się, skomplikowanych powiązań międzycząsteczkowych. Produkuje się już syntetyki ulegające biodegradacji. Powstają nowe tworzywa o właściwościach dobrych przewodników prądu i półprzewodników. Ma to wielkie znaczenie techniczne, gdyż umożliwia niewyobrażalną wcześniej miniaturyzację elektronicznych układów scalonych.

W ciągu minionego stulecia nauki wywodzące się z szeroko rozumianej chemii organicznej odnotowały największe sukcesy. Przejawem tego jest choćby to, że wśród przedstawicieli tych nauk znajduje się największa liczba laureatów Nagrody Nobla.

CHEMIA FIZYCZNA

Drugą dziedziną, pod względem liczebności przyznanych Nagród Nobla, jest chemia fizyczna. Pod koniec XIX wieku był to kierunek, który dopiero zaczynał torować sobie drogę do programów akademickiego nauczania w uczelniach europejskich. Najstarszą katedrę chemii fizycznej miał uniwersytet w Lipsku. Katedrę tę zorganizował w 1871 roku Gustav Wiedemann, a po nim przejął przybyły z Rygi Wilhelm Ostwald. Na innych uniwersytetach zagadnienia chemii fizycznej także były coraz powszechniejsze, ale rzadko stanowiły oddzielny przedmiot z formalnie powołaną katedrą. Po części było to spowodowane brakiem dostatecznie licznej kadry naukowej, specjalizującej się w zakresie chemii fizycznej. Chemia fizyczna stawała się z czasem coraz bardziej dynamicznie rozwijającym się kierunkiem chemii nieorganicznej, co musiało prowadzić do jej stopniowej emancypacji.



Wilhelm Ostwald w swym laboratorium

Później rozwój tego kierunku potoczył się na tyle ekspansywnie, że objął również obszary zaliczane tradycyjnie do chemii nieorganicznej.

Już na początku XX wieku zakres chemii fizycznej obejmował statykę i kinetykę chemiczną, katalizę, elektrochemię, termodynamikę procesów chemicznych, teorię roztworów oraz badania właściwości układów koloidalnych. Obecnie jest to bardzo obszerna nauka, próbująca wyjaśnić, jak zbudowana jest materia, w jaki sposób zmienia się, przechodząc z jednej postaci w inną, i jakie zjawiska fizyczne temu towarzyszą. Powstały rozbudowane kierunki badań interdyscyplinarnych, w których niezwykle trudno określić, co jest przedmiotem chemii, a co innych nauk, przede wszystkim rozmaitych specjalności nowoczesnej fizyki. Wielkie postępy dokonano w zakresie **termodynamiki chemicznej** opisującej za pomocą równań matematycznych stany energetyczne przemian chemicznych, badającej

w szczególności zmiany entropii, entalpii oraz energii swobodnej w reagujących układach. **Kinetyka chemiczna**, czyli obserwowanie i przewidywanie zmiany stężeń substratów i produktów zachodzących w określonym czasie, ma wielkie znaczenie w projektowaniu wielkoprzemysłowych technologii. Z praktycznego punktu widzenia ważne jest zwłaszcza ustalanie indywidualnej dla każdego procesu roli czynników wpływających na szybkość reakcji, takich jak temperatura, ciśnienie, rodzaj rozpuszczalnika, dobór katalizatora.

Stosunkowo nową specjalnością jest **fotokemia** zajmująca się reakcjami chemicznymi przebiegającymi pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego. Warunkiem koniecznym zaistnienia tego wpływu jest absorpcja promieniowania przez układ reakcyjny. Absorpcja zaś przebiega zgodnie ze sformułowanym przez Alberta Einsteina prawem ekwiwalentności wzbudzenia. Pokrewna fotokemii jest **fonochemia**, zwana też **sonochemią**, badająca możliwości wykorzystania słyszalnych fal dźwiękowych i ultradźwięków do inicjowania i przyspieszania przebiegu reakcji chemicznych.

Na pograniczu chemii i fizyki kwantowej ukształtowała się **chemia budowy cząsteczek**, której najważniejszą specjalnością jest **chemia kwantowa**. Szczególnie dynamiczny rozwój tej specjalności nastąpił wraz z pojawieniem się maszyn matematycznych pozwalających dokonywać szybkich, coraz bardziej skomplikowanych obliczeń. Jednym z zadań chemii kwantowej jest bowiem tworzenie teoretycznych modeli wybranych obiektów mikrokosmosu, w którym rozpatrywane układy opisywane są za pomocą odpowiednich równań funkcji wielu zmiennych. Duże sukcesy w tej dziedzinie odniósł Włodzimierz Kołos. Zasłynął on obliczeniami energii dysocjacji cząsteczki wodoru. Uzyskane przez niego rozwiązanie było pierwszym w historii przypadkiem, gdy matematyczne modelowanie, uwzględniające postulaty kwantowe, okazało się bardziej dokładne niż rezultaty doświadczenia spektroskopowego.

Jednym z największych wydarzeń w historii chemii fizycznej było odkrycie fułerenów, nieznaney wcześniej, wielkocząsteczkowej struktury węgla, o właściwościach chemicznych zbliżonych do węglowodorów aromatycznych. Te niezwykle cząsteczki zawierają od kilkudziesięciu do kilkuset atomów węgla, tworzących pięcio- i sześćoatomowe pierścienie. Istnienie tych węglowych aglomeratów spostrzegł w 1985 roku angielski chemik Harold Kroto podczas spektroskopowego badania przemian związków węgla zachodzących w okolicach wygasłych gwiazd. W tym samym czasie w uniwersytecie w Houston zespół naukowców pracował nad możliwościami syntezy organicznej przez skierowanie wiązki laserowej na obracającą się tarczę grafitową. Kroto zainteresował się tymi doświadczeniami i dołączył do amerykańskiego zespołu. W naświetlanym laserem graficie zaobserwowano tworzenie się wieloatomowych cząsteczek węgla, które dawały taki sam obraz spektralny, jaki w swoich badaniach zaobserwował Kroto.

Powstało pytanie, jaką budowę strukturalną należy przypisać tym wielkim jednorodnym cząsteczkom?

Ustalone właściwości chemiczne i fizyczne sugerowały, iż powinny to być regularne i puste w środku bryły, zbudowane z połączonych ze sobą pięcio- i sześciokątnych pierścieni. Taką właśnie konstrukcję ma kopuła geodezyjna wieńcząca halę wystawową w Dallas, którą zaprojektował Buckminster Fuller. Podobną konstrukcję ma także piłka futbolowa. Od nazwiska architekta odkrywcy utworzyli nazwę dla nowych cząsteczek. Pierwszy zaproponowany przez nich model fulereny zawierał 60 atomów węgla i miał kształt dwudziestościanu ściętego. Fulereny tworzą kryształy molekularne, które otrzymały nazwę fulerytu. To trzecia, nieznaną wcześniej, odmiana alotropowa węgla. Za odkrycie fulerenów cały zespół otrzymał w 1996 roku Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii.

W przyrodzie fulereny występują w przestrzeni kosmicznej, w niektórych skałach oraz w niewielkich ilościach w sadzy węglowej. Obecnie otrzymuje się je na dużą skalę w procesie technologicznym. Znalazły wiele praktycznych zastosowań w przemyśle chemicznym oraz w elektronice.

ZŁOTY SEN ALCHEMIKÓW I CHEMIA NUKLEARNA

Gdy Dmitrij Mendelejew ogłosił w 1870 roku prawo okresowości i zaproponował zgodny z tym prawem układ 63 znanych wówczas pierwiastków, przewidywano, że do odkrycia pozostały jeszcze najwyżej 24 pierwiastki. Można było również dość dobrze określić ich spodziewane właściwości chemiczne i fizyczne. Natychmiast rozpoczęły się wielkie poszukiwania. Niezwykle pomocna okazała się metoda analizy spektralnej, wynaleziona na początku lat 60. XIX wieku przez Roberta Wilhelma Bunsena i Gustava Roberta Kirchhoffa. W metodzie tej wykorzystano zjawisko występowania charakterystycznego, odmiennego dla każdego z pierwiastków widma emisyjnego bądź absorpcyjnego. Porównywanie barwnych prążków światła, obserwowanych w spektroskopie, przypominało porównywanie linii papilarnych. Analiza widma pozwalała na szybkie ustalenie jakościowego składu próbki i łatwe wykrycie ewentualnej obecności pierwiastka o nieznanym wcześniej widmie. W ciągu następnych 75 lat „białe plamy na mapie chemii” zostały wypełnione, przy czym okazało się, że brakujących pierwiastków było więcej. Nieco ponad 20 lat po ogłoszeniu prawa okresowości William Ramsay odkrył gazy szlachetne występujące w powietrzu i umieścił je w dodatkowo utworzonej grupie „o” układu Mendelejewa. W tym samym czasie Wilhelm Conrad Roentgen odkrył promienie X (zwane rentgenowskimi) oraz właściwości promieniotwórcze uranu. W 1898 roku małżonkowie Maria Skłodowska-Curie i Pierre Curie zidentyfikowali dwa nowe pierwiastki promieniotwórcze: polon i rad, oraz wprowadzili



Blendra uranu

Maria Skłodowska-Curie

(1867–1934)

Urodziła się w Warszawie jako piąte dziecko nauczyciela gimnazjalnego, Władysława Skłodowskiego. Wcześniej straciła matkę, była wychowywana przez ojca i dalszą rodzinę. Jeszcze w czasie szkoły średniej, a potem po maturze, uczęszczała na tajne wykłady Uniwersytetu Latającego. Były to nielegalne kursy dla pragnących zdobyć wykształcenie Polek, ponieważ jako kobiety nie miały one w zaborze i całym państwie rosyjskim wstępu na studia. Maria pragnęła wyjechać do Paryża, by tam wstąpić na uniwersytet. Potrzebne fundusze chciała zdobyć, pracując jako prywatna nauczycielka. Przez trzy lata pracowała w Szczukach na Mazowszu, później otrzymała posadę w Warszawie. Przygotowywała się do studiowania nauk ścisłych. Pod kierunkiem kuzyna, Józefa Boguskiego (byłego asystenta Mendelejewa na uniwersytecie w Petersburgu), wykonywała ćwiczenia w pracowniach – fizycznej i chemicznej – w warszawskim Muzeum Przemysłu i Rolnictwa. Do Paryża wyjechała w 1891 roku. W ciągu trzech lat uzyskała na Sorbonie dwa licencjaty: z fizyki i matematyki. W 1895 roku poślubiła profesora fizyki – Pierre'a Curie. Od tej chwili małżonkowie pracowali wspólnie. W 1903 roku Maria uzyskała doktorat nauk fizycznych oraz Nagrodę Nobla z fizyki (wraz z mężem i Antoine'em Henri Becquerelem). Po tragicznej śmierci męża w 1906 roku Maria pracowała sama, zajmując się równocześnie wychowaniem dwóch córek. Była profesorem fizyki na Sorbonie. Drugą Nagrodę Nobla (otrzymaną w 1911 roku, indywidualnie) przeznaczyła na utworzenie Instytutu Radowego w Paryżu. Pod jej kierunkiem w paryskim Instytucie Radowym wykształciło się wielu wybitnych uczonych; spośród nich wywodziło się aż czterech późniejszych noblistów. W czasie I wojny światowej Maria Skłodowska-Curie zorganizowała polowe stacje rentgenograficzne, które ciężarówkami przemieszczano po terenie przyfrontowym. Stacje te oddały wielkie usługi przy diagnozowaniu urazów. Maria była kierownicą jednej z takich ciężarówek, osobiście wykonując zdjęcia rentgenowskie.

Maria Skłodowska Curie była przeświadczona o leczniczych właściwościach radu. Wierzyła, że z pomocą promieniowania uda się pokonać nieuleczalnego innymi metodami raka. Była więc gorącą orędowniczką tworzenia badawczych instytutów radowych we wszystkich krajach. Z jej inicjatywy i przy poparciu prezydenta Ignacego Mościckiego w 1932 roku otwarto Instytut Radowy w Warszawie.

Maria Skłodowska-Curie była Polką i jednocześnie uczoną francuską. Francuzi uczcili naukowe dokonania Marii i Pierre'a Curie, przeznaczając dla nich miejsce w paryskim Panteonie.



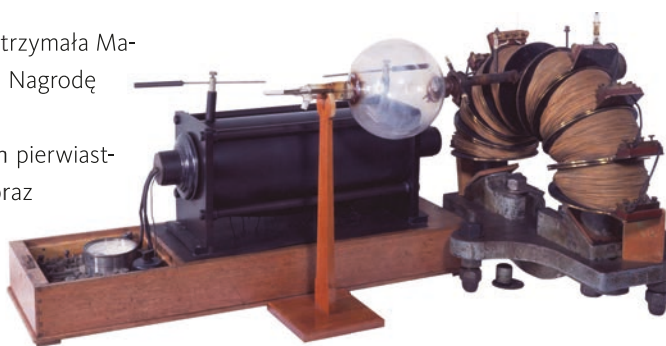
**Maria Skłodowska-Curie
w laboratorium**

pojęcie „radioaktywność”. Rad w postaci metalicznej otrzymała Maria Skłodowska-Curie w 1911 roku, za co przyznano jej Nagrodę Nobla z zakresu chemii.

Uczeni z całego świata zgłaszali odkrycia kolejnych pierwiastków promieniotwórczych. Było tych pierwiastków coraz więcej. Niemal wszystkie rozpadały się szybko i były uzyskiwane w minimalnych ilościach. Udaremniało to oczywiście wszelkie próby wyznaczania mas atomowych, co stanowiło wówczas podstawę klasyfikacji. Wprowadzały przy tym spory zamęt, ponieważ w układzie okresowym nie starczało dla nich miejsca. Znalazły się tam jedynie pierwiastki najwcześniej odkryte, czyli uran, rad, polon, tor i aktyn.

Badania zjawiska promieniotwórczości doprowadziły do sformułowania teorii dezintegracji, zgodnie z którą atomy pierwiastków radioaktywnych są nietrwałe i mają określony, charakterystyczny dla każdego z nich, czas istnienia. Stąd wzięło się pojęcie okresu połowicznego rozpadu, czyli czasu, po którym połowa atomów substancji promieniotwórczej znika, przekształcając się w szereg innych substancji. Na przykład rad samorzutnie powstaje z uranu, a następnie, również samorzutnie, przekształca się w inne pierwiastki, aby w końcu stać się ołowiem.

Czy te nietrwałe „emanacje” można nazywać pierwiastkami? Jeśli tak, to jaka ostatecznie jest ich liczba? Czy rzeczywiście możliwe jest przekształcanie się jednych pierwiastków w inne? Czy wobec tego miałyby spełnić się sen o transmutacji? Wszystkie te pytania wskazywały na niespodziewany triumf sędziwej alchemii.



Spektrograf masowy skonstruowany przez Francisa Astona, pozwalający oznaczyć izotopy danego pierwiastka



Frederick Soddy

(1877–1956)

Ukończywszy studia chemiczne w Oxfordzie, udał się w wieloletnią podróż po innych europejskich i amerykańskich uniwersytetach. Pierwszy staż naukowy odbył na uniwersytecie w Montrealu, pełniąc funkcję asystenta i demonstratora eksperymentów chemicznych. Tam również rozpoczął pierwsze badania dotyczące promieniotwórczości. Po powrocie do Anglii najpierw pracował w Londynie, później był wykładowcą na uniwersytecie w Glasgow. W 1914 roku przeniósł się na uniwersytet w Aberdeen, a pięć lat później powrócił do Oxfordu. W roku 1921 otrzymał Nagrodę Nobla z chemii za wkład do nauki o związkach radioaktywnych oraz badania na temat pochodzenia i charakteru izotopów. Wkrótce poczuł się znużony pracą naukową. Mając niespełna 60 lat, przeszedł na emeryturę i przez pozostałe 20 lat życia nie zajmował się badaniami.

Pierwsza transmutacja

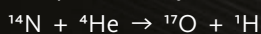
Rutherford był jednym z twórców fizyki jądowej. Zajmował się budową atomów oraz fizycznymi zjawiskami zachodzącymi pod wpływem promieniowania przenikliwego. Szczególnie interesowało go promieniowanie α emitowane przez rad. Ustalił, że jest to strumień cząstek naładowanych dodatnio i że ich ładunek jest taki sam jak zjonizowanego helu. Następne badania doprowadziły go do wniosku, że cząstki α są jonami helu. W 1908 roku Rutherford otrzymał Nagrodę Nobla z chemii za odkrycie, że pierwiastki promieniotwórcze ulegają przemianom chemicznym.

W doświadczeniach z cząstkami α często posługiwał się komorą Wilsona, pozwalającą na dokonywanie obserwacji, a nawet na utrwalanie torów cząstek na kliszy fotograficznej. Jedno z takich doświadczeń, wykonane w 1911 roku, doprowadziło do odkrycia jądra atomowego.

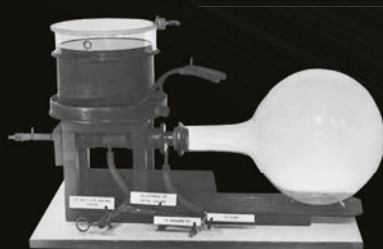
Nie wiadomo, ile razy Rutherford przepuszczał promieniowanie α przez komorę Wilsona wypełnioną przesyconą parą wodną w powietrzu lub azocie. Za każdym razem, gdy to czynił, dokonywał jednocześnie przemiany pewnej ilości azotu w tlen. Jednakże nie od razu zdał sobie z tego sprawę. W 1919 roku opublikował pracę, w której wykazał, że wskutek zderzenia z cząstką α z jądra atomu azotu zostaje wytrącone jądro atomu wodoru, czyli proton.

Bombardowanie atomów azotu cząstkami α w komorze Wilsona, powtarzane także przez wielu innych fizyków, umożliwiło obserwację torów tworzonych przez wytrącane protony oraz nowe jądra, w które przekształcały się jądra azotu. Były to jądra trwałego izotopu tlenu, ^{17}O .

Przeprowadzoną transmutację azotu w tlen można zapisać w następujący sposób:



w wyniku zderzenia jądro helu zostaje przechwycone przez jądro azotu (^{14}N), z jądra zostaje wyrzucony proton (jądro wodoru - ^1H) i powstaje izotop tlenu (^{17}O)



Zasada działania komory Wilsona

Komora, którą skonstruował Wilson, miała kształt walcowatego naczynia zamkniętego od góry szczelną szklaną pokrywą. U dołu znajdował się tłok, pozwalający gwałtownie obniżyć ciśnienie panujące wewnątrz. Spód naczynia był dodatkowo chłodzony wodą. Powietrze nad tłokiem było oczyszczone z wszelkich pyłów i zawierało parę wodną. Przesunięcie tłoka w dół powodowało przesylenie pary. Jeśli w komorze znajdowały się jony powstałe np. na skutek promieniowania α , to na tych jonach następowała szybka kondensacja przesyconej pary i w efekcie tworzyła się wyraźnie widoczna wąska smuga mgły, wyznaczająca ślad toru cząstek α .

Tę kłopotliwą sytuację wyjaśniła teoria izotopii pierwiastków ogłoszona w 1913 roku przez Fredericka Soddy'ego. W myśl tej teorii tylko niektóre pierwiastki składają się z jednego rodzaju atomów o ściśle określonej masie. Większość nie stanowi jednolitego zbioru, lecz zawiera pewną liczbę atomów cięższych, różniących się wartością masy atomowej. Odmienne pod względem masy atomy tego samego pierwiastka nazwał Soddy izotopami. Izotopy danego pierwiastka wykazują identyczne właściwości chemiczne, lecz posiadają inne cechy fizyczne. W przypadku substancji radioaktywnych izotopy mają inne okresy połowicznego rozpadu oraz emitują inne rodzaje promieniowania.

Teoria izotopowa wprowadziła ład w chaotycznej gęstwinie odkrywanych pierwiastków, które w większości okazały się tylko izotopami znanych wcześniej substancji. Nie wyjaśniała natomiast, co stanowi przyczynę występowania izotopów. To zagadnienie zostało rozwiązane dopiero w latach międzywojennych.

Pierwiastki radioaktywne ułożono w trzech naturalnych szeregach promieniotwórczych: uranowo-radowym, uranowo-aktynowym oraz torowym. W ramach tych szeregów dokonuje się trwająca miliardy lat naturalna transmutacja jednych pierwiastków w inne, aż do osiągnięcia formy stabilnej, czyli ołowiu.

Radioaktywna przemiana pierwiastków stała się naukowo potwierdzonym faktem. To otwierało nowe pola i możliwości badawcze. Pierwsza wykonana przez człowieka przemiana pierwiastków miała miejsce w 1919 roku. Dokonał tego Ernest Rutherford, bombardując cząstkami α (jądra atomów helu) umieszczone w komorze Wilsona atomy azotu. Przekształcił tym sposobem azot w tlen. Czy w podobny sposób można przemieniać inne pierwiastki? Z teoretycznego punktu widzenia wydawało się to możliwe. Gdyby na przykład cząsteczkami α , zamiast azotu, bombardować rtęć, wówczas powinno powstać złoto! Perspektywa była zachęcająca, toteż liczni entuzjaści podjęli alchemiczne eksperymenty. Na razie jednak bez skutku.

Produkcja złota

Teoretycznych przepisów na otrzymywanie złota było więcej. Jeden z nich podał Soddy w referacie wygłoszonym w 1913 roku na zebraniu uczonych brytyjskich:

„Nie można z góry przekreślić możliwości przemiany talu czy rtęci w złoto. Problem polega tylko na tym, aby usunąć jedną cząstkę alfa z talu lub też jedną cząstkę alfa i jedną cząstkę beta z rtęci. Podobnie uzyska się złoto, jeśli z ołowiu wytrąci się jedną cząstkę beta i dwie alfa.”

[K. Hoffmann, Sztuczne złoto, Warszawa 1985]

Piętnaście lat później Enrico Fermi odkrył, że wiele pierwiastków pod wpływem napromieniowania neutronami ulega aktywacji i emitując cząstkę β (elektron), przekształca się w pierwiastek mający liczbę atomową wyższą o jeden, co odpowiada sąsiedniemu miejscu w układzie okresowym. Gdy odkryto deuterony i skonstruowano urządzenia pozwalające na przyspieszanie i odchylenie cząstek używanych jako „pociski bombardujące”, możliwości jądrowych przemian substancji znacznie wzrosły.

Posługując się szybkimi deutronami, Emilio Gino Segrè i Carlos Perrier w lipcu 1937 roku otrzymali syntetyczny pierwiastek. Był to technet, promieniotwórcza substancja o liczbie atomowej 43, otrzymana z połączenia izotopu molibdenu z deuteronom. Technet nie występuje w przyrodzie. Jest metalem nierozpuszczalnym w kwasach. Obecnie izotopy tego pierwiastka wytwarza się w reaktorach jako produkt uboczny przy rozszczepianiu uranu. Jest stosowany w medycynie jako znacznik promieniotwórczy do badań schorzeń nowotworowych. W przemyśle chemicznym pełni rolę katalizatora, jego związki są natomiast doskonałym środkiem antykorozyjnym.

Pierwszym sztucznym pierwiastkiem otrzymywanym na dużą skalę w wyniku przemian jądrowych był pluton. Małe próbki tego pierwiastka uzyskano w 1941 roku, kierując wiązki przyspieszonych deutronów na uran. Pluton jest pierwiastkiem promieniotwórczym o liczbie atomowej 94. Jest metalem o właściwościach zasadowych, aktywnym chemicznie. Jego związki są bardzo silnie trujące. W przyrodzie występuje w ilościach śladowych. Znalazł zastosowanie jako paliwo jądrowe.

Rok 1941 przyniósł jeszcze jedno sensacyjne doniesienie naukowe – uczeni z Uniwersytetu Harvarda dokonali autentycznej przemiany rtęci w złoto. Osiągnęli to dzięki bombardowaniu rtęci szybkimi neutronami. Jednakże okazało się, że uzyskane tym sposobem izotopy złota nie są trwałe i po kilkunastu godzinach zamieniają się z powrotem w rtęć. Obecnie wiadomo, że w wyniku procesów jądrowych można wyprodukować również trwały izotop złota, ale jego produkcja byłaby o wiele kosztowniejsza niż pozyskiwanie tego kruszcu nawet z najbardziej ubogich złóż.

Współczesna chemia nuklearna zajmuje się przemianami substancji, poszukując nowych pierwiastków i nowych surowców chemicznych. Do wcześniejszych metod, polegających na poddawaniu rozmaitych materiałów działaniu strumienia lekkich cząstek przyspieszanych w potężnych akceleratorach, doszły metody bardziej zaawansowane technicznie. Reakcje syntezy ciężkich pierwiastków bardzo ułatwiło zastosowanie lasera. Ponieważ syntezy tego rodzaju przebiegają z wydzielaniem ogromnych ilości energii, plasują się w obszarze zainteresowań nie tylko chemików, ale również wielu innych specjalistów nauk przyrodniczych i technicznych. Przede wszystkim jednak stanowią domenę badawczą fizyki jądrowej.

Zarys historii chemii w Polsce

Z wiedzy archeologów. Najstarsze na ziemiach polskich znaleziska, świadczące o praktycznych umiejętnościach przetwarzania dostępnych surowców, liczą ponad 12 000 lat. Z tak odległych czasów pochodzą odnalezione ślady wydobywania i przeróbki hematytu – minerału, którego głównym składnikiem jest tlenek żelaza. Minerale ten występuje w różnych formach krystalicznych, co ma wpływ na niektóre jego właściwości fizyczne i zastosowanie. Z hematytu wyrabiano ozdoby i przedmioty codziennego użytku. Ze starannie rozdrobnionej rudy hematytowej otrzymywano czerwony barwnik, który służył do zdobienia glinianych naczyń. Jednakże rozkwit ceramiki malowanej nastąpił znacznie później, około VIII wieku p.n.e. Znano już wtedy więcej barwników, z których – poprzez dodanie żywicy jodłowej – wytwarzano farby.

Stosunkowo wcześniej na naszych ziemiach pojawiło się hutnictwo miedzi. Świadczą o tym wykopane w Sandomierskiem piecu, tygle i dysze z wypalanej gliny, datowane na 4 tys. lat p.n.e. Brąz zaczęto wytwarzać w XVIII wieku p.n.e., a już w XIII wieku p.n.e. biżuteria i przedmioty użytkowe z brązu były dość rozpowszechnione.

Młodsza od brązu metalurgia żelaza zaistniała na terenach obecnej Polski około VII wieku p.n.e. Żelazo wytapiano z hematytów, limonitów i rud darniowych w dymarkach opalanych węglem drzewnym. Sztukę wytwarzania węgla drzewnego opanowano stosunkowo wcześniej. Znali ją w VIII wieku p.n.e. mieszkańcy Biskupina, którzy z drewna otrzymywali nie tylko węgiel, ale również smołę i dziegieć.

Produkcja żelaza na niespotykaną na świecie wówczas skalę rozwinęła się na przełomie starej i nowej ery w Górach Świętokrzyskich i na Mazowszu. Pracowało tam wiele tysięcy dymarek przerabiających miejscowe rudy. Oryginalne dymarki, a także wiernie odtworzony cykl wytopu i obróbki żelaza z tamtych czasów można obecnie oglądać w Muzeum Starożytnego Hutnictwa Świętokrzyskiego w Starej Słupi.

Przetwarzanie drewna na obszarach gęsto pokrytych lasami było codzienną praktyką od chwili, gdy człowiek nauczył się rozpalać ogień. Codziennie więc wytwarzał popiół drzewny, początkowo do niczego nieprzydatny, później stosowany do czyszczenia odzieży i mycia. Wygotowany w wodzie popiół drzewny dostarczał potażu, potrzebnego do wyrobu szkła. Czym był potaż? Mieszaniną węglanów potasu i sodu. Przez Arabów nazywany był „alkali”. Potaż był podstawowym składnikiem mydła, wynalazku przypisywanego starożytnym Celtom. Wynalazek ten przejęli i udoskonalili Arabowie, którzy w VII wieku n.e. zastąpili w rzemiośle mydlarskim. W tym samym czasie mydło było także wyrabiane na ziemiach polskich.

Okolo 5 tys. lat liczy sobie w naszym regionie tradycja pozyskiwania soli kuchennej. Najstarsze w Europie warzelnie soli odkryto w okolicach Wieliczki,

na Kujawach oraz nad Bałtykiem. Początkowo sól otrzymywano poprzez zwilżanie wodą ze słonego źródła (lub morską) rozgrzanych w ognisku gałązek. Woda szybko parowała, pozostawiając na nadpalonych gałązkach kryształki soli. Później zamiast gałązek zaczęto stosować odpowiednio wystrugane klocki, które ustawiano ażurowo nad paleniskiem i polewano solanką. Była to tzw. metoda brykietowa, znacznie bardziej wydajna od poprzedniej.

Średniowiecze. Wraz z chrześcijaństwem zawitała na ziemi polskie kultura łacińska Zachodniej Europy. Przyszła poprzez Śląsk i tam też najwcześniej się rozkrzewiła. Ze Śląska pochodzili pierwsi polscy filozofowie i uczeni, którzy zdobywali edukację w Bolonii, Padwie, Paryżu czy Montpellier. Spośród tych uczonych i filozofów światową sławę zyskał Witelo.

Wraz z dziełami Platona, Arystotelesa, Rogera Bacona, Alberta Wielkiego, Awicenny i innych zawitała również do nas alchemia. Kamienia filozoficznego poszukiwano i na królewskim dworze i w klasztorach. Alchemikiem, o którym pisały dawne kroniki, był Dymitr z Goraja – skarbnik króla Kazimierza Wielkiego. Nieostrożność innego alchemika, pracującego u dominikanów, była natomiast prawdopodobną przyczyną pożaru, który w 1463 roku pochłonął wiele krakowskich zabudowań.

Jak wszędzie w Europie, tak i w Polsce, niezależnie od alchemicznych eksperymentów rozwijało się chemiczne rzemiosło. Złoto wyplukiwano i oczyszczano w okolicach Szczawnicy, gdzie na początku XII wieku natrafiono na żyłę złoto-nośnego piasku. Powstało w tym miejscu miasto Złotoryja, pierwsze na ziemiach polskich, które zostało założone według prawa magdeburskiego (1211 – prawa miejskie nadał Henryk Brodaty). Na wysokim brzegu rzeki Kaczawy znajdowały się liczne szyby, z których kołowrotami, jak ze studni, wydobywano mulisty piasek. Był on wielokrotnie płukany, a następnie poddawany w glinianych tyglach obróbce chemicznej, mającej na celu usunięcie zbędnego balastu wszelkich domieszek. W procesie tym stosowano głównie sól, saletrę i siarkę. Z jednej tony piasku otrzymywano około 1–2 gramy złota.

U schyłku XII wieku eksploatowano złoto-nośne piaski w wielu miejscach Jury Krakowsko-Częstochowskiej i wzdłuż dopływów górnej Odry. W tym czasie wydobywano także inne metale kolorowe. Najdawniej znane złoża srebra w pobliżu Bytomia były już na wyczerpaniu, odkryto natomiast nowe – w Górach Świętokrzyskich oraz w okolicach Kielc i Chęcín.

Wcześniej opanowano sztukę fermentacji alkoholowej, której poddawano miód pszczeli i ziarna niektórych zbóż.

Produkcja soli kuchennej była już wówczas polską specjalnością. Na bogate pokłady tego minerału natrafiono w Wieliczce i Bochni, gdzie w połowie XIII wieku zaczęto wydobywać sól metodą górniczą. Wieliczka jest najstarszą pracującą

kopalnią soli na świecie. Sól kopalną oczyszczano poprzez rozpuszczanie jej w wodzie i przesączanie przez żwir, piasek lub tkaninę. Przesącz odparowywano, skutkiem czego na dnie zbiornika osadzały się białe kryształki soli.

Chemicznymi artykułami eksportowymi były także produkty przerobu drewna: potaż, popiół drzewny, dziegieć i smoła.

Renesans. Renesansową alchemię rozślawiał w Europie Michał Sędziwój, którego łacińskie dzieła były wielokrotnie wznawiane i czytane nawet jeszcze 200 lat po jego śmierci. Alchemików utrzymywali na swoich dworach polscy królowie, oczekując od nich nie tylko uzupełnienia skarbcza, ale również leków przywracających zdrowie. Była to bowiem epoka jatrochemii, którą na Uniwersytet Jagielloński przyniósł sam Paracelsus. Uczelnia krakowska – jedna z najstarszych na świecie – cieszyła się w owych czasach zasłużoną renomą. Przyciągała uczonych z odległych stron i młodzież pragnącą zgłębiać naukę. Dlatego też Paracelsus mógł później napisać, że miał w Polsce licznych uczniów. Pisał po niemiecku. Jego prace, poza jedną, ukazały się drukiem już po śmierci autora. Najważniejsze jego dzieła w przekładzie na łacinę ukazały się po raz pierwszy w Krakowie, wydane nakładem Olbrachta Łaskiego w 1569 roku.

Olbrachta Łaskiego interesowała sprawa uszlachetniania metali. O produkcji sztucznego złota marzyło także wielu innych naszych możnowładców, np. Marcin Wolski i Jerzy Mniszech. Jatrochemikami natomiast byli królewscy lekarze: Józef Struś (na dworze Zygmunta Augusta) oraz Wojciech Oczko – medyk Stefana Batorego i Zygmunta III Wazy.

Odrębnym nurtem, tak samo jak w wiekach poprzednich, podążał rozwój chemicznego rzemiosła. Pracowały liczne browary, garbarnie i smolarnie, wytapiano metale, wytwarzano potaż, mydło i szkło, bielono i farbowano tkaniny. Powiększyła się znacznie paleta barwników mineralnych i organicznych. W aptekach i drogeriach przyrządzano leki, pachnidła, octy i olejki eteryczne, coraz częściej posługując się wagą, naczyniami z podziałką oraz termometrami.

Czasy nowożytne. Podobnie jak w innych krajach europejskich, chemia jako nauka zaczęła w Polsce rozwijać się w oświeceniu. Wcześniej niż gdzie indziej wykładano u nas nowatorskie poglądy Antoine'a Lavoisiera i pisano podręczniki upowszechniające najnowsze teorie chemiczne. Do tego pomyślnego stanu rzeczy przyczyniła się reforma polskich uniwersytetów i szkół, przeprowadzona przez Komisję Edukacji Narodowej. Jednakże wypadki polityczne udaremniły nam swobodny rozwój nauki. Polska podzielona na części i wchłonięta przez trzech sąsiadów, ponad 100 lat nie istniała jako państwo. W tych warunkach wielkim osiągnięciem naszych uczonych było to, iż zdołali włączyć się w światowy nurt badań i aktywnie w nim uczestniczyć.

Polscy chemicy prowadzili prace naukowe w uczelniach i prywatnych laboratoriach w kraju i poza jego granicami, organizowali towarzystwa naukowe, zakładali czasopisma, publikowali artykuły i podręczniki oraz rozwijali przemysł chemiczny.

Na początku XIX wieku Jędrzej Śniadecki napisał *Teorię jestestw organicznych*, która przetłumaczona na język francuski i niemiecki, miała wpływ na kształtowanie się europejskiej fizjologii eksperymentalnej. Znał to dzieło zapewne Justus Liebig, gdy ponad 20 lat później głosił poglądy uderzająco podobne do interpretacji zjawisk życia, wyrażonej przez Śniadeckiego.

Światową sławę w chemii organicznej zyskał Filip Neriusz Walter, który z powodu udziału w powstaniu listopadowym musiał emigrować z kraju. Podjął pracę w Paryżu jako kierownik Pracowni Chemicznej w Centralnej Szkole Sztuk i Rzemiosł. Był pierwszym uczonym, który wysunął hipotezę o roślinnym pochodzeniu ropy naftowej. Poddając suchej destylacji żywicę sosnową oraz inne surowce pochodzenia roślinnego wyizolował ponad 20 nieznanych wcześniej związków aromatycznych. Francja nagrodziła go za to Krzyżem Legii Honorowej.

Ropa naftowa miała wówczas niewielkie zastosowanie. Używano jej niekiedy do smarowania osi wozów, w procesie garbowania skór, w weterynarii oraz czasem w aptekach jako surowiec leczniczy. Nie nadawała się do użytku ani do oświetlania, ani jako paliwo, ponieważ podczas jej spalania wytwarzało się zbyt dużo gryzącego dymu i sadzy. Pierwszym na świecie człowiekiem, który poprzez destylację ropy naftowej otrzymał frakcję nadającą się do celów oświetleniowych i zastosował tę frakcję w lampach, był Ignacy Łukasiewicz. Wydzielona z ropy nafta nie wykazywała właściwości wybuchowych i paliła się czystym, jasnym płomieniem. Pozostawało już tylko odpowiednio dostosować konstrukcję zwykłej lampy olejowej, aby uzyskać nowe źródło światła, o wiele bardziej wydajne, niż wszystkie wcześniej stosowane.

Pierwszym na świecie budynkiem oświetlanym przez lampy naftowe był szpital we Lwowie. Miało to miejsce w 1853 roku. Pierwsza uliczna lampa naftowa zapłonęła rok później, w Gorlicach na Podkarpaciu. Dziełem Ignacego Łukasiewicza była także kopalnia ropy naftowej w Bóbrce, czerpiąca surowiec z wierconych szybów, uruchomiona w 1854 roku. Od 1856 roku działała pierwsza przemysłowa destylarnia ropy.

Innym bogactwem naturalnym, którego badaniami dość powszechnie zajmowali się chemicy, były lecznicze wody mineralne. Większość obecnie działających polskich uzdrowisk powstała w pierwszej połowie XIX wieku. Badano skład chemiczny naturalnych źródeł i na tej podstawie oceniano ich wartość leczniczą. Liczne analizy krajowych źródeł wykonywali profesorowie: Adam Maksymilian Kitajewski, Józef Celiński i Ignacy Fonberg. W tym czasie także zaczęto

przemysłowo wytwarzać sztuczne wody mineralne. Pierwsza na ziemiach polskich tego rodzaju fabryka powstała w 1815 roku w Warszawie.

Począwszy od połowy XIX wieku lecznictwo uzdrowiskowe w Europie stało się bardzo popularne. Wzrastało zapotrzebowanie na wiedzę naukową o składnikach poszczególnych źródeł. Duże zasługi na tym polu położył Teodor Torosiewicz, który zbadał i opisał źródła leczniczych wód mineralnych, występujące na terenach austriackiej wówczas Galicji i Bukowiny. W większości przypadków były to badania pionierskie.

Miejsce w historii zapewniły Torosiewiczowi także rezultaty jego doświadczeń dotyczące wpływu światła na trwałość rozmaitych substancji chemicznych. Jego pomysłem było przechowywanie preparatów chemicznych w naczyniach ze szkła żółtego, pomarańczowego i czerwonego. Pracę na ten temat ogłosił w 1836 roku. Po tej dacie kolorowe naczynia szklane zaczęły coraz powszechniej pojawiać się w aptekach i perfumeriach.

Zagadnienie wpływu światła na przebieg procesów chemicznych zainspirowało pół wieku później prace badawcze Juliana Schramma, wychowanka, a następnie profesora Uniwersytetu we Lwowie. Schramm zajmował się fluorowaniem węglowodorów aromatyczno-alifatycznych. Wykazał, że pod wpływem światła słonecznego podstawienie fluorowcem przebiega ilościowo w bocznym łańcuchu alifatycznym nawet w obniżonej temperaturze. Pracę na ten temat opublikował w 1885 r. Było to bardzo ważne odkrycie, dające początek nowej specjalności, która otrzymała miano fotochemii.

Wielki wpływ na ukształtowanie się innej nowej specjalności naukowej, nazwanej później kriogeniką, wywarły badania dwóch profesorów Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie: fizyka Zygmunta Wróblewskiego oraz chemika Karola Olszewskiego. Stosując metodę kaskadową własnego pomysłu zdołali jako pierwsi otrzymać temperatury na tyle niskie, że przy odpowiednio zwiększonym ciśnieniu ulegały skropleniu gazy uznawane za trwałe. W 1883 roku skroplili tlen i azot. Później otrzymali dwutlenek węgla w ciekłym i stałym stanie skupienia. Po tragicznej śmierci Wróblewskiego, która nastąpiła na skutek wypadku w laboratorium, Olszewski sam kontynuował ten kierunek badań. Zestalił chlor, chlorowódór i arsenowódór oraz skroplił i zestalił argon. W latach 80. XIX wieku Kraków stał się najważniejszym centrum kriogeniki na świecie. Postępy kriogeniki miały wielkie znaczenie dla chemii, gdyż przyczyniły się do rozwoju chemii niskich temperatur oraz kriometrii.

W historii chemii druga połowa XIX wieku charakteryzowała się fascynacją związkami węgla. Jednym z najwybitniejszych polskich organików tego okresu był Bronisław Radziszewski – profesor Uniwersytetu we Lwowie. Odkrył zjawisko świecenia nienasyconych związków organicznych, umieszczonych w środowisku alkalicznym (chemiluminescencja). Opracował nową metodę przekształcania

nitryli w amidy kwasów karboksylowych. Metoda ta w światowej literaturze chemicznej nosi nazwę reakcji Radziszewskiego.

Reakcje chemiczne, wyróżnione nazwiskiem swego odkrywcy, mają zazwyczaj wagę fundamentalną. Określa się je jako reakcje imienne. Prawie wszystkie odnoszą się do chemii organicznej, a większość z nich weszła do literatury pod koniec XIX wieku. Spośród wymienianych w podręcznikach i opracowaniach naukowych udokumentowanych reakcji imiennych, aż 22 noszą nazwiska Polaków.

Na przełomie XIX i XX wieku liczna grupa polskich chemików znalazła się na emigracji. Często była to emigracja wymuszona czynnikami politycznymi; często także była rezultatem wyboru lepszych możliwości kształcenia się i pracy naukowej. W historii światowej chemii trwale zapisali się Marceli Nencki, Leon Marchlewski, Kazimierz Funk, Maria Skłodowska-Curie. Było też wielu innych, którzy na obczyźnie zyskali sławę wybitnych uczonych.

Stanisław Kostanecki, profesor chemii w Miluzie i Bernie, stwierdził, że większość żółtych barwników roślinnych wykazuje podobną strukturę atomową. Tę strukturę nazwał Kostanecki układem flawonowym. Było to w 1895 roku. Cztery lata później potwierdził empirycznie swoje wnioski na ten temat dokonując laboratoryjnej syntezy układu flawonowego. Osiągnięcia Kostaneckiego zapoczątkowały rozwój chemii flawonoidów, nowej specjalności o wielkim znaczeniu dla biochemii i nauk o lekach. On także, jak wcześniej Filip Neriusz Walter, otrzymał od rządu francuskiego Krzyż Legii Honorowej za zasługi na polu nauki.

Ze Szwajcarią przez ponad 15 lat związany był wybitny chemik, inżynier i wynalazca, późniejszy prezydent Rzeczypospolitej Polskiej – Ignacy Mościcki. Jego liczne wynalazki i patenty są przedmiotem historii techniki, natomiast do wybitnych osiągnięć chemicznych należy opracowana przez niego technologia otrzymywania kwasu azotowego z powietrza i wody. W 1910 roku z fabryki w szwajcarskim Chippis, wybudowanej pod kierunkiem Mościckiego, wyjechała pierwsza na świecie cysterna stężonego kwasu azotowego. Po powrocie ze Szwajcarii, Mościcki odegrał wielką rolę w rozwoju przemysłu chemicznego w Polsce.

Historia najnowsza. Chemia organiczna, która na początku XX wieku święciła największe tryumfy, miała także w naszym kraju niemałe osiągnięcia. Jednym z nich był polski lek neosalwarsan. Metodę otrzymywania tego leku opracował i opatentował w latach 1920–1922 Stanisław Kiełbasiński. Patent na polski neosalwarsan został sprzedany do około 20 krajów na świecie. Szczególnie dużo Stanisławowi Kiełbasińskiemu zawdzięcza Santiago de Chile, dokąd wyjechał w 1929 roku, aby osobiście zorganizować od podstaw produkcję preparatów arsenobenzenowych. Lek ten stracił na znaczeniu dopiero w latach 40. XX wieku, kiedy został zastąpiony przez penicylinę.

Wybitnym przedstawicielem chemii fizycznej był natomiast Wojciech Alojzy Świętosławski, profesor Politechniki Warszawskiej, dwukrotnie nominowany do Nagrody Nobla. Zajmował się termochemią, zwłaszcza zagadnieniami pomiaru efektów cieplnych, towarzyszących przemianom substancji radioaktywnych oraz związków organicznych. Wysunął hipotezę, że niektóre spośród lantanowców i azotowców są słabymi źródłami promieniowania neutronowego. Dziełem Świętosławskiego było również udoskonalenie bomby kalorymetrycznej – przyrządu do oznaczania ciepła spalania substancji organicznych w tlenie pod zwiększonym ciśnieniem. W 1922 roku zaproponował, aby uznać kwas benzoesowy za uniwersalny wzorzec pomiarów termochemicznych, pozwalający na jednolite cechowanie bomby. Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) przyjęła tę propozycję. Kwas benzoesowy stał się więc pierwszym zatwierdzonym wzorcem w historii tego rodzaju pomiarów.

W zespole kierowanym przez Świętosławskiego prowadzono badania z zakresu ebuliometrii, zajmując się głównie metodyką wyznaczania temperatury wrzenia czystych substancji, a także mieszanin i roztworów. Wielkie usługi oddał w tym względzie ebuliometr różnicowy, który znany jest w literaturze pod nazwą ebuliometru Świętosławskiego. Był to precyzyjny aparat, pozwalający na wykonywanie dokładnych pomiarów temperatury skraplania substancji zanieczyszczonych, temperatury wrzenia oraz oznaczanie składu mieszanin azeotropowych. Zastosowanie tego aparatu przyczyniło się do rozwoju nowych kierunków chemii fizycznej, którym Świętosławski nadał nazwy: azeotropia, poliazeotropia, homo- i heteroazeotropia oraz azeotropia. Nazwy te przyjęły się w nauce.

W zakresie chemii kwantowej światową sławę zyskał Włodzimierz Kołos, który obliczył energię dysocjacji cząsteczki wodoru. Uczniowie i współpracownicy Kołosa kontynuują jego badania osiągając liczące się w światowej nauce rezultaty.

Jakie przyjęć kryteria, gdy nie dysponuje się najlepszym z weryfikatorów – czyli dystansem czasowym, aby ocenić najnowsze osiągnięcia polskich chemików? Jeśli za miarę oceny przyjęć innowacje technologiczne, to polscy naukowcy zgromadzili na swoim koncie pokaźną liczbę uzyskanych i wdrożonych patentów, przy czym liczba ta ciągle się powiększa.

Jeśli natomiast wziąć pod uwagę doniesienia o wynikach oryginalnych badań naukowych, publikowane w najważniejszych, międzynarodowych czasopismach specjalistycznych oraz tzw. wskaźnik cytowań, to ze względu na prowadzoną statystykę, ocena może okazać się bardziej wymierna. Dane statystyczne wskazują, iż odsetek chemicznych prac naukowych, publikowanych przez polskich autorów w czasopismach międzynarodowych, wykazuje stałą tendencję wzrostową.