

Mierzecki, Roman

Związek chemiczny - historyczny rozwój pojęcia

Analecta 11/1-2(21-22), 299-311

2002

Artykuł umieszczony jest w kolekcji cyfrowej Bazhum, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych tworzonej przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego.

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie ze środków specjalnych MNiSW dzięki Wydziałowi Historycznemu Uniwersytetu Warszawskiego.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.



Roman Mierzecki
emer. prof.
Uniwersytet Warszawski

ZWIĄZEK CHEMICZNY – historyczny rozwój pojęcia

„Zespolenie ($\mu\kappa\tau\varsigma$) składników jest zjednoczeniem ciał,
które uległy przetworzeniu”

*Arystoteles*¹

1. Wstęp

To zdanie Arystotelesa, sformułowane przeszło dwa tysiące lat temu, mogłoby być dziś uznane za definicję związku chemicznego. Lecz by zrozumieć, czym jest związek chemiczny, trzeba było wprawdzie odstępować od powszechnie w starożytności i średniowieczu uznawanej Arystotelesowskiej powszechnej koncepcji substancji, złożonych w różnym stosunku z czterech podstawowych pierwiastków: Ognia, Powietrza, Wody i Ziemi; trzeba było wprawdzie zaprzeczyć Arystotelesowskiemu twierdzeniu, że właściwości każdej substancji i każdej mieszaniny są sumą właściwości ich składników; trzeba było ustalić, które substancje są rzeczywiście substancjami prostymi, pierwiastkami; trzeba było wreszcie wśród substancji, z którymi miał do czynienia każdy rzemieślnik, każdy alchemik, odróżnić roztwory od związków.

Procesy, w trakcie których powstawały związki chemiczne obserwowano oczywiście od zarania dziejów. Jednym z nich była kalcynacja, czyli jakbyśmy dziś powiedzieli – utlenianie metali. W starożytności wiedziano już, że skalcy-nowany metal waży więcej niż metal przed kalcynacją. Nie znano jednak mechanizmu tego procesu, ani jego przyczyny. A pojęcie związku chemicznego, jak każde z pojęć, którymi posługujemy się w naukach ścisłych, formowało się

z biegiem lat, a więc przetwarzało i uściślało swe znaczenie. Wpływ na to przetwarzanie się znaczenia miało rozszerzanie się zakresu naszych wiadomości i przetwarzanie się znaczenia innych zająbiających się pojęć, w tym przypadku zwłaszcza pojęcia „pierwiastek”. Nie należy więc przytoczonego jako motto zdania traktować jako sformułowaną już w starożytności definicję związku chemicznego.

2. Starożytność i średniowiecze, pojęcie związku niepotrzebne

Formowanie się pojęcia *związek chemiczny* sięga jednak starożytności. Rozróżniano wówczas substancje jednorodne, których składników nie potrafiono wskazać, od niejednorodnych mieszanin. Za substancje jednorodne uważano kryształy, metale, stopy, ciecze i roztwory. Arystoteles zdawał sobie sprawę, że niektóre substancje, uważane za jednorodne, ktoś o bystrzejszym wzroku (n.p. Lynkeus) może uznać za niejednorodne². W mieszaninach niejednorodnych pomiędzy składnikami zachodzić miało tylko zestawienie (*σύνδεσις*), zaś zespolenie (*μῖξις*) możliwe było tylko w mieszaninach jednorodnych. Pojęcie związku nie było w ogóle potrzebne.

Wszystkie substancje, jak już wspomniano, uznawano za mieszaniny Ziemi, Wody, Powietrza i Ognia, czterech substancji, uważanych za substancje proste. Każda rzeczywista substancja zawierać miała wszystkie te cztery proste substancje, które były uważane za nośniki podstawowych właściwości, nie zaś, jak dziś uważamy, za kres analizy. Oczywiście główną substancją prostą wszystkich substancji ciekłych, w tym roztworów, była woda, a wszystkich substancji lotnych – powietrze. Według średniowiecznych alchemików metale miały być mieszaniną rtęci, wnoszącej właściwości metaliczne, oraz siarki, wnoszącej żłociste zabarwienie. Ale alchemiczny pierwiastek „siarka” był też nośnikiem palności, a fakt że metale zamieniały się na powietrze w wapno, czyli ulegały kalcynacji (od łac. *calx* – wapno), też mógł świadczyć o obecności w nich siarki. Zresztą uważano, że tylko w odpornym na kalcynację złocie, rtęć i siarka są naprawdę czyste; w innych metalach miały one zawierać zanieczyszczenia, a im ich było więcej, tym tworzyły mniej szlachetny metal. Wobec tego te mniej szlachetne substancje należało rozdzielać na składniki, składniki te oczyścić i z powrotem złożyć w substancję szlachetniejszą. Od greckich słów oznaczających owo „rozkładam” – *σπαιο* i „łączę” – *αγειρο* nazywano alchemiczną chemię również nauką spagiryiczną. Metody postępowania chemii spagiryicznej przyczyniły się do rozwoju metod separacji substancji, głównie metodami krystalizacji i destylacji. Równocześnie już od XII w. określano gęstości różnych substancji względem gęstości wody, dzięki czemu zaczęto zdawać sobie sprawę, że nie wszystkie substancje, wyglądające jak jednorodne, są rzeczywiście jednorodnymi.

3. Wieki XVII i XVIII, coraz bliżej, ale jeszcze nie wiadomo

W XVII w. rozwój metod analitycznych spowodował zwiększenie roli ilościowego podejścia do obserwowanych zjawisk. W tym czasie Sieur Brun aptekarz z Bergerac w południowej Francji zwrócił się do francuskiego lekarza Jeana Rey'a z prośbą o wyjaśnienie obserwacji, że ciężar ogrzewanej cyny rośnie. Rey odpowiedział na to pytanie w 1630 r. obszerną publikacją³, w której krytycznie ocenił istniejące już wówczas wyjaśnienia tego zjawiska i przedstawił własną koncepcję. Punktem wyjścia jego rozumowania była trafna obserwacja, że w trakcie odparowywania roztworów, pozostająca w kotle ciecz ma coraz większą gęstość. Sądził więc, że wynikiem ogrzewania każdej substancji jest zwiększenie jej ciężaru, ale błędnie zastosował to rozumowanie do powietrza atmosferycznego i czystej wody. Wynioskował więc, że w trakcie ogrzewania metalu ciężar (gęstość) towarzyszącego mu powietrza wzrasta i właśnie to cięższe powietrze przyłącza się do wapna, czyli do skalcynowanej cyny, zwiększając jej ciężar (problemu, dlaczego cyna uległa kalcynacji, Rey w swej rozprawie w ogóle nie porusza!). Powyższy wywód Rey kończy zdaniem: „nie inaczej woda czyni cięższym piasek, który wrzucicie i zmieszacie z nią, przez zmoczenie i przyleganie do najmniejszych jego ziaren”. W tym całym rozumowaniu nie ma więc śladu pojęcia związku, choć Rey zajął się zagadnieniem, które 150 lat później rozwiązał Lavoisier. Mimo, że rozumowania tych dwu badaczy różnią się w sposób zasadniczy, niektórzy współcześni Lavoisierowi, a także niektórzy dzisiejsi historycy chemii uznają Rey'a za prekursora poglądów Lavoisiera⁴.

Rozwój metod analitycznych spowodował też nawrót ku korpuskularnym poglądom na istotę materii. We wspomnianej rozprawie Rey pisze o „przyleganiu do najmniejszych cząstek”, czyli myśli kategoriami korpuskularnymi. Nieco wcześniej, w 1621 r. Sebastian Basso sformułował pogląd że wszystkie ciała składają się z niezmiernie małych atomów o różnych właściwościach⁵. Następnie Basso wspomina o *mistio crama*, złożonym z różnych *actu naturali* (rzeczywistych składników) zachowujących swą postać. I tak – jego zdaniem – mieszanina wody i wina tylko z wyglądu jest jednorodna.

Informacje zebrane w ciągu kilku wieków spowodowały, że w połowie XVII w. coraz częściej rozważano, które substancje należy uznawać za proste. W 1642 r. Joachim Jungius w dziele *Discopiae physicae minores* wprowadza pojęcie *re vera similaria*, odpowiadające substancjom prostym, a zalicza do nich, bez dostatecznego uzasadnienia, wodę, sól kamienną, złoto, srebro i talk. W 1661 r. Robert Boyle w pierwszej części swego dzieła *The Sceptical Chymist*⁶ podaje ścisłą definicję pierwiastka jako kresu analizy chemicznej. Niestety nie precyzuje on, jakie substancje odpowiadają tej definicji, w dalszym więc ciągu za substancje proste uważane są zarówno cztery pierwiastki Arystotelesa: ziemia, woda, powietrze i ogień, jak i niezależnie od nich trzy pierwiastki chemii spagiryicznej:

rtęć, siarka i sól. W drugiej części wspomnianego dzieła Boyle rozważa różne rodzaje ciał mieszanych (*mixt bodies, miscibilia*). Poddając w wątpliwość zarówno poglądy zwolenników Arystotelesa jak i alchemików opisuje on mieszaniny, z których przez ogrzewanie można odzyskać pierwotnie zmieszane składniki oraz takie, z których „różne substancje otrzymane ze zmieszanego ciała wystawionego na działanie ognia nie były dawniej jego składnikami”⁷. Dziś zdajemy sobie sprawę, że pierwszym z tych rodzajów mieszanin były roztwory, w drugim zaś powstawały związki chemiczne; Boyle ogranicza się jednak tylko do sprawozdania z obserwacji, nie wprowadza żadnej klasyfikacji, ani żadnego terminu, który odpowiadałby związkowi chemicznemu.

Natomiast niemiecki chemik Johann Joachim Becher uznaje co prawda, że siarka, rtęć i sól są odmianami pierwiastka ziemi, ma jednak wątpliwości, czy siarka jest ciałem prostym, ponieważ jego zdaniem składa się ona z kwaśnej soli i ziemi tłustej, którą nazywa on *terra pinguis*⁸. Teorię Bechera rozwinął kilkadziesiąt lat później Georg Ernest Stahl, znany przede wszystkim jako autor pierwszej jakościowej teorii chemicznej, teorii flogistonu⁹. Zadaniem tej teorii było wyjaśnienie procesu kalcynacji i spalania. Stahl założył, że istnieje nie dający się wyodrębnić pierwiastek ognia – flogiston, będący nośnikiem palności. Kalcynować i spalać mogły się tylko substancje zawierające flogiston, były one zatem mieszaninami jakichś substancji z flogistonem. Substancje, które kolejno przemieniały się jedne w drugie, różnić się miały coraz mniejszą (lub większą) zawartością flogistonu. Tym tłumaczy Stahl następujący ciąg przemian (nazwy substancji – dzisiejsze): siarczany → wątroba siarczana (tzn. siarczki) → siarka i z powrotem: siarka → siarczki → siarczany¹⁰. Trudno jednak nazwać metal związkiem chemicznym wapna czyli ziemi z flogistonem nawet z punktu widzenia teorii Stahla.

Stahl w kilku swych pracach rozróżnia nie składający się z żadnych części pierwiastek (*principium*), od ciał mieszanych (*mixta*), które składają się z różnych pierwiastków, oraz od ciał, które z kolei składają się z owych mixta, przy czym pierwiastki nie składają się z atomów (jako że nie składają się z niczego), natomiast składają się z nich ciała złożone¹¹.

Podobny pogląd o złożoności ciał spotykanych w przyrodzie formułował Newton w 1717 roku w II wydaniu swej *Opticks*: „Najdrobniejsze cząstki materii mogą szczepiać się poprzez silniejsze przyciągania, składając większe cząstki, lecz o słabszej mocy; wiele z nich może również szczepiać się i tworzyć jeszcze większe cząstki, których moc jest jeszcze słabsza – i tak kolejno, aż ciąg nie skończy się cząstkami, od których zależą działania w chemii i barwy ciał w przyrodzie.”¹². To szczepianie się cząstek jest, zdaniem Newtona, wynikiem istniejącego między nimi „przyciągania ciężenia, magnetyzmu i elektryczności... może dokonywać się poprzez impuls, lub jakkolwiek inny sposób, mnie nie znany.”

W tych sformułowaniach i Newtona i Stahla dotyczących ciał złożonych nie ma miejsca na pojęcie związku.

Musimy też zwrócić uwagę na opublikowaną przez E.F. Geoffroy dokładnie w tym czasie, w 1718 r. *Tablicę powinowactw chemicznych*¹³. W tablicy tej w górnym rzędzie poziomym zaznaczono za pomocą stosowanych wówczas znaków 16 następujących substancji (używając dzisiejszej terminologii): lotne bezwodniki kwasowe, kwas solny, kwas azotowy, kwas siarkowy, ziemia absorbująca, potaż i soda, amoniak i salmiak, substancje metaliczne, siarka, rtęć, ołów, miedź, srebro, żelazo, antymon, a w końcu – woda. Do znaku każdej z tych substancji dołączona jest pionowa kolumna, w której znajdują się znaki substancji w kolejności malejącego ich powinowactwa do substancji z górnego rzędu. I tak na przykład wedle tej tablicy kwas solny najchętniej łączy się z cyną, następnie z antymonem, miedzią, srebrem i rtęcią; soda oddziaływać ma kolejno z trzema kwasami mineralnymi, potem z kwasem octowym i z siarką; rtęć odpowiednio ze złotem, ze srebrem, z ołowiem, z miedzią, z cynkiem i z antymonem; ostatnia z umieszczonych w pierwszym rzędzie substancji – woda łączy się przede wszystkim z alkoholem, a także z kwasem solnym. Jak widać z powyższego zestawienia powinowactwo odnosi się nie tylko do tego, co dziś uważamy za reakcje chemiczne, jak oddziaływanie kwasów z metalami, ale także do powstawania amalgamatów, a nawet zwykłych roztworów alkoholu w wodzie. Powstawanie związków chemicznych traktowane jest więc w jednakowy sposób, jak rozpuszczanie jednych substancji w drugich bez tworzenia się nowego indywiduum chemicznego. Tablica ta była stosowana przez cały XVIII wiek.

Jednak w ciągu XVIII wieku stopniowo coraz lepiej zdawano sobie sprawę z mechanizmu przemian chemicznych, choć wciąż nie odróżniano oddziaływań chemicznych od innych rodzajów oddziaływań. W 1756 r. Pierre Joseph Macquer¹⁴ w swym podręczniku *Éléments de Chimie Theorique* stwierdza, że zadaniem chemii „jest rozdzielać różne substancje, które wchodzą w skład danego ciała... na nowo je łączyć, by odzyskać to ciało zmieszane z wszystkimi jego właściwościami... lub też wytworzyć nowe ciała złożone.” I następnie: „sprowadzić ciała złożone do pierwszych zasad¹⁵, które same są złożone z naszych zasad pierwotnych¹⁶... I można przyjąć jako powszechną prawidłowość, że wszystkie substancje podobne mają jednakowe powinowactwo i skutkiem tego powinny się połączyć jak woda z wodą, ziemia z ziemią.”

Za charakterystyczne dla tej epoki, poszukującej już ciał prostych, lecz wciąż pozostającej pod wpływem koncepcji Arystotelesowskich pierwiastków, uznać można pochodzące z 1777 r. sformułowania znajdujące się w podręczniku opracowanym przez działającą w Dijon grupę chemików kierowaną przez L. B. Guytona de Morveau: „Za ciała proste uznajemy takie, których nie możemy rozłożyć; woda jest ciałem prostym, którego rozkładu nie możemy przeprowadzić,

ani wytworzyć z innych ciał; możemy ją tylko wydobyć i wydzielić z tych, w których była połączona... Tak więc siarka jest dla nas złożona, ponieważ ją kształtujemy z dwu zasad¹⁷, którymi są ogień i kwas... każdy metal jest złożony ze szczególnej metalicznej ziemi i zestalonego ognia, czyli flogistonu... Ciało proste staje się złożonym, gdy jego pierwiastki, to znaczy części składowe, łączą się z częściami składowymi innego ciała, bądź to prostego, bądź złożonego, którego właściwości są różne. Tak więc mieszanina dwu kropli wody nie jest kompozycją (*composition*), lecz prostym skupieniem (*aggrégation*), w przeciwieństwie mieszanina mocnej wody¹⁸. z wodą nie jest prostym skupieniem, lecz kompozycją.”¹⁹ i kilka stron dalej: „mówimy, że istnieje *powinowactwo*, *stosunek powinowactwa*, lub *kombinacja*, gdy części jednego ciała łączą się z częściami innego ciała w taki sposób, że tworzą całkowicie jedno ciało, tak więc nie ma powinowactwa między wodą a oliwą, ponieważ one się nie mieszają, istnieje ono między wodą a solą, ponieważ one łączą się bardzo dobrze.”

W powyżej przytoczonym cytacie pojawia się termin *kombinacja*, we francuskim oryginale – *combinaison*. Słowo to ma do dzisiaj w języku francuskim znaczenie *związek*, zwłaszcza, gdy towarzyszy mu przymiotnik *chemiczny*, na ogół jednak opuszczany. W polskich podręcznikach z początku XIX wieku, też pojawia się ono w postaci *kombinacja*²⁰, nie mniej wyżej przytoczony tekst Guytona de Morveau to jeden z pierwszych tekstów, w którym pojawia się termin odpowiadający polskiemu dzisiejszemu terminowi **związek**, choć nie zupełnie w tym samym sensie.

W ciągu pięciolecia 1772–1777 dokonano odkryć, które mają decydujące znaczenie dla omawianego tematu. W 1772 r. Carl Wilhelm Scheele przekonał się, że powietrze składa się z dwu części, które na postawie teorii flogistonu określił jako część zawierająca niedomiar i część zawierająca nadmiar flogistonu. Opublikował to w 1775 roku, gdy o analogicznym odkryciu doniósł Joseph Priestley. Od jesieni 1772 r. Antoni Wawrzyniec de Lavoisier powtarzał systematycznie badania przemian, w których wydzielaly się gazy, lub były one pochłaniane. Udowodnił ilościowo, że w trakcie procesu kalcynacji prowadzonej w zamkniętym naczyniu zużywa się około jedna piąta objętości powietrza, czyli zużywa się owo powietrze o niedoborze flogistonu. Udowodnił następnie, że owa część, którą nazywał początkowo „powietrzem witalnym”, spełnia wszelkie warunki sprecyzowane jeszcze przez Boyle’a dla substancji prostej. Gdy w 1777 r. przekonał się, że produkty połączenia siarki, fosforu i węgla z owym „witalnym powietrzem” rozpuszczone w wodzie są kwasami, uznał, zresztą błędnie, owo „powietrze witalne” za nośnik właściwości kwasowych i nadał mu nazwę „zasady kwasotwórczej”, czyli po łacinie *oxygenium*. Owo *oxygenium*, czyli jak dziś mówimy w języku polskim *tlen*²¹, było pierwszą substancją, co do której zostało udowodnione doświadczalnie, że jest to substancja

prosta. Wkrótce Lavoisier udowodnił, że wydzielane przez rozkład wody „powietrze palne”, nazwane przez niego *hydrogenium* czyli *wodór* jest również substancją prostą. To samo dotyczyło azotu, węgla, fosforu, siarki oraz po raz pierwszy w historii – metali. Dopiero więc Lavoisier udowodnił ilościowo, że powietrze, woda i ziemia nie są substancjami prostymi, a są nimi wymienione powyżej substancje²².

W tamtych latach nadal nie zdawano sobie sprawy, co to jest związek chemiczny. W 1779 roku A. R. J. Turgot w haśle *Expensibilité* zamieszczonym w III wydaniu *Wielkiej Encyklopedii Francuskiej* napisał: „sposób, w jaki pierwiastki ciał są ze sobą łączone, jest nam zbyt mało znany, ponieważ nie możemy rozstrzygnąć, czy molekuly dwu ciał złożonych będą bardziej czy mniej ze sobą spojone, niż molekuly każdego z ciał złożonych wziętego oddzielnie.”²³.

Lavoisier uczynił więc zasadniczy krok ku sformułowaniu pojęcia związku chemicznego: udowodnił, które substancje są substancjami prostymi, pierwiastkami. Wydawać się może dziwne, że nie uczynił i następnego, ostatecznego kroku: nie sformułował pojęcia związku chemicznego. Wpłynęło na to kilka czynników, poza oczywiście jego przedwczesną, tragiczną śmiercią. W języku francuskim, jak już wspominaliśmy, do dziś nie ma wyraźnego terminu na określenie tego pojęcia. Wyrażenia *combinaison* (kombinacja według Śniadeckiego) czy też *composé*, jeśli nie dodać do nich przymiotnika *chimique* (a Lavoisier nigdy tego nie czyni!) znaczą więcej niż *związek chemiczny*, w przeciwieństwie od analogicznych wyrażen w innych językach. Lavoisier (a w ślad za nim Śniadecki) uważa, że gaz to kombinacja ciała stałego z cieplikiem. Tak więc w tablicy zestawiającej połączenia wodoru (wodoru) na pierwszym miejscu znajduje się *gaz wodorodny* jako połączenie wodoru z *cieplikiem*²⁴. W tej samej tablicy znajdujemy amoniak jako połączenie wodoru z azotem oraz wodę jako połączenie wodoru z kwasorodem (tlenem). Pochodzącym od rzeczownika *combinaison* czasownikiem *se combiner* (kombinować się) Lavoisier określa oddziaływanie siarki i tlenu²⁵ i ten sam czasownik odnosi Lavoisier do roztwarzania alkoholu w wodzie dla otrzymania okowity²⁶, a także do powstawania stopów między-metalicznych²⁷. Termin *composé* stosuje ten autor zarówno dla określenia mieszania się w atmosferze ziemskiej różnorodnych gazów²⁸, co i dla określenia wiązania się tlenu i wodoru w wodzie²⁹.

Lavoisier kilkakrotnie oznaczał stosunek wagowy tlenu do wodoru w wodzie. Po raz pierwszy w 1781 r. otrzymał wartość 6,56³⁰. Pięć lat później przeprowadził rozkład wody w dwojaki sposób: raz przepuszczał jej parę nad rozżarzonymi opiłkami żelaza, drugi raz – nad rozżarzonymi węglami. W pierwszym doświadczeniu otrzymał wartość 5,66, w drugim – 5,26. Mimo, że różnica między tymi dwoma wynikami wynosiła 7% i 14-krotnie przewyższała podaną przez autora dokładność pomiaru (1/200)³¹, Lavoisier nie zwraca na nią najmniejszej uwagi, nie tłumaczy jej przyczyny, nie wspomina też o znacznie bardziej różniącym

się wyniku otrzymanym pięć lat wcześniej. Opis dwu wspomnianych wyżej doświadczeń jest powtórzony w VIII rozdziale *Traité* również bez dyskusji dotyczącej różnic otrzymanych wartości. Choć w XIII rozdziale swego *Traktatu*, rozdziale poświęconym analizie produktów otrzymanych drogą fermentacji winowej, Lavoisier posługuje się wartością 5,66 otrzymaną w pierwszym z omawianych doświadczeń, jednak nic nie wskazuje, by zdawał sobie sprawę, że zawsze powinien otrzymać tę samą wartość stosunku składników dla danego związku chemicznego.

Notatka napisana przez Lavoisiera w 1792 r.³², w której chwali on omówione przez nas uprzednio rozważania J. Rey'a i cytuje bez jakiegokolwiek komentarza porównanie wzrostu ciężaru metalu, skutkiem przyłączania się części powietrza do wapna, ze wzrostem ciężaru piasku moczonego przez wodę, potwierdza nasuwający się wniosek, że Lavoisier (podobnie jak Rey) nie odróżniał wiązania chemicznego składników od ich fizycznego przylegania.

Odkrywanie i syntezowanie coraz nowych soli i substancji mineralnych spowodowało w drugiej połowie XVIII w, konieczność uporządkowania ich nomenklatury. Jednym z pierwszych chemików, którzy zwrócili na to uwagę, był wspomniany już P.J. Macquer. W 1782 r. L.B. Guyton de Morveau opublikował podstawy nowej terminologii, wysuwając tezę, że nazwa substancji winna odzwierciedlać wchodzące w jej skład substancje proste²⁹. Wspomniane powyżej sprecyzowanie przez Lavoisiera, które substancje można uznać za substancje proste, urealniło dezyderat Guytona i w 1787 r. panowie L.B. Guyton de Morveau, Antoine de Lavoisier, Claude Louis Berthollet i Antoine de Fourcroy ogłosili w Akademii Nauk w Paryżu cztery referaty zawierające propozycje nowej terminologii chemicznej. Lavoisier postanowił bardziej rozpowszechnić tę nową terminologię w postaci nowego podręcznika, jak to pisze w *Dyskusji Wstępnej* swego *Traité*. Wiele, a może nawet większość zamieszczonych przez niego w 45 tablicach tomu II związków, to tylko domysły autora, „związki”, które, jak dziś zdajemy sobie sprawę, istnieć nie mogą. W trzeciej tablicy tego tomu zestawia związki tego samego pierwiastka o różnej zawartości tlenu; jest to jednak tylko zestawienie jakościowe, nie sugeruje on bowiem nawet, jaki może być w tych związkach stosunek ilości tlenu do ilości danego pierwiastka. I w tej tablicy wiele jest domysłów autora. Dowodzi ona jednak, że Lavoisier nie próbował wyobrazić sobie struktury związków, że pojęcie związku było dla niego wciąż mgliste.

Tak więc Lavoisier, badacz, który pierwszy skonkretyzował, które substancje są pierwiastkami i w 45 tablicach zestawiał różne ich kombinacje, zresztą w dużej mierze nie istniejące w przyrodzie, badacz, który był jednym z głównych autorów podstaw stosowanej do dzisiaj terminologii związków chemicznych, nie w pełni zdawał sobie sprawy, jakie są podstawowe cechy związku chemicznego i czym różni się on od mieszanin fizycznych.

Bardziej konkretne rozróżnienia znajdujemy w obszerniejszych od Lavoisierowskiego *Traité* podręcznikach, których autorem był Antoine de Fourcroy. Odróżnia on wyraźnie oddziaływania fizyczne od oddziaływań chemicznych. Pierwszy z jego dwu podręczników *Éléments d'histoire naturelle et de chimie* miał 5 wydań w latach 1782, 1786, 1788, 1791 i 1793. Objętość jego wzrosła w tym czasie z 2 do 5 tomów. Początkowo Fourcroy był zwolennikiem teorii flogistonu, począwszy od wydania trzeciego przeszedł na pozycję antyflogistonową. W wydaniu piątym nie definiując czym jest związek, stwierdza, że: „analiza czyli rozkład... nie jest niczym innym, jak rozdzieleniem ciał, których kombinacja utworzyła związek (*un composé*), cynober jest związkem”. I nieco dalej: „...synteza czyli kombinacja³⁴... jest niczym innym jak połączeniem kilku zasad³⁵, z których sztuka tworzy związek.”³⁶ „Koniecznie trzeba – pisze Fourcroy w jednym z dalszych rozdziałów – odróżnić bezwzględnie, to co rozumiemy przez przedmioty chemiczne oraz jak odróżniają się one od przedmiotów fizycznych. Te drugie są ciałami, których właściwości zewnętrzne, takie jak masa, objętość, powierzchnia, rozmiary, postać mogą być poddane obliczeniom ocenionym według wrażenia zmysłów. Przedmioty chemiczne są przeciwnie istotami, które utraciły swe skupienie i wskutek tego nie przedstawiają więcej zmysłom właściwości fizycznych ciał skupionych... Im słabsze jest skupienie, tym silniejsza jest atrakcja składu (*attraction de combinaison*). Te dwie siły przeciwstawiają się jedna drugiej i wzajemnie się równoważą.”³⁷

Drugi, bardziej zwarty podręcznik Fourcroy, *Philosophie chimique*, miał trzy wydania w latach 1792, 1794 i 1806, To ostatek zostało przetłumaczone na język polski przez Jana Bystrzyckiego i wydane w 1808 r.. W podręczniku tym autor rozróżnia dwa rodzaje atrakcji, czyli przyciągania ciał: atrakcję składu i atrakcję skupienia. Atrakcja skupienia (*attraction d'aggrégation*) zachodzi pomiędzy molekułami „zupełnie jednakowego gatunku”, atrakcja składu (*attraction de composition*) – pomiędzy niepodobnymi molekułami. Nieco wcześniej tak opisane jest zadanie chemika: „Zamiar robót, których chemik używa, aby zniszczył skupienie ciał, jest przeprowadzić ciała z klasy przedmiotów fizycznych do przedmiotów chemicznych, zniszczyć siłę utrzymującą cząstki w skupieniu, ułatwić zaś siłę mającą kombinować cząstki chemiczne.”³⁸

Jeszcze wyraźniejsze rozgraniczenie oddziaływań chemicznych od fizycznych spotykamy w pracy Louis Josepha Prousta z 1799 r. „Można wyobrazić sobie rozróżnienie, gdy zapytam, czy przyciąganie, które powoduje, że cukier rozpuszcza się w wodzie jest takim samym, czy nie jest takim samym, jak to które powoduje, że określona ilość węgla i wodoru rozpuszcza się w innej ilości tlenu, by wytworzyć cukier naszych roślin. Tak więc roztwór saletry w wodzie jest w moich oczach zupełnie niepodobny do roztworu wody w azocie, który daje amoniak.”³⁹

4. Wiek XIX – utrwalenie, ale tylko czasowe, pojęcia związek chemiczny

Dopiero zatem pod koniec XVIII w. rozróżniono roztwarzanie od powstawania nowego indywiduum chemicznego. Równocześnie skonkretyzowała się ilościowa wielkość charakteryzująca owo indywiduum. Wielkością tą był równoważnik chemiczny, pozwalający porównywać równoważne ilości poszczególnych pierwiastków i związków. Chociaż skalę i nazwę równoważników chemicznych wprowadził William H. Wollaston w 1814 r., ale pierwszą, choć nie dokładnie wyznaczoną wartością równoważnika, było owe Lavoisierowskie 5,66 dla tlenu. Chemikiem, który rozwinął pojęcie równoważnych ilości różnych związków, bez wprowadzania nowego terminu, był Jeremias Beniamin Richter. W 1792 porównywał on ilości różnych alkaliów, które neutralizowały tę samą ilość określonego kwasu, oraz ilości różnych kwasów, które neutralizowały tę samą ilość określonego alkali; punktem wyjścia było przyjęcie wartości 1000 jednostek wagowych dla kwasu siarkowego⁴⁰. Również John Dalton począwszy od 1803 r. na podstawie danych literaturowych, a także własnych pomiarów wyznaczał zwane przez niego „względny ciężarami ostatecznych cząstek” wartości równoważników poszczególnych pierwiastków względem wodoru (a właściwie – jak dziś sobie z tego zdajemy sprawę – molekuly wodoru H_2). Wartości równoważników związków, czyli – zgodnie z jego sformułowaniami – „względne ciężary ich atomów złożonych” były sumą równoważników pierwiastków wchodzących w skład danego związku. Dalton przyjął jako założenie, że jeśli dwa pierwiastki łączą się dając jeden związek, to jego „atom złożony” zawiera po jednym atomie prostym każdego z tych pierwiastków. Wykluczał on natomiast możliwość łączenia się tylko dwu atomów tego samego pierwiastka. Tak więc, ponieważ jako względny ciężar atomu tlenu Dalton przyjął wyznaczoną przez Lavoisiera wartość 5,66, to względnemu ciężarowi złożonego atomu wody przypisał on wartość 6,66⁴¹. Jeśli dwa pierwiastki tworzą większą ilość związków, to stosunek liczby atomów każdego z pierwiastków wynosić mógł, zdaniem Daltona, w tych związkach 1:1, 1:2, 2:1 itd. Na tej podstawie sformułował on prawo stosunków wielokrotnych.

Upřednio sformułowane już zostało prawo stałości składu określonego związku chemicznego. We wspomnianej wyżej publikacji L.J. Prousta z 1799 r. badacz doniósł, że na podstawie analizy naturalnego i syntetycznego węglanu miedzi (ściślej malachitu) doszedł on do wniosku, że w danym związku chemicznym, bez względu na to jaką drogą został on wytworzony, stosunek wagowy pierwiastków, które go tworzą, musi być zawsze jednakowy.

Oba wymienione powyżej prawa: prawo stosunków stałych oraz prawo stosunków wielokrotnych były podstawą pojmowania pojęcia *związek chemiczny* przez cały XIX wiek. Zajmowano się głównie związkami stechiometrycznymi, czyli daltonidami. Do bertolidów, czyli związków niestechiometrycznych, nie

przywiązywano w owym wieku większej wagi. Poważniejszy problem stanowiły amoniakaty, wodziany i inne związki, w skład których wchodziły małe związki (ligandy), jakby nie całkiem połączone ze związkiem głównym. Doprowadziło to na przełomie XIX i XX w. do powstania koncepcji związków koordynacyjnych i chemii tych związków. Dla wyjaśnienia ich struktury Alfred Werner wprowadził obok pojęcia wartościowości głównych poszczególnych pierwiastków, również pojęcie wartościowości pobocznych, odpowiedzialnych za przyłączanie się ligandów. Uczynił to jednak z godnym podkreślenia zastrzeżeniem. Napisał bowiem: „Jednakże wszelkie starania przeprowadzenia ostrej granicy między siłami głównych i pobocznych wartościowości są bezskuteczne. W rzeczywistości siły głównej i pobocznej wartościowości są do siebie bardzo zbliżone, a może nawet identyczne. Z biegiem czasu staje się coraz bardziej jasne, że rozdzielenie siły wartościowości na główne i poboczne jest tylko czasowo pomocnym sposobem, bez którego nie możemy się obejść w obecnym przejściowym okresie nauki o wartościowości.”⁴² Przewidywania Wernera całkowicie się spełniły; wspomniany przez niego okres przejściowy minął. Można więc dyskutować, czy związek koordynacyjny jest w całości jednym związkiem, czy też jest konglomeratem kilku powiązanych ze sobą związków.

5. Konkluzja

Na podstawie przedstawionych wyżej wywodów można zaryzykować opinię, że co to jest związek chemiczny wiedział już Arystoteles, nie wiedział jeszcze Lavoisier, a dzisiaj my... nadal borykamy się z tym problemem.

PRZYPISY

- ¹ Arystoteles, *O Powstawaniu i Niszczeniu*, tłum. L. Regner, w: Arystoteles, *Dzieła wszystkie*, t.2. Warszawa 1990, § 329b, s. 396.
- ² Arystoteles, *O Powstawaniu i niszczeniu*, tłum. L. Regner, w: Arystoteles, *Dzieła wszystkie*, t.2. Warszawa 1990, § 328a, s. 394.
- ³ Jean Rey, *Recherche de la cause pour laquelle l'Estain et le Plomb augmentent de poids quand on les calcine*, Barras 1630.
- ⁴ Nicole Le Bouvier-Allémaune, *Jean Rey: un précurseur de Lavoisier*, These, Université de Bordeaux II, 1996.
- ⁵ Sebastian Basso, *Philosophia Naturalis adversus Aristotelem libri XII*, Genewa 1621, wg J. Partington, *History of Chemistry*, t. 2, Londyn 1961, s. 387.
- ⁶ Robert Boyle, *The Sceptical Chymist*, 1661, wg. wydania J.M. Dent & Sons, London 1911, s. 30.
- ⁷ Dtto, s. 63.
- ⁸ Johann Joachim Becher, *Physica subterranea*, 1669, wg. J. Partington, *History of Chemistry*, t. 2, Londyn 1961, s. 644.

- ⁹ Georg Ernest Stahl, *Zymotechnia Fundamentalis seu Fermentationis Theoria Generalis*, Halle, 1697; Specimenn Beccherianum, Lipsiae 1703, s. 39.
- ¹⁰ Georg Ernest Stahl, *Zymotechnia Fundamentalis seu Fermentationis Theoria Generalis*, Halle, 1697, s. 182.
- ¹¹ Georg Ernest Stahl, *Fundamenta Chymiae*, Norimbergae 1723, s. 6; *Chymia Rationalis et Experimentalis*, Leipzig 1743, s. 3.
- ¹² Isaac Newton, *Opticks*, 1717, wg wydania New York 1952, s. 394.
- ¹³ E.F. Geoffroy, *Table des differents rapports*, Mem. Acad. Sci., (Paris), 1718, s. 212.
- ¹⁴ P.J. Macquer, *Éléments de Chimie Théorique*, Paris, 1756. s. 1, 19, 20.
- ¹⁵ W oryginalne *principes* w znaczeniu: początków, pierwiastków.
- ¹⁶ Przez „zasady pierwotne” autor rozumie pierwiastki Arystotelesowskie.
- ¹⁷ Tzn. pierwiastków.
- ¹⁸ Tzn. kwasu azotowego.
- ¹⁹ de Morveau, Maret, Durande, *Éléments de chimie théorique et pratique*, Dijon, 1777, s. 1, 12, 29.
- ²⁰ Jędrzej Śniadecki, *Początki chemii*, t. 1, wyd. 3. Wilno, 1816, s. 92. Znajdujemy tam zdanie: „...prawdziwe połączenia chemiczne, czyli kombinacje...”.
- ²¹ Termin *oxygenium* spolszczony został, prawdopodobnie przez Ludwika Platera, na kwasorod i w tej formie używany w polskich podręcznikach chemii przez Jędrzeja Śniadeckiego, Wincentego Chyńskiego, Aleksandra hr. Chodkiewicza, Michała Oczapowskiego, Ignacego Fonberga, J. Krzyżanowskiego i Seweryna Zdzitowieckiego do roku 1850. W 1850 lub 1851 roku Jan Oczapowski zaproponował Zdzitowieckiemu, który w 1850 roku wydał pierwszy tom swego podręcznika *Wykład początkowy chemii*, by zastąpić wyraz *kwasoród* wyrazem tlen. Zdzitowiecki wspomina o tym w przedmowie do drugiego, wydanego w 1851 r., tomu swego podręcznika, odnosi się przychylnie do tej propozycji, jednak zmiany tej nie wprowadza dla jednolitości swego podręcznika. Termin *kwasoród* używany jest jednak jeszcze w pracach wybitnego lwowskiego chemika Bronisława Radziszewskiego w 1870 r. Por. R. Mierzecki, *Rozwój polskiej terminologii chemicznej*, Ossolineum, Wrocław, Warszawa 1988.
- ²² A. L. Lavoisier, *Traité élémentaire de chimie*, Paris 1789 (wg wydania Paris, 1937), wyd. III 1801; tłum. polskie *Traktat podstawowy chemii*, „Analecta” 2001, z. 1, s. 107–122.
- ²³ *La Grande Encyclopedie Française*, red. D. Diderot, J.B. d’Alembert, wyd. III, Paris 1779.
- ²⁴ A. Lavoisier, *Traité...* tom. II, tablica *Tableau des combinaisons binaires de l’hydrogene avec les substance simple*, s. 185; tłum. polskie, s. 113.
- ²⁵ A. Lavoisier, *Traité...*, s. 42; tłum. polskie, s. 54.
- ²⁶ A. Lavoisier, *Traité...*, s. 29; tłum. polskie, s. 37.
- ²⁷ A. Lavoisier, *Traité...*, s. 68; tłum. polskie, s. 75.
- ²⁸ A. Lavoisier, *Traité...*, s. 18; tłum. polskie, s. 36.
- ²⁹ A. Lavoisier, *Traité...*, s. 54 tłum. polskie, s. 64.
- ³⁰ A. Lavoisier, *Mémoire sur la formation de l’acide nommé air fixe du acide crayeux*, „Mémoire de l’Academie” 1781, s. 448, wg A. L. Lavoisier, *Oeuvres*, t. II, Paris 1862, s. 410.
- ³¹ A. Lavoisier, *Développement des dernieres expériences sur la décomposition et recomposition de l’eau*, (1786), wg *Oeuvres*, t. II, Paris 1862, s. 659.
- ³² A. Lavoisier, *Oeuvres*, t. II, Paris 1862, s. 99.
- ³³ L.B. Guyton de Morveau, *Mémoires sur les noms chimiques. Observations sur la physique*, 1782, s. 19, 370; por. R. Mierzecki, *Rozwój polskiej terminologii chemicznej*, Ossolineum, Wrocław, Warszawa 1988.
- ³⁴ Skład – combinaison w znaczeniu „składania”.
- ³⁵ Tzn. pierwiastków.
- ³⁶ A. Fourcroy, *Éléments d’histoire naturelle et de chimie*, wyd. V, Paris 1793, tom. I s. 3 i 6.
- ³⁷ Dtto, s. 58.

³⁸ A. Fourcroy, *Filozofia chemiczna*, tłum. J. Bystrzyckiego. Warszawa 1808, s. 24 i 26.

³⁹ L. J. Proust, *Annales de chimie*, 1799, s. 32, 30.

⁴⁰ J.B. Richter, *Anfangsgründe der Stöchiometrie oder messkunde chemischen Elementen*, Breslau, Hirschberg, 1792.

⁴¹ H.E Roscoe, A. Harden, *A New View of the Origin of Dalton's Atomic Theory*, London 1896, s. 28.

⁴² A. Werner, *Z. Anorg. Chemie*, 1893, s. 3, 267; *Ann. Chem.*, 1902, s. 322, 261.

Chemical Compound

The historical development of the notion

SUMMARY

Although in Aristotle's writing a definition of chemical compound can be found, in the Antiquity and the Middle Ages all substances were considered to be composed of four simple substances: Fire, Air, Water and Earth. Homogeneous and heterogeneous substances were discerned; the notion of chemical compound was thus unnecessary. It was formed step by step in 17th and 18th centuries, but, as it is demonstrated in the article, even Lavoisier did not realise what the difference between solution and chemical compound actually was. Such differentiation can be found in the handbooks of A. de Fourcroy, and principally in the article of Louis Joseph Proust published in 1799. In the 19th century, stochiometric compounds based on the laws of constant and multiple proportions were mainly recognized, but the development of the coordination chemistry at the end of that century inclines us to conclude that what a chemical compound is Aristotle already knew, Lavoisier was not quite aware, and today we have difficulties in deciding to regard coordination compounds as a homogeneous or as a conglomerate of particular compounds.

(adapted from a translation by the author)