

Woźniczka, Maciej

U źródeł wiązań chemicznych

Kwartalnik Historii Nauki i Techniki 37/3, 27-64

1992

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.



Maciej Woźniczka
(Łódź)

U źródeł teorii wiązań chemicznych

1. Uwagi wstępne

Jednym z podstawowych problemów badawczych powstającej chemii nowożytnej stała się kwestia przemian chemicznych i chemicznej organizacji materii: wyróżnienia jej podstawowych jednostek strukturalnych, określenia zasad i charakteru tych przemian oraz sformułowania odpowiedniej aparatury terminologiczno-pojęciowej do ich opisu. Mechanistyczne teorie połączeń substancji, przedstawione przez D. Sennerta i J. Junga (będące w zasadzie powtórzeniem przekonań starożytnych filozofów) zostały poddane empirycznej weryfikacji i poważnie zmienione. A.L. Lavoisier dokonał pojęciowo i koncepcyjnie nowego opracowania wielu doświadczeń i zjawisk: m.in. sformułował prawo zachowania masy¹, przedstawił wykaz substancji zasadniczych — w oparciu o założenie, iż każdy związek chemiczny składa się z niezmiennych prostych substancji². Rozpoczęła się stosowanie nowej aparatury terminologiczno-pojęciowej do opisu przemian chemicznych. Już w roku 1789 zastosowano — w oparciu o teorię atomistyczną — opis reakcji chemicznej na poziomie pierwiastkowym³. Autor tych opisów William Higgins rozważał również problem sił działających między atomami. Jego koncepcje nie znalazły jednak znaczniejszego uznania i nie zostały rozposzechnione w środowisku naukowym. Odkrycia C.L. de Bertholleta, J.L. Prousta, L.J. Gay-Lussaca i in. chemików zostały spójnie zinterpretowane przez J. Daltona. Konsekwentne zastosowanie przez tego chemika pojęcia pierwiastka oraz wykorzystanie znajomości względnych stosunków wagowych doprowadziło do uznania, iż prostych ciał chemicznych nie można dalej rozłożyć i są one zatem substancjami niezmiennymi. Jedną z przesła-

1 S. Zamecki określa je precyzyjniej jako prawo zachowania pierwiastków; por. S. Zamecki: *Metodologiczne aspekty odkrycia praw stechiometrycznych. Subdziedzina chemii na przełomie XVIII i XIX w.* „Kwartalnik Historii Nauki i Techniki” 1990, nr 2–3, s. 286.

2 H.E. Fierz-Dawid: *Historia rozwoju chemii*, tł. J. Sawlewicz. Warszawa 1958, s. 256.

3 Por. R. Sołoniewicz: *Rozwój podstawowych pojęć chemicznych*. Warszawa 1987, s. 89.

nek, stanowiących o przekształcaniu chemii w naukę teoretyczną w pierwszej połowie XIX w. było tworzenie podstawowych praw chemii, wykorzystujących założenia koncepcji atomistycznej Daltona⁴. Wraz ze zmianami w interpretacji substancji prostej podejmowane były próby wyjaśnienia natury i jej zdolności do uczestniczenia w przemianach chemicznych. W opisie sił działających między atomami Dalton wyróżnił siły przyciągania i siły odpychania. Twierdził, iż wszelkie zmiany chemiczne są rezultatem łącznego oddziaływania obu sił, uważał, iż „...połączenie chemiczne jest uwarunkowane silnym przyciąganiem atomów...”⁵.

Pierwsze, fizycznie uzasadnione koncepcje wiązania chemicznego zostały sformułowane na początku XIX wieku. Doświadczenia elektrochemiczne przeprowadzone przez H. Davy'ego (1807), J.J. Berzeliusa (1819) i innych chemików doprowadziły do powstania teorii dualistycznej. Jej zwolennicy zakładali, iż wiązanie chemiczne powstaje na skutek elektrycznego zubożenia różnoimiennych ładunków pierwiastków bądź rodników, nadając tym samym siłom wiążącym atomy charakter elektryczny. Teoria dualistyczna jest częściowo omówiona w polskiej literaturze⁶ i nie będę się nią tutaj szczegółowo zajmował. Dalsze badania eksperymentalne, przeprowadzone zwłaszcza na terenie chemii organicznej, doprowadziły do wniosków niezgodnych z teorią dualistyczną. Niektórzy historycy chemii sądzą, iż następne, istotne badania nad naturą wiązań chemicznych przeprowadzono dopiero pod koniec stulecia⁷. Uważam jednak, że również przed końcem stulecia rozwój chemii doprowadził do rozstrzygnięć wielu problemów, ważnych dla teorii wiązań chemicznych i stymulujących jej rozwój (teoria właściwości, koncepcje powinowactwa chemicznego, rozstrzygnięcia interpretacyjne i terminologiczne w zakresie podstawowych pojęć chemicznych i in.). Stanowiły one bazę dla interpretacji oddziaływań chemicznych; sądzę, iż mogą być traktowane zasadnie jako również dotyczące wyjaśniania natury wiązań chemicznych. Celem tych rozważań jest próba przedstawienia wpływu prze-

4 A. Synowiecki: *Tendencje mechanistyczne w rozwoju chemii nowożytnej*. [W:] *Z dziejów mechanicyzmu w fizyce i chemii*. Pod red. W. Krajewskiego, Wrocław 1974.

5 W.I. Kuznicow: *Podstawowe prawa chemii — ewolucja poglądów*. Przeł. Cz. Krepki. Warszawa 1970, s. 28.

6 Por. S. Zamecki: *Na marginesie książki J.I. Sołowiewa i W.I. Kurinnoja: Jakob Berzelius. Życie i działalność*. "Kwartalnik Historii Nauki i Techniki" 1983 Nr 1 s. 201–211; tenże: *Metodologiczne problemy XIX-wiecznej chemii — Jöns Jacob Berzelius*. "Człowiek i Światopogląd" 1984 Nr 2 s. 92–110; R. Sołowiecz: *Rozwój...* s. 111; R. Mierzecki: *Historyczny rozwój pojęć chemicznych*. Warszawa 1987 s.149.

7 R. Sołowiecz: *Rozwój...* s. 177.

mian, które zostały dokonane w II poł. XIX w., na koncepcje wiązań chemicznych oraz określenie głównych tendencji interpretacyjnych w tym zakresie.

Do najistotniejszych czynników, decydujących o przyszłym kształcie teorii wiązań chemicznych należy zaliczyć:

1. ustalenia i propozycje rozstrzygnięć Pierwszego Międzynarodowego Kongresu Chemików w Karlsruhe (1860);
2. powstanie i przyjęcie głównych rozwiązań w koncepcji wartościowości;
3. rozstrzygnięcia terminologiczne i symboliczne w notacji chemicznej, będące czynnikiem zastępującym procedury matematyzacji teorii wiązań w omawianym okresie.

2. Pierwszy Międzynarodowy Kongres Chemików w Karlsruhe (1860)

Chaos w interpretacji podstaw chemii na początku drugiej połowy XIX w. powodował szereg nieporozumień w wyjaśnianiu danych empirycznych, utrudniając przy tym dalsze tworzenie koncepcji teoretycznych⁸. Jedną z głównych prób jego przewyciężenia było zorganizowanie i przeprowadzenie we wrześniu 1860 roku Pierwszego Międzynarodowego Kongresu Chemików w Karlsruhe. Wiele dokumentów z Kongresu uległo zniszczeniu w czasie II wojny światowej⁹. Z pozostałych materiałów zasadniczo można jednak odtworzyć jego przebieg, dyskutowane tam problemy i ustalenia. W Kongresie tym brało udział dwóch Polaków z Warszawy: J. Natanson i T. Lesiński¹⁰. W dostępnej literaturze nie zachowały się jednak znaczące relacje o ich udziale w tym Kongresie.

Ze względu na to, że za wyjątkiem artykułu S. Zameckiego¹¹ brak w polskiej literaturze bardziej szczegółowych informacji o Kongresie, będzie on omówiony nieco szerzej, a mianowicie ze skupieniem uwagi na wątkach istotnych dla teorii wiązań chemicznych.

8 Por. A. Stock: *Der internationale Chemiker Kongress Karlsruhe 3–5 September 1860 vor und hinter den Kulissen*. Berlin 1933, s. 7; A.J. Ihde: *The Karlsruhe Congress: A Centennial Retrospect*. „Journal of Chemical Education” 38, 1961, s. 83.

9 *Der erste internationale Chemikerkongreß 1860 in Karlsruhe*. „Nacht. Chem. Techn.” 71, 1959, s. 258 (b.a.).

10 A. Stock: *Der internationale...* s. 17.

11 S. Zamecki: *Pierwszy Międzynarodowy Kongres Chemików w Karlsruhe (1860)*. „Wiadomości Chemiczne” 1989. nr 43, s. 13–31.

Rozwój ścisłości poznania empirycznego wymagał coraz większej precyzji pojęciowej i terminologicznej. Tymczasem w okresie poprzedzającym obrady Kongresu brak było zgody na jednoznaczne określenia podstawowych terminów stosowanych w chemii, takich, jak: „atom”, „molekuła” czy „równoważnik”. Było to źródłem wielu nieporozumień o charakterze podstawowym. Charakterystyczna dla tego stanu była sytuacja z ciężarami atomowymi i molekularnymi. Na przykład dla tlenu stosowano zarówno wartość ciężaru atomowego 8, jak i 16, dla węgla odpowiednio 6 i 12. Brak zgody co do wartości ciężarów atomowych powodował różnice we wzorach chemicznych¹² — różnice w określaniu składu elementarnego udziału związków. Wprawdzie na ogół powszechnie zgadzano się na jeden wzór empiryczny danego związku, niemniej jednak różna symbolika wzorów półstrukturalnych mogła dawać odmiennie informacje o strukturze wewnętrznej molekuł (były one wyinterpretowywane z odmiennych koncepcji fizycznych i strukturalnych — teorii dualistycznej, reszt, typów, jąder etc.). D.I. Mendelejew, w liście cytowanym przez J.H.S. Greena¹³ stwierdzał, iż wodę oznaczano zarówno wzorem HO, jak i H₂O, nadtlenek wodoru zaś wzorami H₂O, H₂O₂ i HO — w zależności od teorii, na której się opierano.

Sytuacja ta była dodatkowo skomplikowana brakiem odpowiednich podstaw fizycznych dla teorii atomistycznej, toteż zarzucano jej charakter spekulatywny. Wielu poważnych chemików¹⁴ wykazywało niechęć do teorii atomistycznej i proponowało pozostać przy pojęciach empirycznych (np. stosowaniu równoważników zamiast ciężarów atomowych).

Pierwszy Międzynarodowy Kongres Chemików w Technische Hochschule w Karlsruhe (3–5 września 1860 r.) był ewenementem w dziejach nauki¹⁵. Organizatorzy Kongresu nie stawiali sobie zbyt wygórowanych celów, twierdząc, iż nie liczą zbytnio na osiągnięcie wiążących konkluzji, a jedynie na sumienne dyskusje, których uczestnicy będą zmierzać w kierunku rozwiązania dotychczasowych nieporozumień¹⁶.

Organizatorzy Kongresu postawili przed uczestnikami nie formułowane *expressis verbis* cele metodologiczne. Proponowali mianowicie uży-

12 Zob. A.F. Kekulé: *Lehrbuch der organischen Chemie oder der Chemie der Kohlenstoffverbindungen*. 1861; por. H. F. Fierz–Dawid: *Historia...* s. 282.

13 J.H.S. Green: *The Conference at Karlsruhe, 1860, and the Development of Chemical Theory*. „Proceedings of the Chemical Society” 10, 1961, s. 330.

14 J.H.S. Green, jw. s. 330.

15 C. de Milt: *The Congress at Karlsruhe*. „Journal of Chemical Education” 28, 1951, s. 421.

16 C. de Milt, jw. s. 421.

skanie zgody w kwestiach dotyczących: bardziej precyzyjnych określeń stosowanych podstawowych pojęć (atomu, molekuly, równoważnika, wartościowości (*atomicity*), alkaliczności (*alkalinity*) etc.); wartości równoważników substancji i ich wzorów sumarycznych; opracowania projektu racjonalnej chemicznej nomenklatury.

W czasie prac przygotowawczych, między 2 a 3 września 1860 r. sekretarze kongresu (Ch.A. Wurtz, H.E. Roscoe, L.N. Szyszkow, A. Strecker i F.A. Kekulé) przygotowali następujące pytania do dyskusji:

„1. Czy jest zasadne uznać różnicę między terminami «atom» i «molekuła»?

2. Czy jest zasadne określić terminem «molekuła» najmniejszą ilość substancji, zdolną wchodzić w związek chemiczny?

3. Czy jest zasadne określić terminem «atom» najmniejszą ilość substancji, istniejącą w związku chemicznym?

4. Czy termin «atom złożony» («*compound atom*», «*zusammengesetztes Atom*», «*atome composé*») może być zniesiony i zastąpiony terminem «rodnik» («*residue or radical*», «*Rest (residu) oder Radical*»)?

5. Czy idea równoważników jest empiryczna i niezależna od idei atomu lub molekuly?»¹⁷.

Pytanie pierwsze zostało przedstawione następnie w nieco innej postaci:

„Czy powinna być uczyniona różnica między wyrażeniami molekula i atom, tego rodzaju, iż molekułą będzie się nazywać najmniejszą część substancji («*die kleinsten Teile der Körper*»), która może wstąpić w reakcję chemiczną, lub z niej wyjść, i której właściwości fizyczne są porównywalne ze sobą — wobec pojmowania atomu jako najmniejszej cząstki substancji («*die Kleinsten Teilchen der Körper*»), która jest zawarta w molekule?»¹⁸.

Chociaż organizatorzy Kongresu zdawali sobie sprawę z niemożliwości osiągnięcia zgody wśród zdecydowanie odmiennych opcji i stanowisk, to jednak mieli nadzieję, iż obrady doprowadzą do pewnego porozumienia w podstawowych kwestiach. Mendelejew w liście do Woskreszeńskiego stwierdzał¹⁹, iż istotnym powodem zorganizowania Kongresu była próba uzyskania zgody w podstawowych kwestiach dotyczących przedstawicieli różnych szkół. Na przykład zastanawiano się, czy koncepcje molekuly opracowane przez Ch.F. Gerhardta i J.J. Barzeliusa

17 *The Congress of Chemists at Carlsruhe*. [w:] „*Chemical News*”. October 20, 1860, s. 226 (b.a.).

18 E. von Meyer: *Die Karlsruher Chemiker-Versammlung im Jahre 1860*. „*Journal of Praktischen Chemie*”, Neue Folge 1911 Bd. 83, s. 187.

19 Por. C. de Milt: *The Congress...* s. 422.

(modyfikowane potem przez J. Liebiga i J.Ch. Poggendorffa) powinny być powszechnie akceptowane. Rozważano, czy przy ówczesnym stanie wiedzy istnieje możliwość określenia charakteru oddziaływań chemicznych. Dyskutowano również kwestie ciężarów atomowych, równoważników chemicznych, wzorów chemicznych i inne. Jak pisał we wspomnianym liście Mendelejew, już w czasie pierwszego dnia obrad okazało się, iż niemożliwe jest w krótkim czasie obrad wyjaśnić tak dużą liczbę wątpliwości. W tej sytuacji zdecydowano się skupić uwagę na kwestiach podstawowych: różnicy między pojęciami atomu i molekuly oraz kwestii ciężarów atomowych. Niezależnie od sesji plenarnych Kongresu odbywały się posiedzenia komisji, która przygotowywała problemy do dyskusji oraz przedstawiała wyniki obrad sesji Kongresu. Obrady komisji odbywały się między sesjami Kongresu. Na przewodniczących sesji Kongresu wybrano kolejno K. Weltziena, J.B. Boussingaulta, J.B.A. Dumasa, natomiast jednym z przewodniczących komisji był H. Kopp. Jako najważniejszy potraktowano problem zawarty w pytaniu pierwszym. Poświęcono mu dwa pierwsze dni posiedzeń Kongresu. Znacząca rola przypadła tu S. Cannizzarze, którego poglądy — jak wspomina Mendelejew — spotkały się z powszechną aprobatą. Nieco bardziej sceptycznie ocenił przyjęcie poglądów S. Cannizzary H.E. Fierz–Dawid: „Na kilku posiedzeniach Cannizzaro zreferował tezy, nie potrafił jednak przekonać swoich słuchaczy. W końcu wygłosił «bardzo żywe i płomiennie» przemówienie, które, chociaż znalazło silny oddźwięk, to jednak ni osiągnęło uzgodnienia poglądów”²⁰.

W innym doniesieniu²¹ jest przedstawiona polemika, która odbyła się między Kekulém a Cannizzarą w pierwszym dniu konferencji. Kekulé, wypowiadając się wobec trzech pierwszych kwestii, wyjaśnił motywy, które spowodowały postawienie takich właśnie pytań. Uznał za konieczne dokonanie rozróżnienia między atomem a molekulą; podkreślił, iż rozróżnienie to jest konsekwencją przyjęcia takiej interpretacji molekuly fizycznej i molekuly chemicznej, w której to pojęcia te nie zawsze mogą być jednakowo interpretowane. Stwierdził, iż analiza molekul chemicznych może być przedmiotem chemii czystej i może się odbywać bez pomocy rozważań fizycznych. W tej wypowiedzi Kekulégo widoczna jest próba zachowania pierwszeństwa refleksji chemicznej względem danych fizycznych. Jednak Cannizzaro, zgodnie z empirycznym paradygmatem nauki nowożytnej, odrzucił tę propozycję. Opowiedział się za uznaniem

20 H. E. Fierz–Dawid: *Historia...* s. 292.

21 *The Congress...* s. 226.

identyczności molekuly fizycznej i molekuly chemicznej, bez możliwości uznania jakiegokolwiek rozróżnienia między nimi: „Molekuła gazowa przedstawia sobą molekułę chemiczną i jest niemożliwe przedstawić sobie jakiegokolwiek inne pojęcie molekuly”²². Cannizzaro wskazał na możliwość takiej interpretacji molekuly chemicznej (w tym jej wzoru molekularnego), która może być wywiedziona z pomiaru gęstości par danego związku chemicznego. W polemice tej widoczna jest konfrontacja dwóch opcji badawczych: teoretycznej i empirycznej o prymat w interpretacji przemian chemicznych. Płaszczyzna sporu zawarta jest tu między subtelnościami chemii teoretycznej a danymi empirycznymi.

Drugiego dnia konferencji komisja przedstawiła następujące rozwiązanie, uznając odrębność atomu i molekuly. Jak przedstawił w swoim liście Mendelejew, molekuła jest tą ilością substancji, która wchodzi w reakcje chemiczne; ta ilość substancji wyznacza jej właściwości fizyczne. Natomiast pod pojęciem atom zaproponowano określać najmniejszą ilość substancji, zawartą w molekule. Przyjęto również empiryczne traktowanie równoważnika chemicznego i niezależność jego rozumienia od pojęcia atomu i molekuly. Komentując taką interpretację, Mendelejew stwierdził, iż uznając różnicę między pojęciami atomu i molekuly chemicy ze wszystkich krajów zrozumieli zasadę systemu unitarnego.

W trzecim dniu konferencji rozważano problem ciężarów atomowych na przykładzie atomu węgla. Po długiej debacie, J.B.A. Dumas zaproponował, aby dla ciężaru atomowego węgla, stosowanego w chemii organicznej, przyjąć nową wartość 12, zostawiając wartość starą 6 dla obliczeń, wykorzystywanych w chemii nieorganicznej. Przeciwno temu zaprotestował S. Cannizzaro, twierdząc, iż w całej chemii ciężary atomowe pierwiastków winny być jednolite. Większość zebranych opowiedziało się za przyjęciem nowej, jednolitej wartości 12 dla ciężaru atomowego węgla.

Tyle z listu Mendelejewa. Nie mniej istotne wydają się być opinie i wypowiedzi innych uczestników konferencji.

Po pierwszym posiedzeniu komisji Kopp podsumował pierwszą część dyskusji i sformułował propozycję odpowiedzi na pierwsze pytanie²³. Molekuła byłaby określana jako najmniejsza cząstka substancji („*smallest particle of bodies*”), która może wchodzić w reakcje chemiczne i która może być porównywana wzajemnie z innymi cząstkami w zakresie własności fizycznych. Za atom uznano by najmniejszą cząstkę tych ciał („*smallest particle of those bodies*”), która byłaby zawarta w molekule.

22 *The Congress...* s. 226.

23 C. de Milt: *The Congress...* s. 423.

Widoczne jest, że proponowane rozwiązania, ostrożnie formułowane w odpowiednich pytaniach (sekretarze kongresu, Kopp), były w zasadzie zbieżne i prowadziły do przyjęcia wspólnych uzgodnień.

Należy tu zaznaczyć, że idea takiego właśnie rozróżniania pojęć atomu i molekuly znalazła swój wyraz dopiero na Kongresie w Karlsruhe. Uczestnicy Kongresu musieli przeciwstawić się autorytetowi Berzeliusa i koncepcjom Daltona. W gruncie rzeczy obaj uczeni stosowali pojęcia atomów pierwiastkowych i atomów złożonych. Przyjęcie ustaleń, wyrażonych przez Koppa, miało duże znaczenie. Porządkowało system pojęciowy wielu odmiennych teorii, doprowadzając często do wspólnych uzgodnień, dawało podstawę do tworzenia chemii strukturalnej, łączyło obszary badawcze chemii organicznej i chemii nieorganicznej, umożliwiało w miarę jednolitą pisownię wzorów chemicznych. Dla teorii wiązań chemicznych był to krok podstawowy — oznaczał on przyjęcie jednolitej aparatury terminologiczno-pojęciowej; przyjęte określenia były zarazem pierwszymi, ogólnymi regułami tworzenia wiązań chemicznych.

W dalszej części Kongresu podjęto dyskusję nad czwartym i piątym pytaniem — problemem przygotowanym przez sekretarzy: empirycznej interpretacji równoważnika chemicznego i jego relacji do atomu i molekuly. Dyskusja została poprowadzona w kierunku wyjaśnienia kwestii „atomów złożonych”, istotnej teraz wobec dokonanych ustaleń. R. Fresenius stwierdził, iż pojęcie atom złożony zawiera sprzeczność i powinno być zastąpione pojęciem rodnika²⁴. Wurtz sugerował, aby wybrać jedno z pojęć opisujących rodnik²⁵. Miller proponował rezygnację z pojęcia atom złożony, twierdząc, iż istnieją tylko atomy pierwiastków. W czasie dyskusji powstały tu znaczne rozbieżności i nie udało się osiągnąć zgody uczestników Kongresu w tej sprawie.

Przedmiotem dalszych rozważań były kwestie związane z symboliką chemiczną z uwzględnianiem ciężarów atomowych. Kopp, w kontekście notacji przedstawionej przez Cannizzarę, zaproponował uwzględnienie podwojonych ciężarów atomowych niektórych pierwiastków. O.L. Erdmann zwrócił uwagę na potrzebę jednolitości i precyzyjności stosowanej notacji. Ad. Strecker proponował oprzeć się w notacji na zapisie atomowym. Dumas sugerował potrzebę powrotu do wartości ciężarów atomowych Berzeliusa. Natomiast Wurtz opowiedział się za modyfikacją wartości ciężarów atomowych Gerhardta, uwzględniającą konieczność dokonania poprawek, wynikających z najnowszych osiągnięć chemii

24 C. de Milt: *The Congress...* s. 423.

25 *The Congress...* s. 226.

eksperymentalnej. W wyniku tej dyskusji sekretarze Kongresu, zaproponowali w następnym dniu obrad, aby rozważyć pytania sformułowane w następujący sposób:

„1. Czy jest wskazane wnieść notację chemiczną zgodną z najnowszymi osiągnięciami nauki?

2. Czy jest wskazane zaadoptować na nowo zasady Berzeliusa dotyczące notacji, jednak z pewnymi modyfikacjami?

3. Czy jest celowe, za pomocą odrębnych znaków odróżniać nowe symbole chemiczne od tych, które były stosowane od pięćdziesięciu lat?”²⁶. (Pytanie to przedstawiono również w innej wersji: „Czy powinno się wprowadzić nowe symbole do zestawu symboli dotychczas stosowanych?”²⁷.)

Najbardziej istotna z tego dnia odrad Kongresu jest wypowiedź Cannizzary, dotycząca drugiego pytania. Cannizzaro wystąpił przeciwko systemowi Berzeliusa, podając w uzasadnieniu wyniki badań nad gęstością par w podwyższonych temperaturach. Stwierdził, iż należy powrócić do systemu Gerhardta i dokonać ewentualnie jego modyfikacji²⁸. System unitarny winien ulec zmianie przez włączenie do niego konsekwencji wynikających z teorii Avogadry i Amperèa, dotyczących ciężarów molekularnych. Cannizzaro opowiedział się za stosowaniem przekreślonych symboli pierwiastków dla podwójnych ciężarów atomowych. Mimo sprzeciwu niektórych chemików wobec stosowania takiej notacji (np. W. Odlinga) Kongres przyjął propozycję Cannizzary.

Przyjęcie propozycji Cannizzary miało ten aspekt pozytywny, iż oznaczało uświadomienie konieczności wyboru i potrzeby akceptacji jednolitego systemu symboliki chemicznej. Nie dokonało się to jednak w czasie obrad Kongresu. Podsumowując dyskusję nad tą kwestią, a także obrady całego Kongresu, Weltzein stwierdził, iż postulat wolności w uprawianiu nauki wymaga tego, by uczeni mogli prezentować różne koncepcje teoretyczne. Oznaczało to, w nawiązaniu do notacji chemicznej, iż nie nadszedł jeszcze odpowiedni czas, by można było dokonać wyboru i przyjąć do powszechnego stosowania jedną, obowiązującą notację.

Niewątpliwie jednym z największych osiągnięć Kongresu Chemików z Karlsruhe było skorygowanie wartości ciężarów atomowych i molekularnych, które zostało dokonane dzięki wysiłkowi włoskiego chemika S. Cannizzary. Postanowił on wykorzystać trochę niesłusznie pomijane: hipotezę Avogadry i prawo Gay-Lussaca, a także uwzględnić wartości

26 C. de Milt: *The Congress...* s. 424; por. S. Zamecki: *Pierwszy...* s. 27.

27 *The Congress...* s. 226.

28 *The Congress...* s. 226.

ciężarów atomowych Gerhardta. Hipoteza Avogadry była niezgodna z mechanistycznymi intuicjami i dlatego trudna do zaakceptowania. Jednak słuszność tej hipotezy w odniesieniu do interpretacji danych empirycznych była nadspodziewanie duża. Umożliwiła stwierdzenie podzielności molekuł gazów. Cannizzaro podjął próbę interpretacji hipotezy Avogadry. Wysunął postulat wyznaczania gęstości par pierwiastków i związków chemicznych w celu stwierdzenia ich jedno- bądź dwuatomowości (resp. jedno- lub dwuwartościowości). Chociaż podczas Kongresu poglądy Cannizzary nie spotkały się z powszechną aprobatą, to jednak przeprowadzone później badania eksperymentalne potwierdziły słuszność jego idei. Cannizzaro zyskał sobie opinię rzecznika i obrońcy nowych idei w chemii²⁹.

Podsumowując te rozważania, należy stwierdzić, że właściwie od Pierwszego Międzynarodowego Kongresu Chemików w Karlsruhe zaczęła funkcjonować w nauce idea złożoności molekuł gazowych składających się z dwóch atomów. Wiedziano, że w wyniku reakcji następuje rozpad molekuły na dwa atomy, choć zupełnie nie zdawano sobie sprawy z natury sił wiążących atomy w molekułach. Elektrostatyczne interpretacje Berzeliusa okazały się tu całkowicie nieprzydatne. Zaczęła się pojawiać potrzeba wprowadzenia pojęcia wartościowości w celu precyzyjniejszego opisu wiązań chemicznych. Milcząco chemicy zakładali istnienie różnego rodzaju wiązań chemicznych, chociaż nie potrafili ich jeszcze interpretować. Konsekwencją przyjęcia jednolitych ciężarów molekularnych stała się możliwość wyróżnienia wzorów molekularnych i wzorów empirycznych, co prowadziło do poprawnych uzgodnień dotyczących składu chemicznego molekuł³⁰. Konieczna stała się również interpretacja strukturalna — niezbędna dla opisu układu atomów w molekułach.

Chociaż uczestnicy Kongresu nie wypracowali odpowiedniej procedury normatywnej dla swoich ustaleń (np. podobnych do późniejszych decyzji IUPAC), to jednak chemicy przyjmowali wypracowane rozwiązania i stosowali je w swojej działalności badawczej i dydaktycznej.

3. Wartościowość a teoria wiązań chemicznych

Ważną rolę w powstaniu teorii wartościowości odegrała teoria substytucji (Dumas, 1839), której postulaty nie były zgodne z teorią Berzeliusa. Opisując znaczenie teorii substytucji Palmer stwierdził: „Chociaż

29 J.H.S. Green: *The Conference...* s. 331.

30 A.J. Ihde: *The Karlsruhe...* s. 85.

teoria ta została zapomniana, to idee, na których się opierała, były rozpowszechniane w chemii. Podniosła ona w pierwszym rzędzie znaczenie natury wiązania chemicznego, przypisując mu prawidłowo charakter elektryczny; postulowała prawidłowo, choć na całkowicie spekulatywnej drodze, obecność obu rodzajów elektryczności w atomach i zakładała, iż samo przyciąganie elektrostatyczne między łączącymi się jednostkami jest niewystarczające do wyjaśnienia faktu łączenia się³¹.

Dla rozwoju teorii wiązań chemicznych niezbędne były odpowiednie rozróżnienia pojęciowe. Jedną z pierwszych prób precyzacji pojęciowej było oddzielenie pojęcia wartościowości od pojęcia powinowactwa. Zdaniem Palmera, pierwszym, który zwrócił uwagę na potrzebę tego rozróżnienia, był Frankland³².

A. Laurent (nawiązując pośrednio do daltonowskich proporcji między atomami w związku chemicznym) stwierdza:

„Atom Pana Gerhardta przedstawia najmniejszą ilość ciała prostego (*la plus petite quantité d'un corps simple*), która może istnieć w związku chemicznym.

Moja molekula będzie przedstawiała najmniejszą ilość ciała prostego, które trzeba użyć, by stworzyć związek, ilość, która jest podzielna dwukrotnie przez sam akt powiązania. Tak więc Cl może uczestniczyć w wiązaniu, ale aby to uczynić, należy użyć Cl². Przyjmuję tedy, za Panem Amperem, podwójny rozkład chloru przez wodór, podzielność atomów (*la divisibilité des atomes*); przyjmuję więc, dla hybryd (*pour les hybrides*) podzielność, dla której nie ustawiam granic³³.

A. Laurent wprowadza tutaj, być może jako jeden z pierwszych chemików, rozróżnienie między opisem postaci substancji występującej w stanie wolnym, a opisem postaci tej samej substancji, występującej w związku chemicznym. Nie kwestionując poglądów Gerhardta, rozszerza jego interpretację o opis postaci substancji przed reakcją chemiczną. Brak rozróżnienia między pojęciami atom i molekula powoduje, iż Laurent zakłada istnienie „podzielności” atomów.

W opisie mechanizmu reakcji tworzenia chlorowodoru Laurent zauważa³⁴:

„Molekula wodoru, chloru, tak jak wszystkie diady, składa się z dwóch atomów, które tworzą związek homogeniczny (HH), (ClCl),

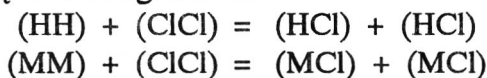
31 W.G. Palmer: *Valency...* s. 7.

32 W.G. Palmer: *Valency...* s. 7.

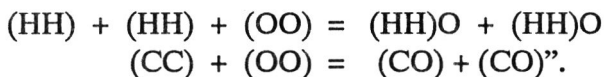
33 M. A. Laurent: *Recherches sur les combinaisons azotées*. „Annales de Chimie et de Physique” 18, 1846, s. 267, 295.

34 R. Mierzecki: *Historyczny...* s. 158.

(MM), etc. Te związki homogeniczne, zestawione w obecności jednych i drugich, mogą zapoczątkować podwójny rozkład lub substytucję i stworzyć przez to związki heterogeniczne:



oraz



Choć w tych przykładach brak jest formalnego stwierdzenia i określenia wartościowości, to jednak jest widoczne, iż Laurent zakłada dla wodoru i chloru dwa razy mniejszą wartościowość, niż dla tlenu czy węgla. Pomimo nierozróżniania atomu od molekuly francuski chemik zakłada tu milcząco istnienie wiązania chemicznego w dwuatomowych molekułach gazów: wodoru, chloru i tlenu. Idea wiązań chemicznych jest tu wprowadzona za pośrednictwem idei wartościowości: ilość wiązań, które zdolny jest utworzyć dany atom jest zależna od jego wartościowości. Pomimo niechętnego stosunku Berzeliusa do jego teorii (m.in. zarzutu bałaganu), Laurent nie zrezygnował ze swoich założeń.

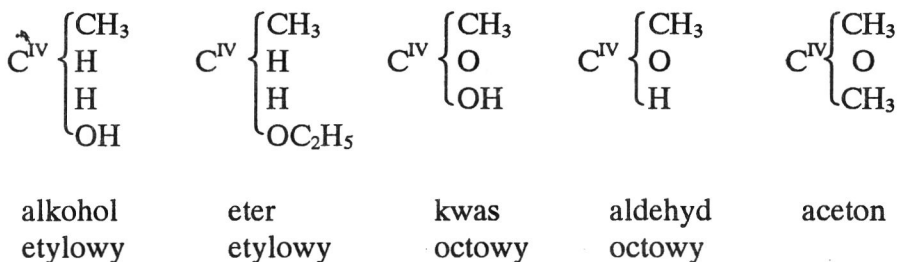
Duży wkład w rozwój teorii wartościowości wniósł E. Frankland (1848). Jemu to właśnie przypisywana jest zasługa sformułowania pojęcia wartościowości — w sensie nadania mu adekwatnego znaczenia³⁴. W formie opisowej uczony ten wyraził ideę wartościowości, twierdząc, iż „[...] pewna prawidłowość, która tu panuje, sprawia, że powinowactwo łączących się atomów będzie zaspokajane (*die Affinität befriedigt wird*) zgodnie z tą samą liczbą przystępujących do siebie atomów, bez względu na ich ten sam chemiczny charakter”³⁵. Chociaż Frankland nie nadał sensu fizycznego temu „zaspokajaniu”, to jednak w przedstawionych przez niego analizach zawarta jest sugestia pewnych prawidłowości. Przeprowadzając badania nad związkami metaloorganicznymi, Frankland zaskoczony był symetrią ich konstrukcji³⁶. Stwierdza w nich, iż rodzaj atomów, odpowiednio w poszczególnych związkach trój- i pięciowartościowego azotu, fosforu, arsenu i antymonu nie ma wpływu na ich liczbę w tych związkach. H. Kolbe, rozszerzając prace Franklanda nad związkami metaloorganicznymi, wysuwa przypuszczenie, iż w analogiczny sposób istnieją sprzężone rodniki innych pierwiastków, np. selenu. Chociaż powtarza

35 E. Frankland: *Ueber eine Reihe organischer Körper, welche Metalle enthalten*. „Annalen der Chemie und Pharmacie” 85, 1852, s. 368.

36 E. Frankland: *Ueber...* s. 368; por. H. Kolbe: *Meine Betheiligung an der Entwicklung der theoretischen Chemie*. „Jornual für praktische Chemie”, 23, 1881, s. 359.

przekonanie Franklanda o niezależności zaspokajania powinowactw od chemicznego charakteru pierwiastków (tzn. czy są one elektrododatnie, czy elektroujemne), to jednak stwierdza, iż nie jest to sformułowanie całkiem poprawne. Kolbe interpretuje bowiem mechanizm reakcji w sposób dualistyczny: „Liczba atomów pierwiastków negatywnych, które łączą się ze sprzężonymi rodnikami, jest zawsze niezależna od liczby atomów pierwiastków pozytywnych, które w każdym związku są obecne”³⁷.

Opisywanie prawidłowości i zależności liczbowych wprowadzało pewien porządek do rozważań i prowadziło do bardziej precyzyjnych określeń schematu budowy molekuł. W roku 1866 Frankland wprowadził termin „wartościowość wiązań” (*valency bonds*) do opisu struktur molekuł związków organicznych³⁸. Przedstawił tam następujące wzory:



Omawiając te wzory, Frankland stwierdza, iż nie przedstawiają one względnego rozmieszczenia atomów w przestrzeni, lecz jedynie sposób, w który są one związane z sobą. Na przykład węgiel grupy karboksylowej w molekułe kwasu octowego jest czterowartościowy i odpowiednio połączony z grupą metylową, hydroksylową i tlenem. Cyfra rzymska, umieszczona w górnej części symbolu węgla oznacza liczbę „wiązań aktywnych”. Termin „wiązania aktywne” służył do określenia tych wiązań, które w konkretnym związku chemicznym posiada dany pierwiastek. W innym przykładzie, podanym przez Franklanda, liczba wiązań aktywnych, w których bierze udział atom azotu, wynosi pięć dla chlorku amonu (NH_4Cl), trzy dla amoniaku (NH_3) i jedno dla podtlenku azotu

37 H. Kolbe: *Ueber die rationelle Zusammensetzung der fetten und aromatischen Säuern, Aldehyde Acetone u.s.w., und ihre Beziehungen zur Kohlensäure*. „Annalen der Chemie und Pharmacie” 101, 1857, s. 259.

38 E. Frankland: *Contributions to the Notation of Organic and Inorganic Compounds*. „Journal of the Chemical Society of London” 19, 1866. Zob. W.G. Palmer: *A History...* s. 36.

(N₂O). Liczba wiązań, które może utworzyć dany atom, była utożsamiana z jego cechą, określaną mianem „atomowości” (*atomicity*). Wyróżnia więc Frankland „atomowość absolutną”, „atomowość ukryta, utajoną” (*latent atomicity*), oraz „atomowość aktywną” (*active atomicity*). Pojęcie wiązania określa następująco:

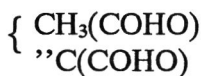
„Za pomocą określenia wiązanie (*bond*) chcę jedynie dać bardziej konkretne wyrażenie takim nazwom, jak: «atomowość» (*atomicity*), «moc atomowa» (*atomic power*), lub «równoważnik» (*equivalence*). ... Termin ten nie ma wskazywać na połączenia o materialnym charakterze; wiązania łączące razem atomy związku są prawdopodobnie bardziej podobne do tych, które wiążą elementy systemu słonecznego”³⁹.

W powyższej propozycji Franklanda widoczna jest ostrożność i nieufność wobec mechanistycznych koncepcji struktury materii. Jest w niej zarazem zawarta sugestia potrzeby uwzględnienia oddziaływań o innej naturze, bardziej adekwatnej do opisu wiązania chemicznego.

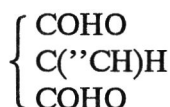
Frankland próbował zastosować koncepcję podwójnej „atomowości” atomu węgla do wyjaśnienia izomerii kwasu maleinowego i fumarowego⁴⁰. Stwierdził, iż wzory tych kwasów muszą być ostatecznie wybrane spośród następujących:



(1)



(2)



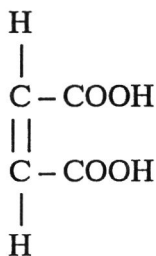
(3)

We wzorach tych symbol ''C oznacza atom węgla z dwoma „ukrytymi” wiązaniami, podobnie jak to ma miejsce w tlenku węgla ''CO. W rozważaniach tych widoczna jest pewna niekonsekwencja. Dwa apostrofy po lewej stronie klamery oznaczają podwójne wiązanie między częściami, zapisywanymi po prawej stronie klamery {wzór (1)}, natomiast we wzorach (2) i (3) podwójny apostrof oznacza atom węgla z dwoma „ukrytymi” wiązaniami. Nie jest więc jasne, czy podwójny apostrof oznacza relację między atomami (zaistnienie podwójnego wiązania), czy też określa cechę jednego atomu (posiadanie ukrytych wiązań). Stosowanie tego samego symbolu dla oznaczania jednocześnie relacji i cechy było pewną niekonsekwencją i wprowadzało dezorientację do interpreta-

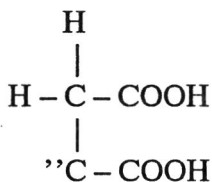
39 Por. W.G. Palmer: *A History...* s. 37.

40 Por. W.G. Palmer: *A History...* s. 38.

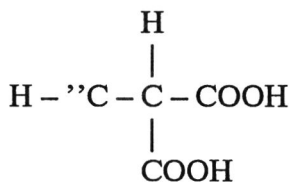
cji struktur chemicznych. Próba przedstawienia wzorów Franklanda we współczesnej postaci strukturalnej wyglądałaby następująco:



(1)



(2)



(3)

Różnica między wiązaniem podwójnym a wiązaniem pojedynczym ma istotne konsekwencje dla budowy molekuly — oznacza różne rozmieszczenie atomów wodoru. Zdaniem Palmera⁴¹, tego typu problemy zostały rozwiązane dopiero w latach 1887–1889, kiedy to Wislicenus dokonał rozpoznania kierunkowości wiązań w atomie węgla.

Palmer stwierdza, iż w pracach Franklanda dotyczących związków metaloorganicznych, można odnaleźć pierwszą, jasną koncepcję wartościowości, jednak nie wolną jeszcze od wahań spowodowanych dualistyczną hipotezą. Frankland świadomie zajmował postawę pojednawczą między zwolennikami teorii typów a teorii dualistycznej. Twierdził bowiem, że każda z tych teorii opisuje właściwości innej grupy związków chemicznych oraz, iż „[...] zbyt szybko uznano je jako sprzeczne [...]”⁴². Nie jest jednak w pełni konsekwentny. W innym odniesieniu⁴³ wyraża swoje zaskoczenie przebiegiem reakcji utleniania etylcyнку, spowodowane niezgodnością z postulatami teorii dualistycznej.

Użycie odpowiedniego terminu dla tego, co dziś określamy wartością, budziło wiele kontrowersji. Sam termin „wartościowość” (*die Wertigkeit*) został wprowadzony w 1868 r. przez K. Wichelhausa⁴⁴. Stosowano również inne terminy:

- „pojemność nasycenia” (*die Sättigungscapacität*);
- „atomowość” (*atomicity, die Atomigkeit*) — m.in. Kekulé;
(*die Atomität*) — Kolbe;

41 Por. W.G. Palmer: *A History...* s. 38.

42 E. Frankland: *Ueber eine...* s. 368.

43 E. Frankland: *Ueber organische Verbindungen, welche Metalle enthalten*. „Annalen der Chemie und Pharmacie” 95, 1885, s. 48.

44 R. Mierzecki: *Historyczny...* s. 157.

- „zasadowość” (*basicity*) m.in. Kekulé;
- „podział i ilość powinowactwa” — Kolbe, Frankland, Kekulé, Butlerow, van’t Hoff;
- valence, quantivalence, equivalence, die Valenz, die Polenz.

Kolbe np. utożsamiał pojęcie pojemności nasycenia z pojęciem wartościowości (*die Sättigungscapacität das ist Valenz der Elemente*). Do terminu „atomowość” (*atomicity*) odnosił się krytycznie Hofmann⁴⁵. Sądził on, iż określenie to jest dość niejasne, użył nawet słowa *barbarous*, przyjmowane bezwiednie i prowadzące do nieporozumień w zestawieniu ze strukturą atomową molekuł. Aby uniknąć tych nieścisłości proponował stosować termin „wartościowość” (w sensie wartościowości ilościowej — *quantivalence*) i stosowanie określeń pochodnych (*univalent, bivalent, trivalent etc.*). Hofmann był autorem wprowadzenia przy górnej części symbolu pierwiastka cyfry rzymskiej, oznaczającej wartościowość, np. N^{III}, C^{IV}, P^V w miejsce dotychczas stosowanych apostrofów. Ta nowa notacja wartościowości zyskała aprobatę wielu chemików (m.in. Franklanda) i jest stosowana do dnia dzisiejszego.

W historii opisu cech substancji chemicznej można zaobserwować stopniowe oddzielanie cech określających zdolność reagowania substancji (specyficzną reaktywność) od cech odnoszących się do właściwości materialnych substancji (cecha strukturalna). Proces ten miał miejsce w drugiej połowie XIX w. i odnosił się do rozróżnienia pojęć powinowactwa i wartościowości. Był to istotny problem dla teorii wiązań chemicznych, wyniki jego rozstrzygnięcia określiły bowiem przyczyny i udział wymienionych czynników w tworzeniu wiązania.

Hofmann w większym zakresie niż Frankland odnosił się do relacji między wartościowością (*valency*) a powinowactwem (*affinity*), stwierdzając generalnie brak zależności między nimi⁴⁶: „Termin «wartościowość» (*quantivalence*) służy do oznaczania zdolności atomów do posiadania określonej liczby wartościowości (*the numerical atom-compensating power*). Nie powinno być ono mylone ze specyficznym stopniem ich indywidualnej aktywności”. Podając przykład azotu, fosforu i arsenu stwierdził, iż chociaż te trzy pierwiastki mają taką samą wartościowość, to jednak ich aktywność (*avidity*) (dosł. chciwość) chemiczna jest różna. Jeszcze wyraźniej przedstawił tę ideę na przykładzie atomu wodoru. Atom wodoru może przyciągać zarówno jeden atom węgla, jak i jeden

45 A.W. Hofmann: *An Introduction to Modern Chemistry*. London 1865, s. 168; zob. W.G. Palmer: *A History...* s. 43.

46 W. G. Palmer: *A History ...* s. 43.

atom chloru. Ale atom węgla posiada cztery wartościowości, a atom chloru — jedną. Gdyby więc wartościowość miała decydować o sile powinowactwa, to atom węgla winien być cztery razy silniej przyciągany od atomu chloru. A ponieważ tak nie jest — konkludował Hofmann — wobec tego nie ma zależności między wartościowością a powinowactwem. Liczba wolnych wartościowości nie decyduje o stopniu powinowactwa. Czasem może być wręcz przeciwnie — wiązanie między atomami o niskiej wartościowości może być trwalsze, a decydował o tym, zdaniem Hofmanna, stopień energii tego wiązania.

Te spostrzeżenia Hofmanna daleko już odbiegają od mechanistycznej interpretacji natury wiązań. Interpretacja energetyczna przypisana była jedynie powinowactwu, natomiast wartościowość była przedstawiana jako możliwość, gotowość, specyficzna właściwość atomu, przydatna do utworzenia konkretnego wiązania. W późniejszych opracowaniach (An Introduction to Modern Chemistry — 1877) Hofmann uwypuklił tę różnicę wprowadzając termin „siła oddziaływania chemicznego” (*intensity of chemical avidity*).

Odmienne niż Hofmann pojmował relacje między wartościowością a powinowactwem A.S. Couper. Choć w dyskutowanej tu wypowiedzi⁴⁷ nie używał terminu wartościowość, to jednak sens stosowanego przez niego określenia „powinowactwo stopnia” (*affinity of degree*) był do niego zbliżony. Sądził też, iż wszystkie pierwiastki mają nieodłączną wspólną właściwość, określaną mianem „powinowactwa chemicznego” (*chemical affinity*). Właściwość tę należało — jego zdaniem — rozpatrywać pod dwoma aspektami: „powinowactwa rodzaju” (*affinity of kind*) oraz „powinowactwo stopnia” (*affinity of degree*). Powinowactwo rodzaju oznaczało specyficzne powinowactwo jednego pierwiastka względem drugiego, np. węgla wobec tlenu, wodoru czy chloru. Powinowactwo stopnia oznaczało pewną miarę: stopień lub granicę łączenia się, wykazywaną przez dany pierwiastek. Powinowactwo stopnia przyjmowało wartości równe niewielkim liczbom naturalnym. Najwyższą wartość powinowactwa stopnia stanowiło powinowactwo graniczne (*ultimate affinity*). Widoczna jest tu zbieżność z terminologią, stosowana przez Franklanda, np. z terminem „atomowość absolutna”. Na przykładzie tlenków węgla Couper przedstawił zastosowanie pojęcia powinowactwa stopnia: powinowactwo stopnia węgla względem tlenu w tlenkach węgla było określone następującymi wzorami: C^2O^2 i C^2O^4 . (Współcześnie in-

47 A.S. Couper: *On a New Chemical Theory*; zob. W.G. Palmer: *A History...* s. 47.

deksy umieszczane są na dole przy symbolach pierwiastków.) Drugi wzór określa zarazem powinowactwo graniczne węgla względem tlenu.

Dla zdolności pierwiastka do wchodzenia w daną reakcję proponował Couper termin „moc łączenia” (*combining power*). Na przykład jeśli atom węgla przyłącza jeden atom wodoru i jeden atom tlenu, to moc łączenia tego atomu węgla ma jeszcze wartość równą jedności.

Wydaje się, że Couper próbował podporządkować koncepcje wartościowości — teorii powinowactwa. Powinowactwo było interpretowane w tym okresie jako pewnego rodzaju zdolność (czy też siła pociągająca pierwiastki ku sobie) pierwiastków do wzajemnego łączenia. Takiemu rozumieniu powinowactwa odpowiadał termin „powinowactwo rodzaju”. Couper próbował nadać miarę temu powinowactwu — i stąd wprowadził termin „powinowactwo stopnia”. O ile więc powinowactwo stopnia nie determinowało jednoznacznie siły wiązania, o tyle mogło być utożsamiane z pojęciem wartościowości. Ewentualne różnice w znaczeniach używanych terminów mogły wynikać z odmiennych interpretacji i kontrowersji, związanych w tym czasie z pojęciami równoważnika chemicznego i względnej masy atomowej (resp. względnego ciężaru atomowego).

Couper dokonał jeszcze jednej, istotnej dla przedstawianych rozważań, analizy związków węgla:

„[...] rozważmy teraz pierwiastek węgiel. Ciało to posiada dwie charakterystyki, dla niego specyficzne:

1. wchodzi w związek chemiczny z odpowiednią liczbą równoważników wodoru, chloru, tlenu, siarki itd.;
2. wchodzi w związek z samym sobą.

Według mojej opinii te dwie właściwości są wystarczające dla wyjaśnienia całej chemii organicznej.

Druga właściwość jest wskazywana, jak sędzę, po raz pierwszy⁴⁸.

Rozważania prowadzone przez Coupera nad powinowactwem chemicznym oraz nad osobliwościami chemii węgla przedstawiają stan wiedzy chemicznej, charakterystyczny dla owego okresu, pozwalający na formułowanie pewnych prawidłowości w interpretacji materiału eksperymentalnego i odpowiednie stawianie zagadnień taoretycznych. Couper zadaje więc fundamentalne pytanie: czym jest ogniwo (wzgl. więź), która łączy razem 4, 6, 8, 10 etc. równoważników węgla i tyleż równoważników wodoru lub tlenu? (*What is the link which bind together 4, 6, 8, 10 etc. equivalents of carbon and as many hydrogen, or oxygen?*). Stan

48 A.S. Couper: *Sur une nouvelle théorie chimique*. „Annales de Chimie et de Physique” 53, 1858, s. 477.

ówczesnej wiedzy chemicznej i fizycznej nie pozwalał na udzielenie precyzyjnej odpowiedzi na to pytanie. Odpowiedź na nie formułowana była więc w terminach opisowych: powinowactwa rodzaju, powinowactwa stopnia, mocy łączenia i innych. Nie mniej istotny jest sam fakt postawienia tego pytania, które precyzowało charakter wątpliwości i wyznaczało dalszy kierunek badań.

Wybitne indywidualności w chemii w tym czasie tworzyły swoje własne aparaty terminologiczno-pojęciowe i adekwatne dla nich rozwiązania. Jedną z takich indywidualności był A. Kekulé.

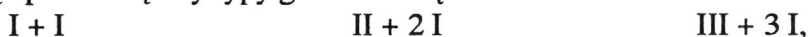
Dla wartościowości Kekulé preferował termin „zasadowość” (*die Basicität*), stosując jednak również termin „atomowość” (*die Atomigkeit*). W roku 1857 Kekulé stwierdził:

„W molekule związku ilość atomów pierwiastka lub rodnika, wiążąca się z atomem innego pierwiastka (lub rodnika) jest zależna od zasadowości lub od ilości powinowactwa części tworzących molekułę (*ist abhängig von der Basicität oder VerwandtschaftsgröÙ der Bestandtheile*).

Pierwiastki dzielą się — według Kekulégo — na trzy główne grupy:

1. jednozasadowe lub jednoatomowe (I), np. H, Cl, Br, K;
2. dwuzasadowe lub dwuatomowe (II), np. O, S;
3. trójzasadowe lub trójatomowe (III), np. N, P, As.

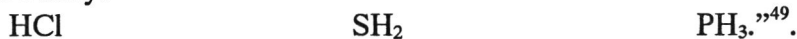
Stąd pochodzą trzy typy głównych związków:



albo ich proste reprezentacje:



Spośród tych typów głównych powstają typy poboczne (*die Nebentypen*) przez proste zastąpienie jednego atomu przez jeden inny atom jemu równoważny:



Węgiel nie był wyszczególniony w żadnej z powyższych grup, bowiem Kekulé przypisywał mu czterozasadowość, twierdząc iż jeden atom węgla jest równoważny czterem atomom wodoru. Połączenia węgla z pierwiastkami grupy pierwszej dają związki postaci: CH_4 , CCl_4 . Kekulé dokonał tu, po raz pierwszy w dziejach chemii, jasnego podziału pierwiastków pod względem wartościowości. Tworzy tym samym podstawy klasyfikacji związków chemicznych. Podział na typy główne i poboczne nie jest zbyt jasny — nie wiadomo bowiem co różnicuje (pod względem wartościowości) molekuły np. wody i siarkowodoru. Ale nie-

49 F.A. Kekulé: *Ueber die s.g. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale*. „Annalen der Chemie und Pharmacie” 104, 1857, s. 133.

wątpliwą zasługą Kekulégo jest zerwanie z teorią dualistyczną Berzeliusa. Wodór molekularny, oznaczany wzorem HH składa się z dwóch identycznych (jednoimiennych) atomów. Założenia te umożliwiły Kekulému precyzyjną konstrukcję struktur molekuł substancji złożonych. Molekuły typu HH określił on jako cząstki typu prostego (jednoskładnikowe). W przeciwieństwie do nich wyróżnił molekuły typu wielokrotnego (wieloskładnikowe). Zaliczył do nich molekuły kwasu solnego, wody i amoniaku. Obok rodników jednowartościowych (jednozasadowych) wyróżnił rodniki wielowartościowe (wielozasadowe), tzn. takie, które są w stanie zamienić (zastąpić) dwa lub trzy atomy wodoru. Jako przykłady rodników dwuzasadowych wymienił rodnik kwasu siarkowego (SO_2), glikolu (C_2H_4), kwasu oksalowego (CO) i mocznika (C_2O_2); natomiast trójzasadowych: kwasu fosforowego (PO) i glicerolu (C_3H_5).

W przypadku wartościowości mamy do czynienia z niemal klasyczną sytuacją w dziejach chemii. Na skutek rozwoju chemii i potrzeby bardziej precyzyjnego określania nowych zjawisk powstała potrzeba używania do ich opisu nowej aparatury terminologiczno–pojęciowej. Różni badacze stosowali rozmaite aparaty terminologiczno–pojęciowe, dążąc do wyrażenia w preferowanym pojęciu najbardziej charakterystycznych cech opisywanego zjawiska lub stanu rzeczy. Podobnie czynił Kekulé. Kiedy fakt pewnego rodzaju powinowactwa chemicznego między różnymi identycznymi atomami nie budził już wątpliwości — to pojawiała się potrzeba bardziej precyzyjnego określenia. Kekulé wprowadził więc pojęcie ilości powinowactwa. Nastąpiło tu przejście od ujęcia opisowego, jakościowego do ujęcia szczegółowego, ilościowego, interpretującego miarę zjawiska. Pozwalało to na przypisanie wiązaniu chemicznemu dodatkowego sensu fizycznego, a mianowicie wykorzystaniu do opisu zjawiska pojęcia miary. Idea wielowartościowych rodników (*polyatomic radical*) została rozpowszechniona przez Kekulégo, chociaż sformułowali ją Williamson pisząc o strukturze kwasu siarkowego i W. Odling o strukturze kwasu fosforowego⁵⁰.

Wykorzystanie koncepcji czterowartościowości węgla oraz idei zależności właściwości molekuł od właściwości tworzących je rodników pozwoliło Kekulému na sformułowanie czterech głównych typów związków pojedynczego atomu węgla z atomami innych pierwiastków⁵¹:

50 W.G. Palmer: *A History...* s. 63.

51 F.A. Kekulé: *Ueber die Constitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs*. „Annalen der Chemie und Pharmacie” 106, 1858, s. 154.

IV + 4I	IV + (II + 2I)	IV + 2II	IV + (III + I)
CH ₄	COCl ₂	CO ₂	CNH
CCl ₄		CS ₂	
CH ₃ Cl			
CHCl ₃			

Podział ten krytykowany bywał przez niektórych historyków chemii. Na przykład Palmer stwierdził jego niejasność, gdyż przy konsekwentnym stosowaniu należałoby założyć dwuwartościowość węgla dla molekuly tlenku węgla CO, oraz sześciowartościowości węgla w molekułach alkoholu metylowego CH₄O i kwasu mrówkowego CH₂O₂₅₂. Mierzecki, przy omawianiu tego samego fragmentu artykułu Kekulégo, nie stwierdził jednak tych niejasności⁵³. W omawianej pracy Kekulé wyprowadził wzór na liczbę atomów wodoru w szeregu homologicznym węglowodorów alifatycznych (2n + 2). Na znaczenie tego faktu zwrócił uwagę Palmer, twierdząc iż zasługi Kekulégo nie leżą wyłącznie, jak to się niekiedy twierdzi, głównie w dostarczeniu interpretacji podstaw chemii związków aromatycznych, lecz dotyczą również wyjaśnienia roli wiązania etylenowego w ogólnej chemii organicznej⁵⁴. W artykule tym zawarte są również inne sugestie, cenne dla podstaw teorii wiązań. Kekulé wyraził opinię, iż przy prostych przekształceniach (w alkohol, chlorek, aldehyd, kwas itp.) zasadniczy szkielet węglowy pozostaje niezmienny (w przypadku węglowodorów nasyconych), a przyłączenie jednego atomu węgla powoduje jedynie zwiększenie liczby ogniw łańcucha węglowego, bez zmiany podstawowego szkieletu węglowego. Sugestia ta była istotna, gdyż pozwalała interpretować molekułę jako całość, która posiada miejsca o podwyższonej aktywności (niektóre wiązania), które w reakcjach są odpowiedzialne za zmianę charakteru chemicznego substancji. Jest więc tu proponowany pewien schemat interpretacyjny przemian substancjalnych.

Odkrycie wartościowości było doniosłym wydarzeniem w dziejach chemii. Kekulé chciał mieć w tym również swój udział. W dwanaście lat po podstawowych pracach Franklanda dotyczących wartościowości Kekulé pisał: „To ja, jeśli się nie mylę, wprowadziłem do chemii nazwę atomowości pierwiastków (*l'atomicité des éléments*) [...]”⁵⁵. Trudno jest

52 W.G. Palmer: *A History...* s. 54.

53 W.G. Palmer: *A History...* s. 160.

54 W.G. Palmer: *A History...* s. 58.

55 F.A. Kekulé: *Sur l'atomicité des éléments*. „C. R. Acad. Sci.” 58, 1864; zob. W.G. Palmer: *A History...* s. 56.

jednoznacznie ocenić wkład Kekulégo w tej mierze, niemniej jednak trzeba przyznać, że pojęcie atomowości, chociaż później zapomniane, odegrało istotną rolę w interpretacji wartościowości pierwiastków. W cytowanej wyżej pracy Kekulé przedstawił propozycję wyjaśnienia źródeł prawa stosunków stałych i prawa stosunków wielokrotnych, omawiając koncepcję zmienności równoważników chemicznych jako cech stałej atomowości pierwiastków. Ustosunkowując się do tych kwestii Palmer stwierdził, iż następcy Kekulégo próbowali dowodzić, lecz nieprzekonywująco, iż — na przykład — pięć różnych tlenków azotu zawiera różne formy (równoważniki?) stałej czterowartościowości azotu. W cytowanej pracy Kekulé podjął jeszcze jedną próbę interpretacji związków substancji, która jednak nie zyskała uznania. Otóż wyróżnił on dwa rodzaje związków: atomowe (*combinaisons atomiques*) i molekularne (*combinaisons moleculaires*). Pierwsze z wymienionych powstałyby na skutek „współpodtrzymywania przez przemieszczające się atomy”, drugie tworzyłyby „juxtapozycję” — trwałe zbliżenie się atomów na skutek ich wzajemnego przyciągania (np. Cl_2 i PCl_3 , Cl_2 i SeCl_2 , Cl_2 i JCl). Termin „związek molekularny” nie był dostatecznie jasno określony przez Kekulégo i, jak przyznał Palmer, był wygodną formułą ukrywającą luki w wiedzy chemicznej⁵⁶. (Termin ten stosował m. in. D.I. Mendelejew).

Teoria wartościowości stała się nader użyteczną teorią, przydatną do interpretacji wiązań chemicznych na poziomie struktury molekuly. Wzbogacała jakościowy opis związków chemicznych o czynniki ilościowe (liczba wiązań mogła być interpretowana przez wartościowość). Umożliwiała precyzyjniejsze formułowanie wzorów molekularnych.

Teoria wartościowości zyskała powszechne uznanie i została zaakceptowana również przez polskich chemików. W roku 1876 E. Bandrowski stwierdził: „Z teorii substytucji Laurenta i typów Gerhardta wysnuł Kekulé hipotezę o wartościowości pierwiastków. Teoria substytucji wykazała, iż pierwiastki przedstawiają się wzajem według stosunków atomowych. Zaś teoria typów sprowadzała w dalszych konsekwencjach wszystkie możliwe połączenia do jednego i tego samego typu, do jednej lub kilku drobin wodoru [...]. Ta różnosilność pierwiastków stała się u Kekulégo własnością istotną atomów, która tłumaczy wszystkie zjawiska chemiczne [...]”⁵⁷. Bandrowski zdawał sobie sprawę z tego, iż interpretacja wiązania chemicznego ma jedynie charakter opisowy. Choć

56 W.G. Palmer: *A History...* s. 57.

57 E. Bandrowski: *Hypoteza o wartościowości pierwiastków wobec dzisiejszego stanu chemii*. Lwów 1876, s. 5.

hipoteza wartościowości umożliwiła wyjaśnianie struktury molekuł, to jednak wciąż było brak wyjaśnienia przyczyn powstania wiązania. „Siła przyciągania” pierwiastków miała charakter elektryczny, niemniej opis elektrostatyczny oddziaływań był tu niewystarczający. „Pierwiastki łączą się na mocy siły przyciągającej, którą tylko w skutkach znamy. Stosunki liczbowe objawiające się w połączeniach pierwiastków uprawniają do przypuszczenia, iż są atomy posiadające, jeżeli wolno się wyrazić, kilka punktów zaczepnych. Myśl tę wyrażamy dzieląc pierwiastki na jedno-, dwu-, trój- i czworowartościowe. Być może, iż przyszłość zmusi nas do przyjęcia pierwiastków pięcio-, sześć-, lub w ogóle wielowartościowych. We wszystkich połączeniach atomistycznych są wartościowości pierwiastków częściowo lub całkowicie nasycone przez wartościowości innych pierwiastków. Atomy mogą się łączyć równie między sobą, jak i z innymi”⁵⁸. Analogia o „punktach zaczepnych” nawiązywała do tradycji mechanistycznych. Bandrowski zdawał jednak sobie z tego sprawę, formułując tę ideę w kategoriach przypuszczenia. Z biegiem lat potrzebne stało się wprowadzenie pojęcia powłoki walencyjnej dla uniknięcia nieporozumień związanych z „pierwiastkami w ogóle wielowartościowymi”. Pojawiła się natomiast możliwość posługiwania się pojęciem częściowego wysycenia wartościowości, co kończyło spory między zwolennikami stałej i zmiennej wartościowości pierwiastków. Prymat Berzeliusa został jednoznacznie odrzucony — atomy jednorodne (jednoimienne) mogły już bowiem łączyć się ze sobą — choć brak było jakichkolwiek podstaw teoretycznych do tej interpretacji.

4. Związki aromatyczne a teoria wiązań chemicznych

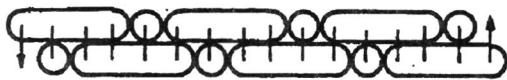
Konsekwentne stosowanie teorii wartościowości w chemii organicznej stwarzało nowe problemy interpretacyjne. Opis budowy molekuł wyłącznie za pomocą struktur łańcuchowych nie był wystarczający. Okazało się, że wprowadzenie nowych założeń — interpretacji budowy za pomocą struktur cyklicznych — pozwoliło na odkrycie nowego typu wiązań.

Wśród założeń teorii związków aromatycznych, które przedstawił Kekulé w roku 1865⁵⁹, znalazły się i takie, które stanowiły podstawę dla

58 E. Bandrowski: *Hypoteza...* s. 6.

59 F.A. Kekulé: *Sur la constitution des substances aromatiques*. „Bulletin de la Société Chimique” 3, 1865; zob. W.G. Palmer: *A History...* s. 57; por. G. Schultz: *Berichte über die Feier der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Ehren August Kekulé's*. „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft” 23, 1890, s. 1276.

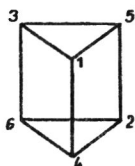
nowych koncepcji wiązań chemicznych. Założenie pierwsze, zgodnie z którym związki aromatyczne są „zawsze bogatsze” w węgiel od związków alifatycznych, mogło sugerować, iż w pierwszych z nich jest więcej wiązań między atomami węgla, niż w drugich (większe wysycenie wartościami między sobą). Założenie drugie, według którego najprostszy związek aromatyczny zawiera co najmniej 6 atomów węgla mogło oznaczać, iż właśnie ta liczba atomów jest w jakiś sposób uprzywilejowana, tak iż struktura z nich powstała tworzy się na skutek zaistnienia jakichś specyficznych połączeń dla niej właściwych. Sugestia ta jest przedstawiona wyraźniej w następnym założeniu: we wszystkich związkach aromatycznych występuje pewien rodzaj rdzenia (jądra, «nucleus»), utworzonego z sześciu atomów węgla. Atomy węgla, tworzące ten rdzeń, są bardziej „zagęszczone”. Następnie Kekulé przyjął, że atomy węgla łączą się w taki sposób między sobą, iż jedno z czterech powinowactw atomu węgla wysyca jedno powinowactwo (*affinity*) sąsiadującego atomu węgla. Jest również możliwe — jego zdaniem — łączenie się poszczególnych atomów węgla w następującej proporcji: dwa powinowactwa z dwoma powinowactwami, oraz w proporcjach równocennych: 1-1, 1-1, 1-1, 1-1 itd. lub 1-1, 2-2, 1-1, 2-2 itd. W przypadku otwartego łańcucha może być osiem powinowactw nienasyconych. Jeżeli jednak dwa krańcowe atomy łańcucha połączą się wzajemnie, to otrzymamy pierścień, w którym w sumie będzie sześć nienasyconych powinowactw. Po przyłączeniu sześciu powinowactw sześciu atomów wodoru otrzymamy molekułę benzenu o wzorze:


 C_6H_6

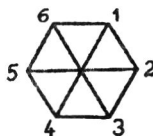
Następnie Kekulé stwierdził, iż węglowodór o wzorze CH_2 nie może istnieć, bowiem dwa powinowactwa jednego atomu węgla nie mogą się wzajemnie wysycać. Dalsze założenia dotyczyły powinowactwa całego sześćoatomowego rdzenia węglowego. Każde z powinowactw rdzenia może się łączyć z jednoatomowym atomem lub z jednym powinowactwem wieloatomowego pierwiastka; mogą również powstawać boczne łańcuchy.

Teoria ta pozwalała Kekulému interpretować reakcje podstawienia w związkach aromatycznych i określenie budowy dwu-, trój-, i czteropod-

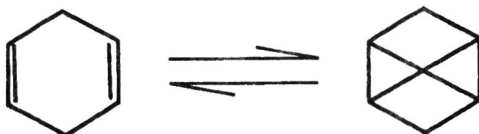
stawionych izomerów benzenu. Posługując się teorią pierścieniowej budowy molekuly benzenu Kekulé próbował wyjaśnić siłę wiązania chemicznego. Twierdził bowiem, iż atom chloru w molekule chlorobenzenu jest dlatego silniej z nią związany, że znajduje się wewnątrz pierścienia węglowego. Chociaż interpretacja ta ma całkowicie spekulatywny charakter, to jednak zwraca uwagę na potrzebę wyjaśnienia dużej energii wiązania w molekule chlorobenzenu. Inną próbą była propozycja wyjaśnienia sposobu łączenia się molekuly dwutlenku azotu NO_2 z rdzeniem węglowym. Kekulé twierdził, iż cząsteczka ta może łączyć się z rdzeniem węglowym benzenu zarówno za pośrednictwem atomu azotu, jak i atomu tlenu.



Założenie istnienia podwójnych wiązań w molekule benzenu od początku budziło wiele wątpliwości. Nie było zrozumiałe, dlaczego wiązania między kolejnymi atomami węgla nie są równocenne. Przekonanie o równocenności tych wiązań było tak duże, iż właściwie już od początku interpretacji struktur aromatycznych proponowano inne układy wiązań. W koncepcji zaproponowanej przez Clausa⁶⁰ atomy węgla mieściły się w rogach graniastosłupa foremnego o podstawia trójkątnej:



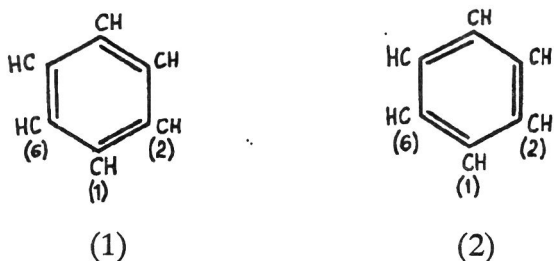
Chociaż wszystkie wiązania były równocenne, to jednak molekula związku aromatycznego miała tylko symetrię trygonalną. Dostrzegając ten brak, Claus w tej samej pracy zaproponował schemat budowy o symetrii heksagonalnej, która miała jednak inne mankamenty. W strukturze tej, oznaczanej schematycznie:



60 A. Claus: *Theoretische Betrachtungen und deren Anwendung zur Systematik der organische Chemie*. Freiburg 1867; zob. W.G. Palmer: *A History...* s. 66.

nie było wiązań podwójnych, toteż powstał problem interpretacji krzyżujących się wiązań między naprzeciwległymi atomami węgla. Claus zaproponował wtedy możliwość „przeskoku” wiązań podwójnych.

W roku 1872 Kekulé podjął próbę wyjaśnienia heksagonalnej symetrii molekuly benzenu⁶¹. Założył mianowicie, iż atomy w molekule znajdują się w ciągłym ruchu i ich względne położenie jest rezultatem środkowej pozycji równowagi. Uczynienie tego założenia było wielkim krokiem naprzód w interpretacji pojęcia wartościowości i związanego z nim pojęcia wiązania chemicznego. Stanowiło o wprowadzeniu ujęcia probabilistycznego do opisu budowy molekuly. Kekulé zaproponował następujące określenie: wartościowość może być interpretowana jako względna liczba zderzeń w jednostce czasu, których doznaje jeden atom od innego atomu. Wysoce spekulatywny i niejasny charakter tego określenia umożliwił jednak pewne, dalsze interpretacje, projektujące z kolei dalsze rozwiązania. Kekulé przedstawił następującą propozycję:



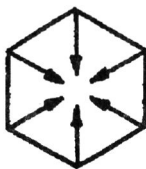
Porządki zderzeń atomu węgla z bezpośrednimi sąsiadami mogą być dwojakie: w przypadku struktury (1): 2, 6, h, 2, w przypadku struktury (2): 6, 2, h, 6. Przechodzenie struktury (1) w strukturę (2) i z powrotem w (1) itd. następuje bezpośrednio po sobie i zachodzi w bardzo krótkich interwałach czasowych. To „przeskakiwanie” wiązania podwójnego powoduje równoważność struktur (1) i (2). Taka interpretacja wiązania podwójnego w benzenie stanowiła w istocie zapowiedź idei rezonansu, rozwiniętej dla benzenu dopiero w roku 1930.

Uznanie dla osiągnięć naukowych Kekulégo, a zwłaszcza opracowanie przez niego teorii benzenu, było tak duże, iż jeszcze za jego życia obchodzono jubileusz jej powstania. A. V. Baeyer w roku 1890 (25-cio lecie powstania teorii benzenu) w czasie tych obchodów do najważniejszych konsekwencji opracowania modelu benzenu zaliczył pojawienie

61 Por. W.G. Palmer: *A History...* s. 62.

się szczegółowych interpretacji związanych z wiązaniem chemicznym a dotyczących: kąta między wiązaniami, zależności między kierunkami przyciągania atomów, analizy naprężeń powstających między wiązaniami, uwzględnienia dynamiki wiązań (tzw. ruchliwość wiązań) i innych⁶². Z tej okazji również prezydent i sekretarze London Chemical Society w liście gratulacyjnym stwierdzili, iż największy wpływ spośród idei Kekulégo miało wprowadzenie koncepcji zamkniętego pierścienia atomów węgla⁶³. Wyrazili również opinię, iż idea ta była czynnikiem rozwoju teorii chemicznych, sprzyjając wprowadzeniu nowych problemów związanych z izomerią i pochodnymi benzenu. W przemówieniu kończącym ten jubileusz Kekulé stwierdził, iż w roku 1840 można było mówić o dwóch głównych nurtach przemian w chemii. Stosunkowo płodny, pierwszy, z dominującymi chemikami francuskimi Laurentem i Dumasem doprowadził do wielu sukcesów. Drugi nurt, będący pod wpływem Berzeliusa, częstokroć prowadził przez „rozbite skały”⁶⁴, niemniej jednak był również istotny dla rozwoju chemii. W okresie późniejszym istotnym czynnikiem przemian, według Kekulégo, były prace Franklanda.

Poważne badania nad charakterem wiązań w benzenie prowadził A. V. Baeyer. W roku 1890 wysunął ideę, według której wyjaśnienie nieciągłości właściwości benzenu o strukturze składającej się z trzech podwójnych wiązań jest centralnym punktem teorii benzenu⁶⁵. Pierścień benzenowy istnieje w swoistym, niejako idealnym stanie granicznym, w którym sześć grup CH jest związanych razem nader silnie, tak że pierścień wygląda całkowicie symetrycznie, a czwarta wartościowość atomów węgla wymyka się naszej obserwacji. W tym stanie atomy węgla wydają się być czterowartościowe. Czwartą wartościowość atomów węgla w pierścieniu benzenowym proponował Baeyer określić jako „centryczną” i oznaczać symbolicznie:



62 Por. G. Schultz: *Berichte...* s. 1274.

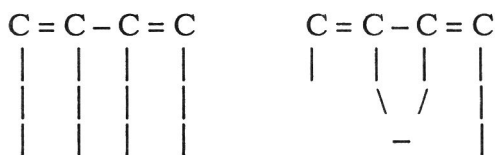
63 Por. G. Schultz: *Berichte...* s. 1289.

64 Por. G. Schultz: *Berichte...* s. 1304.

65 Por. publikacje Baeyera w „*Liebigs Annalen*” w latach 1888–1893; zob. W.G. Palmer: *A History...* s. 66.

Ciekawa jest tu swoista idea „sił dośrodkowych” dodatkowo stabilizujących molekułę benzenu. Chociaż brak było wówczas interpretacji fizycznej tej dodatkowej stabilizacji, to jednak zakładano jej istnienie i stosowano odpowiednie oznaczenia symboliczne. Baeyer zdawał sobie sprawę z tego, że jego wzór nie reprezentuje poprawnie budowy molekuly benzenu i twierdził, iż zarówno wzór Kekulégo, jak i jego własny oznaczają jedynie pewne stany graniczne molekuly. Baeyer dokonał wielu szczegółowych badań, dotyczących molekuly benzenu. Wysunął sugestię, iż aromatyczne właściwości benzenu nie są stopniowo traczone w czasie jego wzrastającej redukcji (uwodorniania), lecz znikają nagle w pierwszym etapie redukcji do dwuwodorobenzenu (wniosek ten wysnuł na podstawie analizy ciepła spalania benzenu i jego pochodnych). Stwierdził, iż benzen nie może zawierać trzech równoważnych podwójnych wiązań, analogicznych do podwójnych wiązań występujących w węglowodorach alifatycznych. Zauważył również, że struktura pierścieniowa molekuly nie odgrywa podstawowej roli w trwałości tej molekuly. Porównanie stabilności struktury molekuly benzenu i steściowodorobenzenu wykazało dużą różnicę w stabilności na korzyść benzenu.

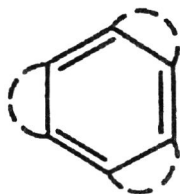
Dla rozważań nad naturą wiązań w molekule benzenu pomocna była hipoteza „częściowych wartościowości”. W roku 1887 Julius Thomsen na podstawie obliczeń termochemicznych stwierdził, iż ciepło tworzenia wiązania podwójnego między atomami węgla jest znacznie mniejsze od ciepła tworzenia dwóch pojedynczych wiązań⁶⁶. Współpracownik Baeyera J. Thiele wykorzystał ten fakt jako fizyczną podstawę dla utworzenia hipotezy „częściowych wartościowości”. Stwierdził, że w tworzeniu podwójnego wiązania żaden z dwóch atomów węgla nie nasycy swojej wartościowości w pełni i ochrania „częściową” aktywną wartościowość:



Dzięki częściowym wartościowościom (oznaczonym linią przerywaną) istnieje możliwość wysycenia centralnej pary atomów węgla. Na skutek tego końcowe atomy łańcucha pozostają w stanie wzmożonej aktywności chemicznej. Thiele zwrócił uwagę na niespodziewaną re-

66 J. Thomsen. „Zeitschrift für physikalische Chemie” I 369, 1887; zob. W.G. Palmer: *A History...* s. 73.

aktywność związków węgla zawierających parę podwójnych wiązań, oddzielonych pojedynczym wiązaniem. Tak wyodrębnione struktury nazywał „systemem sprzężonym” (*conjugated system*). Na podstawie tych koncepcji Thiele zaproponował traktowanie benzenu jako unikalnego przypadku „ciągłego sprzężenia” o trzech podwójnych wiązaniach i posiadającego wyjątkową stabilność dzięki wzajemnemu nasyceniu się wszystkich częściowych wartościowości:



Pewien porządek formalny w interpretacji wiązań chemicznych został wprowadzony dzięki odkryciu układu okresowego pierwiastków⁶⁷. Wartościowość została uznana w nim jako podstawowa właściwość okresowa — co umożliwiło postrzeganie jej jako cechy naturalnej (prawo przyrody). Pierwiastki zostały uporządkowane w grupy, w obrębie których podobieństwo właściwości chemicznych oznaczało pewne podobieństwo w rodzajach tworzonych wiązań chemicznych. Numer grupy został związany z maksymalną wartościowością umieszczonych w niej pierwiastków (ale względem tlenu). Przypisanie różnych wartościowości jednemu pierwiastkowi (opowiedział się za tą ideą m.in. D.I. Mendelejew) oznaczało przyjęcie możliwości tworzenia różnych wiązań przez jeden pierwiastek.

5. Symbolika chemiczna: wzory graficzne a wiązanie chemiczne

Idea odrzucenia pierwiastków Arystotelesowskich, zapoczątkowana w chemii eksperymentalnej przez uczonych XVIII w., a zwłaszcza przez Lavoisiera, spowodowała potrzebę wysunięcia nowego pojęcia pierwiastka chemicznego. Wprowadzenie metod ilościowych i zastosowanie prawa zachowania masy do reakcji chemicznych pozwoliło na nowe określenie pierwiastka: jako substancji nie dającej się rozłożyć we wszelkich możliwych przemianach chemicznych. Elektrolityczny rozkład substancji, zapoczątkowany przez H. Davy’ego, poszerzył listę tych

67 Por. S. Zamecki: *Problemy klasyfikowania pierwiastków chemicznych w XIX w. Studium historyczno-metodologiczne*. Warszawa 1992.

substancji. Powstała więc potrzeba opracowania odpowiedniej symboliki chemicznej do tych pierwiastków oraz ich związków. W okresie przejścia od alchemii i prechemii do chemii nowożytnej stosowano niezwykle zróżnicowaną symbolikę. W latach siedemdziesiątych i osiemdziesiątych XVIII stulecia Bergman⁶⁸ proponował zarówno symbole grupowe (klas substancji), jak i symbole indywidualne (jednostkowych substancji). Powstanie nowej substancji chemicznej (a więc powstanie jakiegoś rodzaju połączenia między substratami) oznaczano za pomocą bezpośrednio umieszczonych obok siebie odpowiednich znaków substancji. Tak postępowali Hassenfratz i Adet⁶⁹ w roku 1787. Siarczek niklu oznaczali jako $\text{N} \cup$, gdzie N oznacza nikiel, a \cup — siarkę.

Stopniowo chemicy odchodzili od symboli grupowych i stosowali wyłącznie symbole indywidualne.

Wprowadzenie metod ilościowych i analiza reakcji chemicznych na podstawie prawa zachowania masy oznaczało potrzebę wprowadzenia elementarnych zapisów matematycznych do opisu składu substancji złożonych oraz do opisu reakcji chemicznych. Względny udział substancji prostych w związku chemicznym przedstawiony był już u Williama Higginsa (1789).

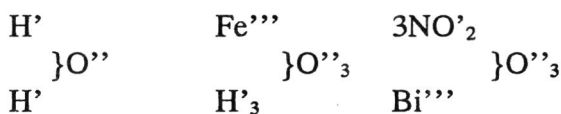
W teorii rodników Liebig stosował (1838) znak + jako znak połączenia pierwiastków (wyodrębniając rodnik i resztę kwasową)⁷⁰. Kwas chlorowodorowy oznaczył jako $\text{Cl}_2 + \text{H}_2$, kwas fosforowy — jako $\text{P}_2\text{O}_8 + \text{H}_6$. Przedstawiciele teorii dualistycznej oznaczali kropką miejsce podziału molekuly na część elektrododatnią i elektroujemną; kwas octowy oznaczano wzorem $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{O}_3.\text{HO}$, a kwas trójchlorooctowy wzorem — $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{C}_2\text{O}_3.\text{HO}$. Kropka w tych wzorach służyła do oddzielenia tej części związku, która pełni rolę kwasowej grupy funkcyjnej. Symbol plus i kropka w istocie oznaczały jakiś rodzaj połączenia, czy też wzajemnego związania atomów tworzących molekułę. Być może, w tych oznaczeniach tkwił zamysł nadania odrębnego, swoistego sensu fizycznego różnym rodzajom połączeń atomów. Natomiast nieco inne znaczenie posiadał znak kropki we wzorach związków, proponowanych przez Laurenta. Znak ten oznaczał miejsce podziału molekuly na jądro i podstawiane atomy. W każdej z „serii” (określenie Laurenta) znak ten oddziela stałe jądro od zmiennych podstawników w przedstawianych przez niego symbolach chlorków, nadchlorków, aldehydów i kwasów.

68 Por. M.M. Pattison–Muir: *A history of chemical theories and laws*. New York 1907, s. 193.

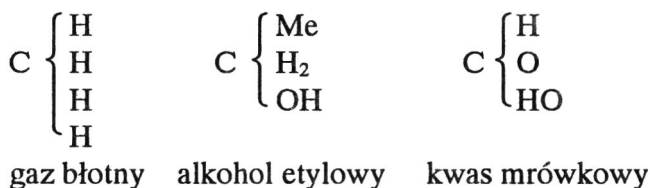
69 Por. M.M. Pattison–Muir: *A history...* s. 194.

70 Por. M.M. Pattison–Muir: *A history...* s. 231.

Dalsze badania eksperymentalne spowodowały potrzebę bardziej precyzyjnego określenia właściwości wiązania chemicznego, a w szczególności uwzględniania wartościowości pierwiastków. Wiele propozycji w tym zakresie zostało sformułowanych na początku drugiej połowy XIX wieku. Odling w roku 1854 zaproponował następujące oznaczenia:



Był to jeden z pierwszych systemów, w którym przecinki przy symbolach atomów bądź rodników służyły do oznaczania ich wartościowości⁷¹. Klamerka między symbolami pierwiastków oznaczała właściwie wiązanie chemiczne, uwzględniające wartościowości połączonych pierwiastków. Niekiedy pomijano przecinki (apostrofy) oznaczające wartościowość poszczególnych pierwiastków w związku⁷²:



Okazało się, że każda symbolika stosowana do oznaczania związku chemicznego w postaci strukturalnej musi uwzględniać wartościowość pierwiastków. Założenie to zostało zaakceptowane i przyjęte przez późniejszych chemików.

Inny rodzaj symboliki chemicznej proponował w roku 1857 Kekulé. Na przykład chlorek etylu oznaczał następująco:



⁷¹ Por. R. Sołowiecz: *Rozwój...* s. 133.

⁷² H. Debus: *On the Conversion of Prussic Acid into Methylamine*. „The Journal of the Chemical Society of London” vol. 16, 1863, s. 256.

We wzorze tym Kekulé uwzględnił czterowartościowość atomu węgla oraz jednowartościowość atomów wodoru i chloru. Inne substancje oznaczał analogicznie⁷³:



kwas solny



woda



tlen

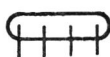


amoniak



kwas azotowy

W późniejszych latach Kekulé wprowadził kreskę w celu uwyrażenia wartościowości atomów⁷⁴:



C



N

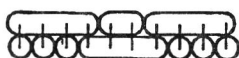


O



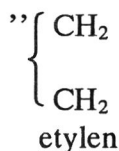
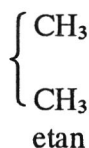
H

Struktury z nich budowane przedstawiały się następująco:

aceton $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

Kekulé stwierdził, iż wzory proponowane przez niego są prawie takie same jak te, które stosował Wurtz w swoich wykładach i które wolał od proponowanych przez Crum–Brown. Ten sposób notacji graficznej był krytykowany jako: trudny do rysowania, wymagający specjalnych matryc do druku, niejasny. Kekulé, który przez kilka lat obstawał przy swojej symbolice — chociaż stosował również wzory klamrowe⁷⁵ — w gruncie rzeczy dystansował się do propozycji znalezienia optymalnej symboliki w tym zakresie.

Dla oznaczania wiązań pojedynczych i podwójnych Frankland stosował następujące oznaczenia⁷⁶:



73 Por. F.A. Kekulé: *Lehrbuch...*

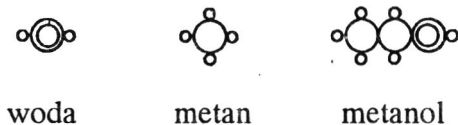
74 Por. W.G. Palmer: *A History...* s. 60.

75 F.A. Kekulé: *Ueber...*

76 W.G. Palmer: *A History...* s. 37.

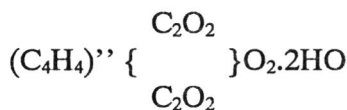
Wiązanie podwójne oznaczane jest przez dwa przecinki (apostrofy), umieszczone po lewej stronie klamerki. W stosunku do wzorów Odlinga (w których przecinki oznaczały wartościowość atomów) — przecinki te oznaczają wiązanie podwójne, a ich brak — wiązanie pojedyncze.

W roku 1861 Loschmidt zaproponował następujące oznaczenia:



Atomy węgla były symbolizowane przez duże kółka, tlenu przez kółka podwójne, a wodoru przez małe kółeczka. Symbolika ta miała poważną wadę — nie sposób było wyrazić wszystkich pierwiastków w postaci odpowiednich kółeczek. Widoczna jest w przedstawionych propozycjach sugestia oznaczania wiązania chemicznego przez bezpośrednie przyleganie do siebie atomów tworzących związek chemiczny.

Niektórzy chemicy starali się łączyć poszczególne oznaczenia. Na przykład Kolbe zaproponował następujący wzór dla kwasu bursztynowego⁷⁷:

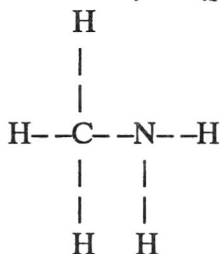


Nawiasy i klamerki, dość powszechnie używane na początku drugiej połowy XIX wieku do oznaczania połączeń atomów i ich grup, nie były dość precyzyjnym środkiem symbolicznym. Jeden czy dwa nawiasy w całej molekułe nie dawały jasnego obrazu jej struktury. Nie było jasne, dlaczego jedno konkretne wiązanie (oznaczane klamerką) jest szczególnie wyróżnione w opisie budowy molekuły. Sytuacja komplikowała się jeszcze bardziej w przypadku molekuł wieloatomowych, gdzie najczęściej poprzestawano na wzorach sumarycznych. Podejmowane więc były dalsze próby modyfikacji symboliki strukturalnej związków chemicznych.

Couper był kontynuatorem tej tradycji interpretacyjnej w chemii, która do opisu wiązań i wartościowości wykorzystywała pojęcie równoważników. Couper unikał względnie rozpowszechnionego wówczas pojęcia atomowości (*atomicity*) jednoznacznie zastępując je pojęciem powinow-

⁷⁷ Por. W.G. Palmer: *A History...* s. 48.

wactwa stopnia⁷⁸. Taka interpretacja powodowała wprowadzenie do symboliki chemicznej „równoważnikowych” symboli pierwiastków. Przed Kongresem Chemików w Karlsruhe w roku 1860 stosowanie symboli równoważnikowych było bardzo rozpowszechnione. Couper w celu oznaczania łączenia się pierwiastków stosował przerywane kreski, które jednak nie zawsze symbolizowały wiązanie chemiczne. Były one traktowane raczej jako pewna schematyzacja wiązań strukturalnych. Według różnych datowań (R. Sołoniewicz 1859, Palmer 1864) Couper i Crum-Brown zaproponowali, aby każdy atom reprezentowany był przez symbol literowy pierwiastka, otoczony kółkiem, na zewnątrz którego wychodzą „promienieście” kreski oznaczające wartościowości (kreski te symbolizowały zarazem część wiązania). Każdemu atomowi odpowiadała, charakterystyczna dla niego, liczba wartościowości w danym związku chemicznym. Wiązanie oznaczane było przez dwie, nie połączone wzajemnie kreski. Na przykład wzór metyloaminy przedstawiał się następująco:



Ten wzór był na tyle uzasadniony, o ile suma wartościowości (lub części wiązań pochodzących od poszczególnych atomów) była liczbą parzystą. Wiązanie według tej interpretacji powstawało bowiem na skutek „sparowania” wartościowości. Dalszy krok podjęty był dla samej wygody — jedna para już połączonych kresek pochodzących od poszczególnych atomów oznaczała wiązanie pojedyncze, dwie kreski — podwójne itd. Przy pomocy takiej symboliki stało się możliwe przedstawianie wzajemnego nasycenia wiązań. W *Lecture Notes*⁷⁹ Frankland podał następujące wzory:

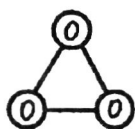
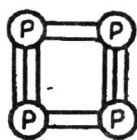
wodór, H₂azot, N₂

rtęć, Hg

tlen, O₂

⁷⁸ H. Kolbe: *Meine Beteiligung...* s. 373; por. H. Kolbe: *On Structural Formulae and the Theory of the Linking of Atoms*. „Journal für praktische Chemie” [2], III, 122; zob. streszcz. „The Journal of the Chemical Society of London” vol. 24, 1871, s. 331.

⁷⁹ Por. W.G. Palmer: *A History...* s. 40.

ozon, O₃fosfor, P₄

cynk, Zn

Wiązania w atomach rtęci i cynku noszą jeszcze cechy poprzednich symbolik — są wzajemnie połączone. Widoczne są w tych schematach wzajemne uwarunkowania interpretacji graficznej z interpretacją fizyczną — każdy atom posiada wartościowość (kreskę, „odnogę”), za pomocą której tworzy wiązanie. Analogia do mechanistycznej interpretacji połączeń atomów, sugerowanej przez filozofów starożytnych jest oczywista. Trzeba jednak przyznać, iż chemicy tej symbolice przyznawali bardziej walor schematyzacji, niż wiernego odwzorowania rzeczywistości. Frankland był dość niechętnie nastawiony do symboliki struktur chemicznych, proponowanych przez Crum–Brown. Obawiał się, że może być nadany jej sens fizyczny — jako realne rozmieszczenie atomów w związkach chemicznych⁸⁰. Określając postawę Franklanda, Palmer stwierdził, iż nie był on wolny od ówczasie panującego „agnostycyzmu” dotyczącego fizycznego sensu wzorów graficznych. Williamson natomiast prezentował opinię, iż „wzory mogą być stosowane jako bieżący obraz tego, co racjonalnie przyjmujemy jako rozmieszczenie atomów tworzących związek, tak jak planetarium jest obrazem systemu planetarnego”⁸¹.

Kreskowa interpretacja wiązań chemicznych umożliwiała uwzględnienie kierunkowości wiązań — co było istotne w poszukiwaniach adekwatnych struktur dla molekuł złożonych.

Przy przejściu do notacji zaproponowanej przez Coupera i Crum–Brown najbardziej istotny wydaje się jednak fakt równocennego graficznie potraktowania każdego atomu w molekule. Połączenie wartościowości (utworzenie wiązania) jest niezależne od rodzaju łączących się atomów. Staje się możliwe tworzenie złożonych wzorów molekularnych w oparciu o jednolite, możliwie najprościej oznaczone elementy podstawowe. Wiązanie jest traktowane jako połączenie w każdym przypadku — dwóch wartościowości — w równym stopniu pochodzących od każdego z pierwiastków. Część tych założeń miała charakter jawnie uprosz-

80 Por. jw. s. 38.

81 Por. jw. s. 39.

czony, toteż nie udało się ich konsekwentnie stosować już w przypadku struktury benzenu, niemniej stanowiła dość poprawną podstawę do dalszych rozważań.

6. Zamiast zakończenia

W drugiej połowie XIX w. dokonały się przeobrażenia w chemii, istotne dla analizowanej teorii wiązań chemicznych. Były one konsekwencją zmian podstaw chemii. Narodziny chemii nowożytnej wymagały wprowadzenia nowej postawy metodologicznej do badań naukowych i zastosowania nowej aparatury terminologiczno–pojęciowej. Następował proces kształtowania postawy badawczej, opartej na interpretacji danych eksperymentalnych. Dokonywał się rozwój technik analitycznych. Następował proces korelacji opracowywanych teorii z wynikami przeprowadzanych doświadczeń. Od początku drugiej połowy XIX w. zaznaczył się w chemii proces konstruowania, adekwatnej dla tej postawy badawczej, aparatury terminologiczno–pojęciowej. Jednym z etapów tego procesu były ustalenia i propozycje rozstrzygnięć dokonane przez uczestników Pierwszego Międzynarodowego Kongresu Chemików w Karlsruhe (1860). Zarówno szczegółowe wyniki prac uczestników Kongresu, jak i przedstawiane propozycje ustaleń wyznaczały dalszy kierunek przemian w chemii. Określały swoistą jednorodność nauk materialnych (postulat Cannizzary — identyczność molekuly fizycznej i molekuly chemicznej), wprowadzały niezbędne rozróżnienia pojęciowe (rozróżnienie pojęcia atomu i pojęcia molekuly), ustalały charakter stosowanych pojęć (np. empiryczne traktowanie równoważnika chemicznego i jego niezależności od pojęć: atomu i molekuly). Dla teorii wiązań był to krok podstawowy, gdyż przyjęcie jednolitych założeń podstaw chemii wyznaczało zarazem zarys koncepcyjny ogólnych zasad teorii wiązań.

Postęp w technikach eksperymentalnych i próby interpretacji nowych danych doświadczalnych wyznaczały potrzebę tworzenia nowych teorii i posługiwania się bardziej precyzyjną aparaturą terminologiczno–pojęciową. W obszarze teorii wiązań chemicznych oznaczało to potrzebę opracowania problemów związanych z teorią wartościowości. Zasady teorii dualistycznej oraz ich modyfikacje okazały się niewystarczające do opisu danych doświadczalnych. Spójna teoria wartościowości musiała uwzględniać nowe założenia, których jednak nie wypracowano w omawianym okresie. Dokonano jednak podstawowych ustaleń, wyznaczających właściwe obszary badawcze — np. odróżniono pojęcie powi-

nowactwa i aktywności chemicznej od pojęcia wartościowości, wyróżniono pojęcie siły wiązania etc. Sprecyzowano szereg pytań dotyczących natury wiązania chemicznego, sformułowano ogólne podstawy teorii wiązań w chemii organicznej. Dokonano pierwszych klasyfikacji wiązań (np. pod względem wartościowości). Nieznajomość mechanizmu tworzenia wiązań chemicznych powodowała powstawanie wielu teorii, często jednak fizycznie słabo uzasadnionych. Mimo tych przeszkód zostały jednak opracowane podstawy teorii wiązań w związkach aromatycznych (pierścień benzenowy, zapowiedź idei rezonansu). Odkrycie układu okresowego umożliwiło uporządkowanie i odpowiednią problematyzację materiału teoretycznego związanego z wartościowością pierwiastków i możliwością tworzenia wiązań chemicznych.

Równoległe z postępem eksperymentalnym i teoretycznym dokonywały się zmiany w wykorzystywanej symbolice chemicznej. Wśród wielu propozycji w tym zakresie — często wiernie odzwierciedlających wysuwane sugestie teoretyczne — uzyskała akceptację symbolika stosunkowo prosta i wygodna w stosowaniu — która przyjęła się i była stosowana powszechnie.

Koncepcje wiązań chemicznych, tworzone w drugiej połowie XIX w. powstawały na gruncie chemii klasycznej; chociaż nie w pełni były one adekwatne do opisywanej rzeczywistości, to jednak zawierały propozycje rozwiązań, które po odpowiednich modyfikacjach są stosowane w chemii współczesnej⁸².

82 Por. M. Woźniczka: *Implikacje filozoficzne teorii wiązań chemicznych*. [w:] „Zagadnienia Naukoznawstwa” 1987, zeszyt 3–4, s. 411–416.

