

Zamecki, Stefan

"Ciepnyje reakcii. Istoriczeskij aspiekt",
N. M. Emanuel, G. J. Zaikow, W. A.
Kricman, Moskwa 1989 : [recenzja]

Kwartalnik Historii Nauki i Techniki 38/2, 172-184

1993

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.



N.M.Emanuel, G.J.Zaikow, W.A.Kricman: *Ciepnyje reakcii. Istoryczeskij aspekt.* Moskwa 1989. „Nauka”, ss. 355.

Recenzję książki sygnowanej nazwiskami kilku osób zacząć wypada od podania informacji o autorach, ponieważ — można przypuszczać — czytelnicy interesują się *kto* napisał poszczególne rozdziały czy ich fragmenty. W przypadku recenzowanej tutaj pracy niżej podpisany stanął wobec trudnego zadania, zwłaszcza, że nie zdecydował się na prowadzenie korespondencji z możliwymi autorami (owych rozdziałów czy ich fragmentów), zamieszkałymi poza granicami Polski, a mianowicie w celu zadania im pytania: *kto* i *co* napisał do omawianej monografii?

W poszczególnych wypowiedziach zawartych w książce znalazłem następujące informacje. Otóż odpowiedzialny redaktor akademik N.S.Jenikolopow w swojej *Przedmowie* stwierdził: „(...) niniejsza książka — to ostatnia praca przedwcześnie nas opuszczającego wybitnego sowieckiego specjalisty w dziedzinie chemicznej fizyki, Bohatera Pracy Socjalistycznej, laureata nagród Leninowskiej i Państwowej, członka wielu międzynarodowych towarzystw i akademii, akademika Nikołaja Markowicza Emanuela. W monografii, napisanej przez niego wraz ze swoim współpracownikiem, doktorem nauk chemicznych, profesorem G.J.Zaikowem i współpracownikiem Instytutu Historii Przyrodoznawstwa i Techniki — historykiem chemii, kandydatem nauk chemicznych W.A.Kricmanem...” (s. 3-4). Z kolei w *Przedmowie autorów* twierdzi się, że W.W.Azatjan napisał dwa paragrafy (7 i 8) z rozdziału IV (s. 214-221). Następnie we *Wstępie*, nie wiadomo czyjego autorstwa, w przypisie (s. 10) mowa o tym, że bardziej szczegółowo na temat kwestii, którymi zajmuje się kinetyka chemiczna, wypowiedział się „jeden z autorów niniejszej pracy”. Tu następuje odsyłacz do literatury (s. 15), z którego dopiero można się dowiedzieć, że chodzi o W.A.Kricmana. Wreszcie na ostatniej stronie książki można przeczytać, że ów autor nazywa się Wiktor Abramowicz Kricman. Wszystko to daje asumpt do przypuszczenia, że autorem *Wstępu* jest właśnie on. Dodam, że w krótkim streszczeniu w języku angielskim (s. 2) podano daty urodzin i śmierci Emanuela (1915-1984); w streszczeniu w języku rosyjskim brak tej informacji (dlaczego?). Trudno spekulować tutaj na temat przyczyn utajnienia wkładów poszczególnych autorów, z wyjątkiem Azatjana, który zresztą jako autor niewiele wniósł do całej książki. Mogę tylko domyślać się, że — być może — chodziło o to, aby nie umniejszać roli Emanuela, wybitnego skądinąd fizykochemika i chemikofizyka.

Spośród czterech, w gruncie rzeczy, autorów książki dwóch jest bardziej znanych środowisku historyków subdziedziny chemii, a mianowicie N.M.Emanuel i W.A.Kricman. Obaj publikowali już swe prace na łamach „Woprosow Istorii Jestiestwoznaniija i Tiechniki” (por. moje szczegółowe opracowania zawartości tego periodyku, zamieszczane w latach 1983-1990 na łamach polskiego „Kwartalnika”). Kricman jako profesjonalny historyk subdziedziny chemii jest nadto autorem i współautorem kilku książek² z zakresu historii subdziedziny chemii.

Recenzowana książka przeznaczona jest „dla specjalistów w dziedzinie chemii fizycznej i fizyki chemicznej” (s. 2). Jest przeto pracą dającą się zaliczyć do *internalistycznego*, a przy tym skrajnego, wariantu historii subdziedziny chemii³. Skrajność ujęcia jest tym lepiej widoczna, im bardziej w lekturze dzieła jest zaawansowany czytelnik — im bliżej końca książki tym bardziej upodabnia się ona do spopularyzowanej wersji współczesnego podręcznika chemii fizycznej. Nie trudno zauważyć, że dominuje w niej podejście *prezentystyczne*, zwłaszcza w rozdziale czwartym

-
- 2 Nie są mi znane samodzielne książki, pióra Emanuela, Zaikowa i Azatjana pisane z pozycji historyka subdziedziny chemii. Co się tyczy Kricmana, to jest on autorem kilku książek napisanych z takich pozycji: *Razwitije kinetiki organiczeskich rieakcij* (1970); (razem z G.W.Bykowem) *Stanislao Cannizzaro. Oczerk żizni i diejatielnosti* (1972); *Strukturno-kineticzeskije zakonomiernosti. Istoriceskij oczerk* (1974); (razem z G.W.Bykowem) *Hermann Kopp. Oczerk żizni i diejatielnosti* (1978); (razem z G.J.Zaikowem) *Chimiczeskaja kinetika. Stanowlenije i razwitije* (1980); *Chimiczeskaja kinetika (W:) Wsieobszczaja istorija chimii. Istorija uczenija o chimiczeskom prociessie* (1981); recenzowana książka, wszelako bez dokładnego uwidocznienia własnego wkładu jako autora (1989).
- 3 Książka składa się z: *Przedmowy odpowiedzialnego redaktora* (N.S.Jenikołopow); *Przedmowy autorów*; *Wstępu*; rozdziałów: I. *Przestanki powstania teorii reakcji łańcuchowych*: A. *Przestanki eksperymentalne*; B. *Przestanki teoretyczne (powstanie kinetycznych podstaw teorii reakcji łańcuchowych)*; II. *Opracowanie podstaw teorii nierozgałęzionych reakcji łańcuchowych (lata 1910-1920-e)*; III. *Powstanie teorii rozgałęzionych reakcji łańcuchowych (koniec lat 1920-tych — połowa lat 1950-tych)*: A. *Opracowanie podstaw teorii (druga połowa lat 1920-tych — połowa lat 1930-tych)*; B. *Podstawowe kierunki udoskonalania teorii łańcuchowych reakcji rozgałęzionych (druga połowa lat 1930-tych — połowa lat 1950-tych)*; IV. *Rozwój teorii reakcji łańcuchowych na współczesnym etapie (połowa lat 1950-tych — lata 1980-te)*; *Zakończenia*; *Aneksu*, zawierającego teksty klasyków kinetyki chemicznej, jak: N.N.Siemienowa: *Niektóre problemy reakcji łańcuchowych i teorii palenia się (wykład Nobelowski)*; S.Hinshelwooda: *Osiągnięcia w dziedzinie kinetyki chemicznej w ostatnich kilku dziesięcioleciach*; M.Bodensteina: *50 lat kinetyki chemicznej*. Całość dopełnia Bibliografia (do każdego rozdziału i *Wstępu*) oraz *Skorowidz nazwisk* (z uwzględnieniem oryginalnej pisowni nazwisk).

(s. 155-276), stowarzyszone z dążnością do *syntetycznego* ujmowania spraw — co odbija się niekiedy na klarowności wykładu. Można powiedzieć, stosując formułę jednego z autorów polskich piszących do „Kwartalnika”, że publikacja autorów sowieckich stanowi „księgę twierdzeń” w obszarze ich dociekań, czym gubi z pola widzenia czynnościowy aspekt owego obszaru — w żadnym razie praca nie omawia dziejowej złożoności („w kontekście historycznym”) wysiłków *poznawania* tego, co zapowiada jej tytuł. W szczególności obecność w niej nazwisk poszczególnych badaczy reakcji łańcuchowych, bo o poznawaniu tych reakcji traktuje książka, jawić się może czytelnikom szczególnie akcydentalnym z punktu widzenia treści owych zabiegów poznawczych. Co więcej, w skrajnie internalistycznym ujęciu zaprezentowanym w publikacji dysonansem jawią się reprodukcje zdjęć poszczególnych chemików oraz stron tytułowych napisanych przez nich dzieł. Zdjęcia chemików, dobrze zresztą ubranych, mogą być interesujące dla antropologów i zapewne krawców zajmujących się szyciem męskich garniturów, zaś zdjęcia stron tytułowych dzieł mogą być interesujące dla miłośników sztuki drukarskiej. Jedne i drugie niczego merytorycznie istotnego nie wnoszą przy skrajnie internalistycznym uprawianiu historii subdziedziny chemii. Dodam, że owe reprodukcje nie są nazbyt udane, a więc trudno przypuszczać, że zaspokoją estetyczne gusty czytelników.

Nie moim zadaniem jest wypowiedzianie się tutaj na temat — by tak rzec — „dopuszczalności” skrajnie internalistycznego podejścia w ramach historii subdziedziny chemii czy ogólniej: historii dziedziny nauki. Skoro niektórzy od lat je stosują, to znaczy jest ono „dopuszczalne”. Czytelnikom „Kwartalnika” oczywiście wiadomo, że „dopuszczalne” są także inne podejścia. Na temat wymogów, stawianych przez autorów oferowanemu dziełu czytamy w *Przedmowie autorów*: „Monografia z zakresu historii nauki o reakcjach łańcuchowych powinna spełniać trzy wymogi. Temat książki powinien być naświetlony na tyle szeroko, aby został rozpatrzony cały materiał tak poważnej dziedziny chemii. Jednocześnie niezbędne jest uczynienie monografii na tyle głęboką, aby czytelnik znalazł w niej krytyczną ocenę przeszłego i współczesnego stanu problemu. I wreszcie, taka książka powinna pomóc specjalistom w dostrzeżeniu perspektywy rozwoju nauki o reakcjach łańcuchowych w chemii” (s. 7).

W recenzowanej publikacji rozpatrzone są zagadnienia powstawania i rozwoju koncepcji dotyczących tzw. reakcji łańcuchowych nierozgałęzionych i rozgałęzionych. Problematyka reakcji łańcuchowych mieści się w większej całości, a mianowicie subsusubdziedziny kinetyki chemicznej.

Historia subsusubdziedziny kinetyki chemicznej z kolei mieści się w większej całości zwanej tutaj „historią subsusubdziedziny chemii fizycznej”.

Na temat swoistości przedmiotu badań kinetyki chemicznej (w mojej terminologii: „historii subsusubdziedziny kinetyki chemicznej”) różni autorzy wypowiadają rozmaite opinie. Niżej przytoczę stanowisko znanego polskiego fizykochemika Antoniego Basińskiego, pochodzące z pracy zbiorowej. Oto ono: „Kinetyka reakcji chemicznych zajmuje się badaniem szybkości przebiegu reakcji chemicznych w zależności od różnych czynników (stężenia reagujących substancji, temperatury, działania katalizatorów itd.). Szybkość przebiegu reakcji ma podstawowe znaczenie, zarówno teoretyczne, jak i praktyczne. Od niej bowiem zależy możliwość realizacji określonej reakcji w warunkach laboratoryjnych lub przemysłowych, wydajność aparatury fabrycznej, przebieg procesów życiowych, możliwość istnienia substancji organicznych w obecności tlenu powietrza itd. Badanie szybkości reakcji daje wreszcie możliwość bliższego poznania mechanizmu procesu”⁴. „Najbardziej ścisłą zależność szybkości reakcji od temperatury podaje równanie Arrheniusa: $\lg k = B - \frac{A}{T}$, gdzie k oznacza stałą szybkość reakcji, T — temperaturę bezwzględną, a wreszcie A i B — współczynniki liczbowe, charakterystyczne dla danej reakcji”⁵. Dodam od siebie, że równanie to daje się z kolei wyprowadzić z tzw. *równania van't Hoffa*. Otóż reakcje łańcuchowe, o których dziejach badań traktuje książka autorów sowieckich, to reakcje nie dające się opisać równaniami kinetycznymi van't Hoffa i Arrheniusa. Reakcje łańcuchowe mogą być rozgałęzione i nierozgałęzione. Do stosunkowo prostych reakcji łańcuchowych należą: synteza chlorowodoru z pierwiastków, fosgenu z tlenku węgla i chloru, spalanie wodoru w tlenie i wiele innych. Te i inne reakcje łańcuchowe były znane od dziesięcioleci, a niektóre od przeszło dwustu lat, wszelako przez dłuższy czas nie wyodrębniano ich jako wyróżniających się swoistością (jako właśnie łańcuchowych) od innych reakcji chemicznych.

W czasie lektury recenzowanej książki czytelnicy wielokrotnie spotkają się z obszernymi informacjami dotyczącymi wkładu do subsusubdziedziny kinetyki chemicznej takich światowej sławy uczonych, jak: Nikołaj Nikołajewicz Siemienow (1896-1986) i Ciril Norman Hinshelwood (1897-1967) — w 1956 r. wspólnie otrzymali nagrodę Nobla za stworzenie

4 A. Basiński: Rozdział 17. *Kinetyka chemiczna* (W:) *Chemia fizyczna*. Praca zbiorowa. Warszawa, 1963, s. 562.

5 Tamże, s. 581.

teorii reakcji łańcuchowych rozgałęzionych. Można powiedzieć, że książka jest napisana z myślą o wyeksponowaniu ich niezaprzeczalnego dorobku w badaniach reakcji łańcuchowych. Innych uczestników owych badań autorzy potraktowali jako swoiste tło zmaganiń poznawczych wspomnianych dwu noblistów.

Właśnie od N.N.Siemienowa pochodzi jedna z najbardziej znanych periodyzacji dziejów (subsubsubdziedziny) kinetyki chemicznej; periodyzacja ta pochodzi w pierwszej swej wersji z 1934 r.⁶ i była przez jej twórcę rozwinięta w 1953 r. Przypomnę, że Siemienow (1934) wyodrębnił dwa etapy rozwoju teorii łańcuchowych: *pierwszy*, który rozpoczął się w roku 1913, gdy podjęto rozwijanie teorii łańcuchowych w odniesieniu do reakcji fotochemicznych; *drugi*, który rozpoczął się w 1927 r. i charakteryzował się szerokim zastosowaniem teorii łańcuchowych do reakcji wybuchowych. W 1953 r. Siemienow sugerował, że w latach po opublikowaniu jego książki z 1934 r. rozpoczął się *trzeci etap*, charakteryzujący się pogłębianiem chemicznych podstaw teorii łańcuchowych. W recenzowanej tutaj książce przyjęta jest odmienna periodyzacja: *okres pierwszy* — powstanie koncepcji reakcji łańcuchowych (od pierwszych obserwacji niewyjaśnialnego kinetycznie zachowania się mieszanin gazowych w XVII w. — do początków lat 1910-tych); *okres drugi* — powstanie teorii nierozgałęzionych reakcji łańcuchowych (lata 1910-e — połowa lat 1920-tych); *okres trzeci* — opracowanie podstawowych tez teorii rozgałęzionych reakcji łańcuchowych (druga połowa lat 1920-tych — połowa lat 1950-tych); *pierwszy etap* — powstanie podstawowego systemu wiadomości o rozgałęzionych procesach łańcuchowych (druga połowa lat 1920-tych — połowa lat 1930-tych); *drugi etap* — pogłębione badania chemicznego aspektu rozgałęzionych reakcji łańcuchowych, eksperymentalne potwierdzenie wcześniej wysuniętych tez, zastosowanie tez teorii rozgałęzionych reakcji łańcuchowych do licznych przemian chemicznych (druga połowa lat 1930-tych — pierwsza połowa lat 1950-tych); *okres czwarty* — przekształcenie się nauki o reakcjach łańcuchowych w jeden z najważniejszych działów kinetyki chemicznej (por. s. 12-3). W latach po II wojnie światowej poważnie wzrosła liczba badaczy i ośrodków badawczych zajmujących się problematyką reakcji łańcuchowych.

Współcześnie należy ona do najważniejszych w ramach subsubdziedziny chemii fizycznej.

6 Por. N.N.Siemienow: *Ciepnyje reakcii*. Leningrad, 1934; por. też drugie wydanie, poprawione i uzupełnione, Moskwa, 1986.

Biorąc pod uwagę fakt, że książka autorów sowieckich napisana jest w konwencji skrajnie internalistycznej, można przypuszczać, iż przeczytana zostanie przez niewielu polskich specjalistów, a mianowicie profesjonalnych historyków subsusubdziedziny kinetyki chemicznej. Można nawet powątpiewać, czy w ogóle są tacy specjaliści w Polsce. W tej sytuacji zdecydowałem się na stosunkowo szczegółowe zaprezentowanie jej treści i własnych uwag głównie w odniesieniu do rozdziału pierwszego i drugiego (por. s. 16-91).

W rozdziale pierwszym mowa o przesłankach powstania teorii reakcji łańcuchowych. Pierwszą teorię reakcji łańcuchowej wysunął w 1913 r. (por. s. 16) niemiecki fizykochemik Max von Bodenstein (1871-1942) badając nierozgałęzioną fotochemiczną reakcję powstawania chlorowodoru (HCl). Teorię tę wyłożył w artykule *Eine Theorie der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeiten* zamieszczonym na łamach periodyku „*Zeitschrift für physikalische Chemie*” (1913) wydawanym w Lipsku, gdzie silna była tradycja badań fizykochemicznych (F.W.Ostwald i jego współpracownicy). Warto wziąć pod uwagę fakt, że już w latach 1890-tych Bodenstein pokonał eksperymentalne trudności kinetycznego badania przebiegu rozkładu gazowego jodoworu (HJ), reakcji przebiegającej stosunkowo powoli. Autorzy sowieccy wprawdzie uważają, że wyniki osiągnięte przez uczonego w badaniu tej reakcji mogą służyć jako przykład „odkrycia przedwczesnego”, niemniej przyznają, iż miało ono wpływ na kontynuowanie intensywnych badań w obszarze reakcji w fazie gazowej (por. s. 62). I właśnie od tego „momentu” można by rozpocząć książkę, gdyby nadać jej w realizacji postać skrajnie internalistyczną historii subsusubdziedziny kinetyki chemicznej, i to wyłącznie w specyfikacji podanej w tytule publikacji. Na szczęście tak się nie stało, toteż czytelnicy otrzymali nadto wykład dotyczący tego, co poprzedzało powstanie pierwszej teorii reakcji łańcuchowych (oczywiście w ramach subsusubdziedziny kinetyki chemicznej) czyli jakie były jej *przesłanki*. Najogólniej mówiąc, autorzy wyróżniają dwa typy przesłanek: „1/ socjalne, wywołane potrzebami praktyki, która stawia przed nauką nowe zadania na każdym historycznym etapie. Przesłanki te uwarunkowane są specyfiką rozwoju społeczeństwa na poszczególnych etapach jego dziejów w różnych krajach świata. Nie sposób ich rozważać w ramach pracy o rozwoju nauk przyrodniczych (chemii, fizyki, biologii itd.); 2/ przyrodniczo-naukowe, wyznaczone wewnętrzną logiką rozwoju nauki (...)” (s. 16). A więc, mamy wyraźną deklarację preferującą internalistyczny wariant rozważań.

Wśród przesłanek typu *przyrodniczo-naukowego* autorzy książki wy-

różnili dwie grupy: A/ *eksperymentalne* — z wyróżnieniem z kolei następujących okresów: 1/ *empirycznego* (lata 1680-te — druga połowa lat 1810-tych); 2/ *empiryczno-teoretycznego* (lata 1817-1870-te); 3/ *systematycznych badań mieszanin gazowych* (lata 1880-te — początek lat 1910-tych); B/ *teoretyczne* (powstanie kinetycznych podstaw teorii reakcji łańcuchowych) — z dalszymi rozróżnieniami, wszelako bez podawania poszczególnych okresów (por. dalsze uwagi).

W odniesieniu do samego wyróżnienia przesłanek z grupy *eksperymentalnych* z dalszym podziałem na okresy chciałoby się powiedzieć, że owe wyróżnienia mają charakter umowny, co nie znaczy, iż pozbawione są obiektywnej podstawy. Niemniej nie przeceniałbym ani „magicznej” roli dat znamionujących początek i koniec poszczególnych okresów, ani też doniosłości periodyzacji dla zrozumienia poszczególnych faktów w ich ujęciu historycznym.

Zdaniem sowieckich autorów, począwszy od końca XVII w. zaczęto „obserwować niezwykle chemicznie zachowanie się rozmaitych mieszanin gazowych” (s. 17). Chodzi mianowicie o zachowanie się par fosforu w powietrzu (zauważyli to już tacy badacze, jak: R.Boyle, N.Lemery, F.Houksbee, M.van Marum, A.Fourcroy), a konkretnie świecenie, zmieniające się w zależności od ciśnienia, temperatury, obecności tlenu etc. Bardziej spektakularne były chyba obserwacje dotyczące spalania wodoru w tlenie. W 1805 r. A.Humboldt i J.L.Gay-Lussac donieśli, że przy znacznym odstępstwie tych reagentów od stosunku objętościowego 2:1 spalanie nie jest obserwowane. W 1801 r. W.Cruishank stwierdził, że reakcja chloru z wodorem następuje w zwykłych warunkach dopiero po upływie doby. Niewątpliwie wskazane obserwacje przyciągały uwagę uczonych, ale początkowo nie mogło być mowy o wyjaśnianiu przyczyn osobliwych zjawisk — stąd autorzy nazywają okres *empirycznym*. Rok 1817 otwiera — zdaniem autorów — okres *empiryczno-teoretyczny*, wtedy to bowiem H.Davy (1778-1829) opublikował kilka artykułów, w których opisał przebieg reakcji zachodzących w fazie gazowej w zależności od warunków (ciśnienia, temperatury, obecności innych substancji, a nawet konstrukcji naczyń, w których dokonywano doświadczeń). Można dyskutować, czy wskazanie na wpływ owych warunków świadczy o tym, iż we wspomnianych artykułach Davy’ego występuje motyw wyjaśniania.

Skłonny byłbym twierdzić, o ile uzna się, iż wyjaśnianie polega na poszukiwaniu racji do zdania uznanego za pewne (czyli polega na poszukiwaniu odpowiedzi na pytanie typu „dlaczego?”), z której to racji można wyprowadzić zdanie uznane za pewne, wówczas supozycja autorów re-

cenzowanej książki odnośnie do wystąpienia motywu wyjaśniania w artykułach Davy'ego jawi się nie do utrzymania. Natomiast nie budzi wątpliwości teza autorów, że w oparciu o obserwacje dotyczące spalania różnych substancji H.Davy skonstruował słynną tzw. *bezpieczną lampę górniczą*. Inni badacze, jak: E.Turner, W.Henry, Th.Graham czy M.Faraday potwierdzili obserwacje Davy'ego.

W latach 1840-1850-tych uwagę uczonych przyciągało zjawisko świecenia fosforu uwarunkowane jego utlenianiem; w pracach nad tym zjawiskiem wyróżnili się: A.Vogel, Ch.Schönbein, K.Fischer, A.Schrötter i inni. Z kolei J.Draper oraz R.W.Bunsen i H.E.Roscoe zbadali reakcję syntezy chlorowodoru z chloru i wodoru, mającą zresztą charakter fotochemiczny. Do wyników badań Bunsena i Roscoe'a (por. s. 24-25) nawiązał w XX w. Max von Bodenstein. Znajdujemy też w rozdziale pierwszym wzmianki o innych badaczach mieszanin gazowych, jak: F.Hoppe-Seyler, W.Müller, J.Joubert. Ten ostatni wstąpił się, jak wiadomo, książką *Sur la phosphorescence in phosphore* (1874), na którą powołują się z aprobatą tak wybitni twórcy, jak: J.H. van't Hoff w książce *Études de dynamique chimique* (1884), później zaś M.Bodenstein (1899) i N.N.Siemienow (1934).

Okres systematycznych badań mieszanin gazowych — zgodnie z wcześniej podaną systematyką — wyróżnia się wielością kierunków w zakresie badań reakcji łańcuchowych, a także próbami sformułowania pewnych zależności ilościowych. W okresie tym wyróżnili się: F.E.Mallard (1833-1894), H.L.Le Chatelier (1850-1936), a także M.Berthelot (1827-1907) i P.Vieille — wszyscy oni zbadali prędkość fali detonacyjnej wodoru spalanego w powietrzu. Według autorów sowieckich, w „zaproponowanym przez Berthelota wzorze prędkość fali detonacyjnej:

$$Q = 29,354 \sqrt{T/P} M$$

gdzie T — absolutna temperatura spalania mieszaniny gazów, P — gęstość produktów spalania względem tlenu, M — ich masa molekularna” (s. 26-27).

Ponieważ cytowany fragment wydał mi się nieco dyskusyjny, sięgnąłem do znanego dzieła J.R.Partingtona z historii subdziedziny chemii, a mianowicie do *A History of Chemistry*, w którym znalazłem następujące informacje odnośnie do rozważanej kwestii. Otóż wspomniani przez autorów sowieckich chemicy (Berthelot, Mallard, Le Chatelier, Bunsen i Vieille) rzeczywiście zbadali prędkość fali detonacyjnej wywiązywanej w mieszaninach spalanych gazów, przy czym — ściśle rzecz biorąc —

chodziło o prędkość wywiązywanego płomienia mierzoną w m/sec. Berthelot nazwał ów gwałtowny ruch płomienia „falą eksplozywną” (ang.: 'explosion wave'; fr.: *l'onde explosive*), zaś inny badacz tych zjawisk, a mianowicie H.B.Dixon (1852-1930) — „falą detonacyjną” (ang.: 'detonation wave'). Wspomniany Berthelot wykorzystał wzór wyprowadzony przez Clausiusa na prędkość gazowych molekuł: $v = 29,354 \sqrt{T/\rho}$ m/sec., gdzie T — temperatura absolutna, ρ — gęstość gazu względem powietrza. Doszedł do następującego wzoru na prędkość fali eksplozywnej:

$$V = 29,354 \sqrt{Q/C_p \rho} \text{ m/sec}$$

gdzie Q — ciepło reakcji, C_p — pojemność cieplna produktu reakcji pod stałym ciśnieniem w temperaturze T , — gęstość gazu⁷. Łatwo zauważyć, że ostatni wzór różni się od podanego przez autorów sowieckich, przy czym ci ostatni korzystali nie z oryginalnej wersji z książki Berthelota⁸, lecz z opracowania W.A.Michelsona⁹.

W tym samym podrozdziale mowa o fundamentalnych badaniach przeprowadzonych przez J.H. van't Hoffa (1852-1911), a dotyczących zależności między „cieplną eksplozją” a mechanizmem procesu chemicznego¹⁰, (por. s. 27-28). Miłą niespodzianką dla polskich czytelników są stosunkowo obszerne wywody autorów na temat naszych rodaków: I.Rozzkowskiego i M.Centnerszvera, którzy w latach 1890-tych z powodzeniem podejmowali badania reakcji w mieszaninach gazowych (por. s. 28-30), publikując swe prace na łamach periodyków, m.in. „Zeitschrift für physikalische Chemie”. W szczególności Centnerszwer wykazał (1898) niedokładności w przeprowadzeniu eksperymentów przez wspomnianego już Jouberta (1874), co doprowadziło polskiego uczonego do zaproponowania odmiennych wzorów na górną granicę świecenia fosforu w specyficznych warunkach występowania oprócz tlenu także innych substancji. Na marginesie wspomnę, że Centnerszwer pozostawał pod wpływem F.W.Ostwalda, także w zakresie stosowanej terminologii, co znalazło wyraz w posługiwaniu się terminem „katalizator”, tam, gdzie — zdaniem

7 Por. J.R.Partington: *A History of Chemistry*. Vol. IV London 1964, s. 630-632.

8 Por. M.Berthelot: *Sur la Force des Matières Explosives d'après la Thermochemie*, 3 ed., Paris 1883 vol. I, s. 133-167.

9 Por. W.A.Michelson (W): „Uczien. zap. Mosk. un-ta” 1893. Wyp. 10 s. 1-91 (podaje za autorami recenzowanej książki).

10 Por. J.H. van't Hoff: *Études de dynamique chimique*. Amsterdam, 1884; por. też rosyjskie przekłady: tenże: *Oczerki po chemiczeskoj dinamike*. Leningrad, 1926; tenże: *Izbrannyje trudy po chimii*. Moskwa, 1984.

autorów sowieckich — lepiej pasowałby termin „inhibitor” (*ingibitor*) w sensie „katalizator ujemny” (resp. „opóźniacz”). Centnerszvera wysoko cenił badacz światowej rangi, a mianowicie N.N.Siemienow, który potwierdził niektóre wyniki uzyskane przez polskiego chemika. Autorzy sowieccy uważają, że artykuł Centnerszvera wydrukowany na łamach „Zeitschrift für physikalische Chemie” (1898, Bd. 26, s. 1-46) stał się swoistym „szczytem” w badaniach reakcji granicznych w układach gazowych. Szkoda jednak, że nie podali tytułu tego artykułu, tym bardziej, że dokonana w 1899 r. przez M.Bodensteina analiza owego artykułu stała się „podstawą gwałtownego wystąpienia przeciwko badaniom tego rodzaju” (s. 30-31). W toku swych rozważań autorzy podają zarówno racje skłaniające Bodensteina do zajmowania takiego stanowiska, jak i krytykowanych badaczy: Centnerszvera, H.Pélabona, H.Héliera.

Być może czytelnicy uznają, że dość szczegółowy wykład koncepcji z zakresu kinetyki ogólnej nie pozostaje w uchwytnej relacji do problematyki reakcji łańcuchowych. „Jednakże — czytamy w książce — w gruncie rzeczy większość tez klasycznej kinetyki chemicznej i leżących u jej podstawy modeli wyprzedziły najważniejsze koncepcje teorii reakcji łańcuchowych. Takie, na przykład, były koncepcje dotyczące powstawania i natury aktywnych cząstek tworzących łańcuch, idei złożoności (wielostadynności) i systemowości procesów, zrozumienia doniosłości ogólnokinetycznych prawidłowości dla opisu zależności prędkości poszczególnych stadiów reakcji łańcuchowych od stężenia i specyfiki przebiegu tych reakcji, a także od wielu innych czynników” (s. 35).

Nader interesująca okazała się lektura tych fragmentów książki, które poświęcone są *teoretycznym przesłankom* powstania teorii reakcji łańcuchowych. Chodzi mianowicie o kinetyczne podstawy owych teorii. Problematyka to szeroka, toteż niemożliwe jest omówienie wszystkich ustaleń podanych przez autorów. Z pewnością jednak należy podkreślić za autorami doniosłą rolę, jaką odegrał C.L.Berthollet (1748-1822) w formowaniu się pierwszych koncepcji procesów chemicznych: „(...) dopiero w naszych czasach stało się ostatecznie oczywiste, że koncepcje dotyczące prawidłowości przebiegu procesu chemicznego, wypowiedziane przez Bertholleta, są nie mniej doniosłe dla rozwoju chemii, aniżeli jego wnioski o składzie związków chemicznych” (s. 36). W kontekście tej uwagi warto przypomnieć, że Berthollet jest autorem książek poświęconych zarówno przemianom powinowactwa chemicznego, jak i statyce chemicznej¹¹. Bez

11 Por. C.L.Berthollet: *Recherches sur les lois de l'affinite*. Paris, 1801; tenże: *Essai de*

tej ostatniej — zdaniem autorów sowieckich — niemożliwe byłoby powstanie pierwszej. Teza ta była wielokrotnie komentowana w opracowaniach historyków subdziedziny chemii. Niektórzy podkreślają przy tym znaczącą rolę, jaką odegrał A.W. Williamson (1824-1904) w badaniu mechanizmów reakcji z wykorzystaniem koncepcji atomistycznych (lata 1850-te), co doprowadziło go do odróżnienia statyki i dynamiki chemicznej. Słusznie tedy piszą autorzy recenzowanej książki: „Badania Williamsona w poważnym stopniu porzyczyły się do >ukształtowania się< w drugiej połowie XIX w. kinetyki chemicznej jako nauki o prędkościach reakcji stanowiącej przy tym dział chemii fizycznej” (s. 35). Wreszcie czytamy: „Rozwój koncepcji dotyczących mechanizmów złożonych procesów katalitycznych w końcu XIX i na początku XX w. doprowadził do powstania w latach 1910-tych teorii skomplikowanych reakcji katalitycznych — teorii procesów łańcuchowych” (s. 37).

Wśród teoretycznych przesłanek powstania teorii reakcji łańcuchowych autorzy sowieccy wymieniają wiele badań, prowadzonych zresztą w różnych kierunkach, a mianowicie dotyczących: *mechanizmów reakcji* (np. W. Higgins, Pani Fulhame, D. Klement, Ch. Desormes, K. S. Kirchhoff, A. I. Szerer, H. Hennell, J. von Liebig, W. Henry, J. J. Berzelius, A. Laurent, A. Kekulé); *związków pośrednich* (np. A. M. Butlerow, M. D. Lwow); *prawidłowości strukturalno-kinetycznych* (np. N. A. Mienszutkin, L. Schwab, L. Reicher, F. Lengfeld, G. Carrara, W. Evans, I. Remsen, H. Hillyer, M. Wildermann, S. Brusow, W. Omiejanski, A. Michael, K. Wolgast, P. I. Pietrienko-Kritschenko, W. Bogatsky, N. Lubman); *podstawowych tez fenomenologicznej kinetyki chemicznej* (np. L. Wilhelmy, J. Malaguti, D. I. Mendelejew, M. Berthollet, L. Péan de Saint-Gilles, C. Guldberg, P. Waage, H. A. Vernon, W. Esson, J. H. Jellet, G. Lemoine, L. Pfaundler, A. Horstman, J. H. van't Hoff); *praw kinetycznych* (np. J. H. van't Hoff, S. A. Arrhenius, F. W. Ostwald); *reakcji w fazie gazowej* (np. F. W. Ostwald, W. A. Kistiakowski, R. Lüther, N. A. Sziłow, A. N. Bach, G. Engler, N. A. Mienszutkin, M. v. Bodenstein, G. Lemoine).

W badaniach tych uczestniczyło, jak widać, wielu uczonych z różnych krajów. Szkoda, że zabrakło na stronach książki choćby wzmianki o dokonaniach polskiego kinetyka Józefa Jerzego Boguskiego (1853-1923), autora rozprawy *O szybkości, z jaką zachodzą przemiany chemiczne*, którą opublikowano po polsku, niemiecku i rosyjsku w Petersburgu (1876). Rozprawa ta miała pewne znaczenie dla dalszego rozwoju kinetyki che-

micznej jako specjalności w ramach subsubdziedziny chemii fizycznej.

Rozdział pierwszy kończy ogólna konstatacja dotycząca przesłanek powstania teorii reakcji łańcuchowych. Do przesłanek tych autorzy zaliczyli:

„1. Powstanie pojęcia aktywnych cząstek, których liczba gwałtownie wzrasta wraz ze wzrostem temperatury. Cząstki te różnią się reaktywnością od innych molekuł substancji i wyznaczają prędkość całej reakcji.

2. Ustalono wielostadyjność złożonych reakcji: produkty, wytworzone w jednym stadium procesu, wywierają istotny wpływ na przebieg innych stadiów i całokształt przemian.

3. Wykazano tezę, że w badaniu złożonego procesu niezbędne jest poznanie mechanizmów i ustalenie kinetycznych prawidłowości jego elementarnych stadiów.

4. Wyraźnie ujawniła się potrzeba przejścia do badania nieorganicznych reakcji w fazach gazowych w kinetycznej analizie tez teorii molekularno-kinetycznej.

5. Opracowano eksperymentalne metody badania szybszych (na ogół) reakcji w fazach gazowych w porównaniu z dość powolnymi reakcjami organicznymi w fazach ciekłych, badanymi głównie w drugiej połowie XIX w.” (s. 62-63).

W rozdziale drugim (s. 68-91), być może zbyt mało szczegółowym jak na wagę problemów, omówione zostały osiągnięcia kilku uczonych, którzy w latach 1910-1920-tych opracowywali podstawy teorii nierozgałęzionych reakcji łańcuchowych: M.von Bodensteina (1871-1942), H.W.F.Nernsta (1864-1941), J.A.Christiansena (1853-1932), H.Kramersa, H.Bäckströma.

Warto przypomnieć, że według J.Starka (1908) i A.Einsteina (1912) obowiązuje następujące prawo (zwane „prawem Starka-Einsteina”): „jeden pochłonięty kwant światła w pierwotnym akcie reakcji prowadzi do przekształcenia tylko jednej molekuly” (s. 70). Jednak w ciągu zaledwie roku, a mianowicie w 1913 r., Bodenstein opublikował wyniki badań dotyczących 22 różnych typów reakcji fotochemicznych; reakcje te charakteryzowały się różnymi wydajnościami kwantowymi: od bardzo niskich ($2 \cdot 10^{-3}$), do nader wysokich (10^6). Powstał problem: jaki jest mechanizm procesów o tak wysokiej wydajności kwantowej? W następnych latach do badań tych włączali się inni uczeni, którzy proponowali różne mechanizmy reakcji fotochemicznych, „anomalnych” z punktu widzenia obowiązujących wówczas założeń teoretycznych.

O książce autorów sowieckich można by pisać długo, zbyt długo jak

na możliwości tej recenzji. Dominuje w niej fachowość przede wszystkim chemiczna. Książka napisana jest bowiem z pozycji współczesnego podręcznika z zakresu jednego z działów kinetyki chemicznej. Taki punkt widzenia w ramach historii dziedziny nauki bywa, na ogół, krytykowany nie tylko przez tych, którzy nie mają ukończonych studiów chemicznych, a zajmują się historią dziedziny nauki w wariacie ekstenalistycznym. Na ubolewania eksternalistów, którzy niewiele zrozumieją z książek napisanych według takiej formuły, jak recenzowana książka, trzeba po prostu odpowiedzieć, że w przyszłości powstaną jeszcze trudniejsze publikacje dla niespecjalistów — może nie od razu w Polsce, ale z pewnością poza jej granicami.

Stefan Zamecki
(Warszawa)

W kręgu wielkich humanistów. Kultura antyczna w Uniwersytecie Warszawskim po I wojnie światowej red. I. Biezuńska-Małowist, PWN, Warszawa 1991, ss. 210, 33 fot.

Nie każdy badacz lubi wracać myślą do początków swojej kariery naukowej czy zastanawiać się nad tradycjami własnego ośrodka naukowego. Przy samokrytycyzmie, aprobachie określonych wartości i dzieleniu się ze społeczeństwem swoimi osiągnięciami, może iść za Tadeuszem Kotarbińskim; w każdym razie taka m.in. droga postępowania została w nauce polskiej wytyczona. Może wymagać od siebie czegoś innego lub jeszcze więcej, przyjmując wiążące opcje światopoglądowe i wynikające stąd konsekwencje, podejmując i realizując poczynania bez nakazów formalnych.

Uprawianie nauk humanistycznych wymaga osiągnięcia pewnego poziomu erudycji i stałego jej pogłębiania. Powinno ono następować wielokierunkowo. Cel ten łatwiej skutecznie osiągnąć obracając się w środowisku twórczym, naukowym i artystycznym, uprawiającym i interesującym się jedną wybraną dziedziną, jeszcze lepiej jeśli równocześnie