

Kabzińska, Krystyna

Prace Antoine Lavoisiera z dziedziny chemii roślinnej i zwierzęcej

Analecta 4/1(7), 105-119

1995

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.



PRACE ANTOINE LAVOISIERA Z DZIEDZINY CHEMII ROŚLINNEJ I ZWIERZĘCEJ

Dociekliwość Lavoisiera w zakresie chemii roślinnej i zwierzęcej oraz jego osiągnięcia w tej dziedzinie schodzą jakby na plan dalszy i rzadko są wyraźnie punktowane przy ogólnej ocenie jego dorobku. Powstał bowiem pewien umotywowany stereotyp, polegający na kojarzeniu nazwiska Lavoisiera z takimi ważkimi innowacjami jak: zastosowanie pomiaru masy substancji biorących udział w eksperymencie chemicznym, udokumentowanie prawa zachowania materii i sformułowanie tlenowej teorii spalania. Przyjęło się omawiać te osiągnięcia jako podstawy chemii nowożytnej, rozumianej wówczas jako chemia mineralna czyli nieorganiczna.

Czas, w którym działał i tworzył swe teorie, lub lepiej – kontruował swe wnioski Lavoisier ciągle jeszcze był okresem, w którym niesprecyzowane także w sensie pojęciowym „substancje chemiczne” rozdzielano na trzy odrębne królestwa: świata mineralnego, roślinnego i zwierzęcego. I zasługą Lavoisiera jest właśnie przeniesienie zainteresowań na te dwa światy – roślinny i zwierzęcy, w dodatku w oparciu o te same zasady, które wywiódł dla chemii mineralnej, tj. wymóg pomiaru masy, zasadę zachowania materii i tlenową teorię spalania. Odniósł on bowiem swe obserwacje głównie do procesów spalania materii roślinnej i zwierzęcej, ale nie tylko.

Przegląd prac Lavoisiera dokonanych z udziałem materii roślinnej i zwierzęcej jest szalenie interesujący, gdyż jednocześnie stwarza możliwość ustalenia pewnego progu, od którego zaczął kroczyć dalszy rozwój chemii objętej później wspólnym mianem *organicznej*, a także z powodu licznych pytań tam postawionych, a pozostających wówczas bez odpowiedzi. Jednakże te pytania już ustawały prawidłowo problem budowy cząsteczek związków organicznych, do którego rozwiązania przybliżano się przez następne co najmniej 150 lat.

Można wprawdzie powiedzieć, że główną przyczyną, dla której Lavoisier zajął się badaniem materii roślinnej i zwierzęcej było to, że materie te dawały się spalać i przez to znakomicie ugruntowały jego teorię. Jednakże, jeżeli nawet tak było, to wnioski wywiedzione z tych eksperymentów, których przedmiotem była materia

roślinna i zwierzęca, sięgnęły daleko poza problem łączenia się tych substancji z tlenem.

Biorąc również pod uwagę opinię Henry Le Chateliera, który zaliczył Lavoisiera do ludzi „sądzących, że nic co ludzkie nie jest im obce” Lavoisier i tak podjąłby temat materii roślinnej i zwierzęcej, gdyż otaczający świat przyrody prowokował go do zadania pytań i poszukiwania odpowiedzi.

Już wczesne (1777 r.) prace Lavoisiera pozwoliły mu na udowodnienie, że proces oddychania polega na spalaniu czyli łączeniu z tlenem. Zagadnienie to poruszał już Arystoteles i przez wieki zadawano się stwierdzeniem, że oddychanie oziębia i przewietrza krew. Klarowniejsze poglądy dotyczące obiegu czyli roli powietrza w przyrodzie zaczęły się pojawiać w XVII w., kiedy to m.in. Robert Boyle zauważył analogię między oddychaniem a spalaniem na podstawie obserwacji, że ani życie ani płomień nie mogą trwać w zamkniętej objętości powietrza. Wyznawcy teorii flogistonu tę samą informację interpretowali swoiście uważając, że płomień przestaje świecić, a kanarek oddychać, ponieważ powietrze staje się przesycone flogistonem. Następnie uważali oni, że takie powietrze jest oczyszczone przez rośliny absorbujące flogiston, co uzupełniało cykl flogistonowy w przyrodzie. Tlenowa teoria spalania, na podstawie której Lavoisier udowodnił udział powietrza w reakcjach chemicznych, doprowadził go do oryginalnej teorii związków chemicznych, w których już nie było miejsca na flogiston, a tym samym wyjaśnił proces oddychania jako równoznaczny ze spalaniem.

Lavoisier na posiedzeniu Akademii w dn. 4.12.1777 r. przedstawiając teorię spalania dowodził, że podczas oddychania zwierząt powietrze ulega zmianie przypominając spalanie t.zn., że jest częściowo przekształcane w „powietrze zestalone” czyli „kwas duszący” (CO_2). Ponieważ zmiana ta nie może zachodzić bez wyzwolenia „materii ognia”, to Lavoisier założył, „że ta materia ognia wydzielą się w płucach w przerwie pomiędzy wdechem a wydechem, a także jest to właśnie ta materia ognia, która przez krew przenika całą budowę zwierzęcia utrzymując stałą temperaturę ciała ok. $37,5^\circ\text{R}$. Na poparcie swych twierdzeń Lavoisier prztoczył obserwację, że w przyrodzie nie ma zwierząt ciepłych, które by nie oddychały i że ciepłota ta jest tym większa im większa jest częstotliwość oddychania”¹.

Wyjaśnienie roli tlenu w procesie oddychania było istotne z punktu widzenia fizjologii, nie dotyczyło jednak przemian chemicznych materii zwierzęcej, któremu to problemowi, tak jak i przemianom materii roślinnej, Lavoisier poświęcił wiele wystąpień i artykułów publikowanych głównie w periodykach Akademii.

Podsumowania i wnioski z licznych eksperymentów Lavoisier zawarł w swym epokowym dziele: *Traité Élémentaire de Chimie* wydanym w 1789 r. Materii roślinnej i zwierzęcej dotyczą przede wszystkim rozdziały od XI do XV, zamieszczone w części I-szej i zatytułowane kolejno:

„Rozważania nad tlenkami i kwasami kilku zasad i nad składem materii roślinnej i zwierzęcej”,

- „O rozkładzie materii roślinnej i zwierzęcej pod wpływem ogrzewania”,
- „O rozkładzie tlenków roślinnych podczas fermentacji winnej”,
- „O fermentacji gnilnej”,
- „O fermentacji octowej”.

Przedstawione tam treści pozwalają na zestawienie w następujące punkty nowatorskich osiągnięć Lavoisiera:

- 1) uznanie Lavoisiera za „ojca” analizy elementarnej,
- 2) uznanie Lavoisiera za prekursora formuły stałości składu, której wprowadzie jasno nie sprecyzował (uczynił to Proust w 1801 r.), lecz na podstawie dowodów eksperymentalnych doszedł do pojęcia proporcji, czyli wzajemnego stosunku pierwiastków wchodzących w skład określonych substancji roślinnych i zwierzęcych.
- 3) uznanie Lavoisiera za pioniera pojęcia równania chemicznego, które wywiódł z obserwacji procesu fermentacji alkoholowej, a używając jego słów – fermentacji winnej. Z tym procesem łączy się też wprowadzenie przez Lavoisiera do chemii słowa alkohol.
- 4) uznanie Lavoisiera za pioniera koncepcji budowy związków chemicznych, zaliczanych później do związków organicznych, poprzez poszukiwanie wyjaśnień odnoszących się do sposobu wzajemnego powiązania elementów składowych tych związków, za jakie uznał: C, H, O, N, P, i S.

Wnioski z licznych eksperymentów spalania, omówione we wcześniejszych partiach *Traité* stanowiły dla Lavoisiera podstawę rozważań nad przemianami zachodzącymi w materii roślinnej i zwierzęcej, a ich suma stanowiąca logiczną koncepcję chemiczną, uprawnia do stwierdzeń o całkowitym nowatorstwie spojrzenia.

Analiza elementarna – Rozpoznanie składu pierwiastkowego

Wystarczający zbiór danych pozwala na określenie Lavoisiera jako „ojca” analizy elementarnej, gdyż jako pierwszy oznaczył pierwiastkowy skład materii roślinnej i zwierzęcej przez spalanie jej w tlenie, a więc wykorzystując te reakcje, które do dziś stanowią podstawę analizy. Stosując własnej konstrukcji aparaty i oryginalny sposób postępowania (opisany głównie w III cz. *Traité*) dowiódł, że w skład materii roślinnej i zwierzęcej wchodzi węgiel i wodór tj. zgodnie z jego definicją pierwiastki, czyli ciała nie dające się już rozłożyć. Lavoisier nie stosował jednak jednoznacznego wyrazu odpowiadającego pojęciu pierwiastka. To samo znaczenie mają słowa: *les substances, les corps simples, les principes, les elements*, lub nawet *les molecules*.

W wyniku spalania w tlenie materii roślinnej lub zwierzęcej Lavoisier otrzymywał wodę i dwutlenek węgla, zwany przez niego *acid carbonique* czyli kwas węglowy. Ilościowy pomiar obu produktów spalania umożliwił mu ustalenie wzajemnych proporcji węgla i wodoru w badanych substancjach odpowiadających proporcjom otrzymanego CO_2 i H_2O .

Wnikliwie analizując oleje roślinne, np. oliwę, uzyskał wyniki pozwalające na ustalenie ich składu jakościowego i ilościowego. W artykule opublikowanym w 1784 r. w „Recueil de l'Academie”, a cytowanym w *Traité* i zatytułowanym: *Prace o połączeniu „ducha wina” i oleju z tlenem* pisał: „dałem tym samym dowód, że olej składa się z wodoru i węgla. Oleje spalane w gazowym tlenie przechodzą w wodę i kwas węglowy, a z obliczeń eksperymentu wynika, że składają się z 21 części wodoru i 79 części węgla”².

Tu jednak należy wprowadzić wyjaśnienie słowa „olej” (franc. *l'huile*), oraz określenia przez Lavoisiera tego oleju słowem „*fixe*” (pol. stały), co nie odnosiło się do jego konsystencji. Olej o konsystencji stałej Lavoisier określał słowem „*stable*” (np. воск). Należy przyjąć, że pojęcie „olej” (*l'huile*) zostało przejęte przez Lavoisiera z poprzednich epok, kiedy to tym mianem określano jeden z produktów rozkładu materii roślinnej. Np. Paracelsus (1493–1541) pisał: „Rozdzielenie tych rzeczy, które wyrastają z ziemi i są palne, takich jak owoce, zioła, kwiaty, liście, trawy, korzenie drzewa itd. może być wykonane w różny sposób. Przez destylację naprzód wydziela się flegma, potem rtęć, potem olej, po czwarte siarka, a pozostaje ich sól”³.

Tak więc pojęcie „olej” (*l'huile*) Lavoisier odnosił do destylatu uzyskanego bądź z roślin, bądź z materii zwierzęcej. Badając oliwę (z oliwek) ustalił dla niej skład węglowodorowy, co nie odpowiada prawdzie, gdyż składniki oliwy zawierają również tlen. Na usprawiedliwienie można przyjąć, że tlen w sensie wagowym stanowi małą część cząsteczki tłuszczu (estru), ok. 10, podczas gdy zawartość węgla sięga do ok. 78, a wodoru 12. Wynika stąd, że Lavoisierowska analiza (79 cz. C i 21 cz. H) pominęła tlen w wyniku zawyżenia zawartości wodoru.

Ta pomyłka miała jednak dość znaczne konsekwencje, gdyż w późniejszych pracach słowo olej (*l'huile*) utożsamiane jest ze składem węglowodorowym.

Ten błędny wynik można tłumaczyć jedynie niedokładnością pomiaru, głównie zawartości H₂O, gdyż w innych przypadkach Lavoisier określał również zawartość tlenu w składzie materii badanej, ustalając ją poprzez różnicę ciężaru materii analizowanej i sumy wyników dla węgla i wodoru.

Już w tym samym doniesieniu o spalaniu oliwy pisał: „być może pewne oleiste substancje stałe, jak воск, zawierają trochę tlenu, czemu zawdzięczają swój stan stały”⁴. Zapowiadał także zajęcie się w przyszłości tym problemem, któremu przypisywał duże znaczenie teoretyczne.

Jest rzeczą godną podkreślenia, że Lavoisier był bliski prawidłowego ustalenia proporcji C, H i O w cukrze, którego skład w częściach wagowych obliczył następująco: C – 28, H – 8, O – 64. Części te sumowały się do 100, a ich wzajemny stosunek odpowiadał w przybliżeniu ogólnemu wzorowi C_nH_{2m}O_m przyjętemu później dla całej klasy sacharydów.

Dla alkoholu (etanolu) te proporcje opisał jako połączenie 1 porcji wodoru z 1 porcją wody i węgla, co odpowiadałoby stosunkowi C:H:O = 1:3:1, czyli wzorowi C₂H₆O₂ (wobec prawidłowego – C₂H₆O). Oczywiście Lavoisier nie posługiwał się

ani dzisiejszą symboliką pierwiastków (wprowadzoną przez Berzeliusa w 1814 r.) ani wzorami chemicznymi.

W rozdziale dotyczącym fermentacji gnilnej Lavoisier omawia przechodzenie azotu w amoniak czyli „alcali volatil”. Jego zdaniem azot zawarty jest w każdej materii zwierzęcej i w licznych materiałach roślinnych np. w rodzinie roślin krzyżowych (*Crucifere*). Jednakże nie jest w tym podziale konsekwentny, gdyż często łączy zawartość azotu tylko ze światem zwierzęcym. Na marginesie warto dodać, że Lavoisier uznał za prawdziwe wcześniejsze ustalenie Bertholleta (z 1785 r.) wskazujące, że amoniak stanowi połączenie azotu z wodorem.

Badanie produktów fermentacji gnilnej pozwoliło także Lavoisierowi na potwierdzenie zawartości fosforu i siarki w materii roślinnej i zwierzęcej, gdyż zostały one rozpoznane po charakterystycznym zapachu, jaki odznaczają się powstające w wyniku rozpadu siarkowodoru i fosforowodoru.

Rozpatrując te wyniki nie mamy wątpliwości, że bez analiz wykonanych przez Lavoisiera i bez jego podstawowych ustaleń dotyczących pojęcia pierwiastka i zasady zachowania masy, dalszy rozwój chemii roślinnej i zwierzęcej byłby niemożliwy, lub bardzo przesunięty w czasie.

Pierwsze równanie chemiczne

Pierwszy zapis równania chemicznego, tj. jakościowego i ilościowego opisu przemiany chemicznej pochodzi od Lavoisiera, który w ten właśnie sposób opisał proces fermentacji winnej (alkoholowej) udowodniając, że produktami tej przemiany są dwie substancje o różnych właściwościach: kwas węglowy (czyli CO_2) i alkohol (dzisiaj zwany etanolem).

Lavoisier nie był pierwszym badaczem tego procesu, znanego wszystkim kulturom starożytnym. Słowo *fermentacja* pochodzi od *fervere* (łac. gotować), toteż w dawnych czasach fermentacja oznaczała proces, któremu towarzyszyło wydzielanie się gazu bez widocznej przyczyny. Niektórzy uczeni średniowieczni brali to określenie tak dosłownie, że utlenianie za pomocą kwasu azotowego, lub też działanie kwasu na węglany uważali za fermentację. Takie poglądy wypowiedział m.in. van Helmont (1577–1644) odkrywca CO_2 . Wkrótce potem Sylonius de Boë uznał to twierdzenie za niewłaściwe wskazując na zasadniczą różnicę między fermentacją a wydzielaniem kwasu węglowego z węglanów, a mianowicie, że wydzielanie to ustaje z chwilą, gdy przestaje się dodawać kwasu, czyli że kwas jest czynnikiem wywołującym wydzielanie się dwutlenku węgla. Inaczej jest natomiast przy fermentacji soku winogronowego, który bez dodawania niczego, pozostawiony na powietrzu – zaczyna mętnieć, a następnie wydziela pęcherzyki gazu, przy czym spontaniczność tego procesu przypomina rzeczywistość stan gotującej się wody. Liczne badania wkrótce doprowadziły do rozróżnienia fermentacji winnej, gnilnej, mlekowej i octowej. Po stwierdzeniu budowy komórkowej drożdży przez Leeuwenhoeka ok. 1683 r. zaczęto żywiej zajmować się fermentacją, lecz dopiero prace Lavoisiera udowodniające, że fermentacja winna jest

niczym innym jak przemianą cukru w alkohol i dwutlenek węgla, rozpoczęły nową erę w tej dziedzinie. Późniejsze prace, trwające ponad wiek, angażujące znakomite umysły, jak chociażby Gay-Lussaca i Berzeliusa, prowadziły w kierunku wyjaśnienia roli drożdży i natury tzw. fermentów, stając się przedmiotem licznych sporów wśród luminarzy nauki, m. in. głośnego zatargu pomiędzy Liebigiem i Pasteurem.

Badając proces fermentacji winnej w soku winogron i jabłkowym oraz w roztworze cukru Lavoisier udowodnił, że we wszystkich tych przypadkach pęcherzyki wydzielającego się gazu stanowiły kwas węglowy (CO_2), oddestylowany płyn palny zwany *l'esprit de vin* (duch winny) miał te same właściwości, a pozostający po zakończeniu fermentacji „płyn winny” nie zawierał cukru.

Zgodnie jednak z zasadami nomenklatury wówczas stosowanej ten płyn palny powinien nosić odpowiednie nazwy: *l'esprit de vin*, *l'esprit de cidre* (duch jabłeczny), *l'esprit de sucre fermenté* (duch cukru fermentowanego) itd. Byłyby to jednak różne nazwy tej samej substancji, co właśnie Lavoisier próbował wyeliminować z obyczaju chemicznego, ogłaszając nowe zasady nazewnictwa. Toteż Lavoisier przyjął i domagał się przyjęcie jednej nazwy ogólnej dla powstającego w wyniku fermentacji płynu palnego, wybrawszy dla nie słowo alkohol, wywiedzione z języka arabskiego.

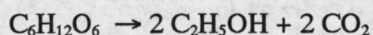
W wypowiedziach Lavoisiera dotyczących procesu fermentacji alkoholowej widoczne jest zmaganie się poglądów alchemicznych, tkwiących głęboko w jego myśleniu, z nową wizją chemii, którą właśnie budował. Proces fermentacji alkoholowej został przez niego zaliczony do najbardziej niezwykłych procesów chemicznych, gdyż w jego przebiegu ciało słodkie, stanowiące tlenek roślinny, przetwarzało się w lotny kwas węglowy i duch winny, przy czym najbardziej uderzające było to, że obie substancje odznaczały się przeciwstawnymi właściwościami – jedna z nich była bowiem palna, a druga niepalna.

Dociekliwość Lavoisiera sięgała jednak dalej. Zadał on sobie bowiem dwa zasadnicze pytania: 1) skąd pochodzi ten gazowy kwas węglowy i 2) skąd pochodzi tworzący się duch palny? I na oba te pytania udzielił odpowiedzi formułując przy tym zasadę, która chociaż w przeczuciach badaczy tkwiła od starożytności, obecnie znalazła potwierdzenie w liczbowych wynikach doświadczenia. Lavoisier napisał: „Aby odpowiedzieć na te dwa pytania trzeba przeprowadzić analizę natury ciała podatnego na fermentację i produktów fermentacji. Nic bowiem nie tworzy się ani w procesach sztucznych, ani w przyrodzie i możemy przyjąć zasadę, że we wszystkich tych procesach znajduje się jednakowa ilość materii przed i po procesie, to jest, że ilość i jakość pierwiastków (*principes*) pozostaje ta sama i że zachodzą tylko zmiany i modyfikacje. Na tej zasadzie oparta jest cała sztuka eksperymentowania w chemii, we wszystkim trzeba założyć równość i zrównanie (*egalité ou équation*) pierwiastków ciała, które się bada i które się z niego wydobywa przez rozkład, a więc ponieważ moszcz winogronowy daje kwas węglowy i alkohol, mogę powiedzieć, że:

moszcz winogronowy = kwas węglowy + alkohol⁵

Po wykonaniu szeregu eksperymentów spełniających wszystkie nakreślone w cytowanej wypowiedzi ustalenia Lavoisier napisał: „Po zanalizowaniu cukru i w ogólności substancji roślinnych podatnych na fermentację, mogą traktować substancję, która zniknęła w fermentacji i wyniki otrzymane po fermentacji jako równanie algebraiczne”⁶.

Proces dochodzenia do tej konkluzji i dowody jej słuszności obrazują liczne tabele zamieszczone w *Traité*. Wykazują one sumowanie się masy reagentów po obu stronach równania i potwierdzają stałość składu pierwiastkowego surowca i produktów reakcji. Drobiazgowość z jaką zostały ułożone jest dzisiaj trochę śmieszna, ale przecież brakowało wówczas, zdobytej przez pokolenia natępców, wiedzy, by umotywowane wnioski przedstawić poprostu równaniem:



choć wszystkie ku temu dane zostały precyzyjnie dostarczone. Co więcej Lavoisier założył jakby odwracalność tej reakcji pisząc, że gdyby możliwe było odwrotne zrekonstruowanie procesu fermentacji i ponowne połączenie produktów, to kwas węglowy i alkohol utworzyłyby cukier⁷.

Tabela 1. Pierwiastki (*principes*) składniki materii fermentacyjnej¹¹

funt	uncja	gros	grain		funt	uncja	gros	grain
40	3	6	44	woda złożona z:				
				wodoru	61	1	2	71,40
				tlenu	346	2	3	44,60
100	–	–	–	cukier złożony z:				
				wodoru	8	–	–	–
				tlenu	64	–	–	–
				węgla	28	–	–	–
2	12	1	28	drożdże suszone				
				złożone z:				
				węgla	–	12	4	59,00
				azotu	–	–	5	2,94
				wodoru	–	4	5	9,30
				tlenu	1	10	2	28,76
				razem	510	–	–	–

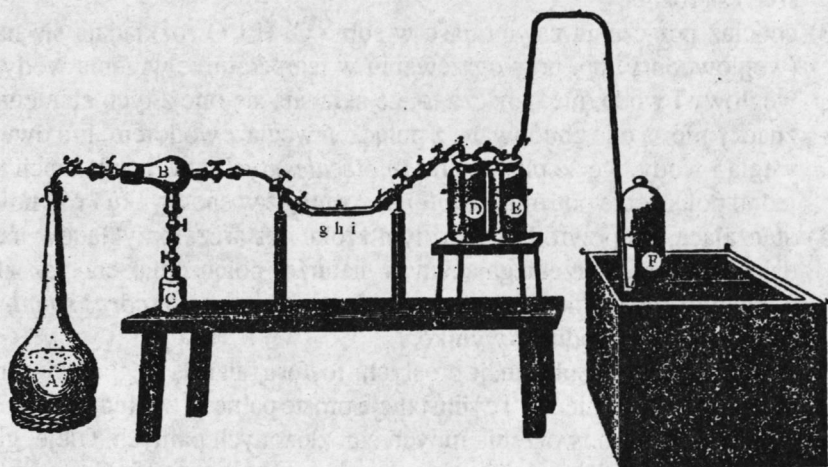
Przed wszystkim Lavoisier wybrał do badań cukier i w opisie doświadczenia umotywowował ten wybór znajomością wcześniej przez siebie ustalonego składu jakościowego i ilościowego tej materii roślinnej. Zadał też o to, by obserwacja procesu fermentacji trwała aż do jej zakończenia. Jego badania objęły także powstawanie kwasu octowego, który towarzyszył procesowi fermentacji. Przedstawione tabele obrazują rozkład pierwiastków w materii fermentacyjnej (łącznie z azotem zawartym w drożdżach) oraz tychże pierwiastków w produktach reakcji.

Tabela 2. Wyniki uzyskane po fermentacji¹²

funt	uncja	gros	grain		funt	uncja	gros	grain
35	5	4	19	kwas węglowy				
				złożony z:				
				tlenu	25	7	1	34
				węgla	9	14	2	57
408	15	5	14	woda złożona z:				
				tlenu	347	10	–	59
				wodoru	61	5	4	27
57	11	1	58	alkohol osuszony				
				złożony z:				
				tlenu połączonego				
				z wodorem	31	6	1	64
				wodoru				
				połączonego z	5	8	5	3
				tlenem				
				wodoru	4	–	5	–
				połączonego z	16	11	5	63
2	8	–	–	węgłem				
				węgla				
				kwas octowy	–	2	4	–
				osuszony złożony	1	11	4	–
				z:	–	10	–	–
4	1	4	3	wodoru				
				tlenu				
				węgla	–	5	1	67
				pozostały cukier	2	9	7	27
				złożony z:	1	2	2	53
1	6	–	50	wodoru				
				tlenu				
				węgla	–	2	2	41
				drożdże wysuszone	–	13	1	14
				złożone z:	–	6	2	30
				wodoru	–	–	2	37
				tlenu				
				węgla				
				azotu				
510	–	–	–		510	–	–	–

Dla przeprowadzenia tych doświadczeń Lavoisier skonstruował aparat opisany szczegółowo w III cz. *Traité*. Przy jego pomocy analizował także proces fermentacji gnilnej (il.) Aparat składał się z retorty A, o pojemności 12 kwart, połączonej z odbieralnikiem B, u wylotu którego znajdował się jeszcze dodatkowy odbieralnik

C. Odbieralnik B z dwoma butlami D i E łączyła rurka szklana ghi. Końcowy fragment stanowiła butla F.



W retorcie A umieszczana była materia fermentacyjna np. cukier, drożdże i odpowiednia ilość wody, a masa tych substancji była dokładnie oznaczona. Odbieralniki B i C stanowiły zabezpieczenie w przypadku zbyt gwałtownego przebiegu fermentacji. Butle D i E zawierały rozpuszczone w wodzie alkalia pochłaniające kwas węglowy. Umieszczona u wylotu butla F stanowiła butlę kontrolną, dzięki której można było potwierdzić, że wydzielający się CO_2 został całkowicie pochłonięty w D i E. Odbieralnik B z butlą D łączyła ponadto rurka szklana ghi, zawierająca sole takie jak azotan lub chlorek wapnia albo octan potasu, osuszające przechodzący CO_2 tak, by w obliczeniach brana była pod uwagę tylko masa CO_2 bez śladów wilgoci. Konstrukcja aparatury zapewniała jej całkowitą szczelność.

Lavoisierowska koncepcja budowy związków organicznych

Lavoisier starał się nie tylko analizować pierwiastkowy skład substancji tworzących materię roślinną i zwierzęcą oraz skład produktów ich przemiany w procesach fermentacji winnej, gnilnej, octowej oraz pod wpływem ogrzewania, lecz także w oparciu o tę wiedzę próbował budować logiczny pojęciowy model odnoszący się do wzajemnego łączenia się pierwiastków składowych w indywidualum, które określał jako *combinaison* (połączenie).

Najważniejsze, dające się zrekapitulować wnioski, którym nie brak logiki, sprowadzają się do następujących stwierdzeń wielokrotnie przez niego powtarzanych:

- 1) w skład materii roślinnej i zwierzęcej wchodzi takie pierwiastki jak: C, H, O, N, P i S.
- 2) wzajemne proporcje tych pierwiastków w różnych połączeniach (*combinations*) są różne.
- 3) chociaż połączenia zawierające w sobie C, H i O rozkładają się na oleje (węglowodory) np. przy ogrzewaniu w temperaturze wrzenia wody, kwas węglowy i wodę, nie oznacza to, że składają się one z tych elementów, to znaczy nie są one zbudowane z połączeń węgla z wodorem, lub dwutlenku węgla i wody, ale że pierwiastki (*molécules*) tych trzech substancji tworzą jedno połączenie potrójne (*triple*) pozostające w spoczynku i równowadze.
- 4) otaczająca nas przyroda na każdym kroku dostarcza przykładów na to, że dzięki procesom przebiegającym w naturze, połączenia, chociaż złożone z małej liczby elementów (*elements*) lub ciał prostych (*corps simple*), dają olbrzymią różnorodność wyników.
- 5) spalanie czterech substancji prostych: fosforu, siarki, węgla i wodoru prowadzi do ich utlenienia. Te substancje proste palne są zdolne do łączenia się między sobą i do tworzenia innych ciał złożonych palnych. Oleje, głównie oleje roślinne, należą do klasy złożonej w całości z wodoru i węgla.
- 6) w naturze występują kwasy i tlenki o zasadach podwójnych, potrójnych i poczwórnych. W królestwie roślin trudno znaleźć kwas prosty, który sam jest zasadą zakwaszającą. Wszystkie kwasy tego królestwa mają za zasadę wodór i węgiel, czasem wodór, węgiel i fosfor, wszystkie połączone są z mniejszą lub większą porcją tlenu. Kwasy i tlenki królestwa zwierząt są jeszcze bardziej złożone, gdyż w ich połączenia wchodzi cztery zasady zakwaszające: wodór, węgiel, fosfor i azot. Trwałość połączeń przynależnych do obu tych królestw jest w przybliżeniu jednakowa.
- 7) Do tlenków roślinnych opartych na dwóch zasadach należą: cukier, różne gumy określane wspólną nazwą śluzów i krochmal. Te trzy substancje mają za „rodnik” połączenie wodoru z węglem, zaś zawarty w nich tlen powoduje, że występują w stanie tlenku. Różnią się między sobą proporcjami pierwiastków poszczególnych zasad. Po przyjęciu dalszej porcji tlenu tlenki te mogłyby przechodzić w kwasy. Tak więc, stopień utlenienia i proporcje wodoru i węgla różnią kwasy roślinne od siebie.
- 8) tlenki królestwa zwierząt są mniej znane niż królestwa roślin, a ich liczba nieokreślona. Czerwona część krwi, limfa, prawie wszystkie wydzieliny są tlenkami.

Wszystkie te stwierdzenia zawierają w sobie elementy prawdy, jak chociażby uwaga o zróżnicowanej proporcji pierwiastków C i H przy jednoczesnym utrzymaniu stałej proporcji tlenu, znajdująca później potwierdzenie w szeregach homologicznych związków organicznych. Na uwagę zasługuje włączenie przez Lavoisiera cukru, śluzów i krochmalu do wspólnej grupy tlenków roślinnych, czyli

późniejszej klasy sacharydów i oddzielenie tej klasy od kwasów roślinnych, z których 13 znanych było Lavoisierowi:

szczawiowy, winowy, gronowy, cytrynowy, jabłkowy, śluzowy, galusowy (? – *gallique*), benzoesowy, kamforowy, bursztynowy. Wśród nich Lavoisier wymienia także kwas octowy (*l'acide acetoux*) obok *acide acetique*, a także trudno przetłumaczalny *acide pyro-ligneux*.

W osobną grupę ujęte zostały kwasy zwierzęce jak: mlekowy, mrówkowy, łojowy, lecz także: *acide bombique* (kojarzony z jedwabnikiem – fr. *bombyx*), *acide saccho-lactique* i wreszcie kwas pruski, zaliczony tu na podstawie zasad zakwaszających tj. węgla, wodoru i azotu.

W swej liście obejmującej 48 kwasów, uszeregowanych na podstawie zasady ukwaszającej, kwasy, które dziś nazywamy organicznymi, Lavoisier podzielił na 3 grupy: 1) o podwójnej zasadzie zakwaszającej (C i H) i różnej proporcji tlenu, 2) o naturze niedostatecznie poznanej, lecz także o dwóch zasadach (C i H) i 3) otrzymane po utlenieniu materii zwierzęcej (jedwabnikowy, mrówkowy, łojowy) prawdopodobnie o czterech zasadach tj. C, H, P i N⁸.

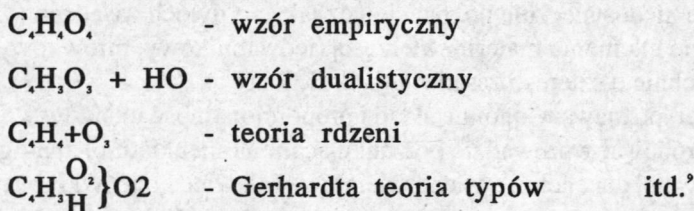
Lavoisier, poznawszy ogólnie skład i proporcjonalność układów w tych połączeniach, próbował wprowadzić porządkującą je nomenklaturę, analogicznie do zaproponowanej dla chemii świata minerałów. Tak więc końcówki *-eux* lub *-ique* miałyby odróżniać stan udziałów proporcjonalnych składników zasady zakwaszającej, a słowo tlenek lub kwas orientowałoby w proporcjach, np. *oxyde hydro-carboneux*, *oxyde hydro-carbonique*, *oxyde carbone-hydreux* i *oxyde carbone-hydrique* i analogicznie dla serii kwasów.

Lavoisier jednak wycofał się z tej propozycji sam określając ją jako szczególnie zawiłą dla królestwa zwierząt, gdzie miała występować większa liczba zasad zakwaszających. Zalecał więc odczekanie do czasu głębszego zbadania tych połączeń i stosowanie nadal nazw zwyczajowych.

W ogóle Lavoisiera cechowała dość daleko idąca ostrożność w formułowaniu wniosków uogólniających, gdy tylko zdawał sobie sprawę z niedostatku wiedzy. Na przykład badając proces fermentacji octowej podjął próbę uogólnienia powstawania kwasów roślinnych zakończoną wnioskiem, że na obecnym etapie nie może jeszcze podać ogólnej teorii kwaśnienia i budowy wszystkich kwasów i tlenków roślinnych, ponieważ nieznanne są proporcje pierwiastków (*principes*), z których są utworzone.

Tym niemniej sam proces kwaśnienia wina, czyli przechodzenia w ocet, proces znany zresztą tak dawno jak dawno uzyskiwano wino z soków owocowych, rozpoznał prawidłowo jako proces utleniania alkoholu. Uznawszy kontakt z powietrzem za niezbędny potwierdził zmniejszanie się objętości tlenu w procesie przechodzenia wina w ocet. Omawiając doświadczenie Chaptala (1756–1832) polegające na stwierdzeniu, że kwas octowy tworzy się w wodnym roztworze CO₂ zebranego z procesu otrzymywania piwa w kontakcie z powietrzem, Lavoisier stwierdził, że wynik ten musiał być związany zanieczyszczeniem tego tlenu

alkoholem, a więc w ten sposób występowały tam wszystkie składniki dla uzyskania kwasu octowego. Alkohol bowiem dostarczał, jego zdaniem, wodoru i porcji węgla, kwas węglowy (CO_2) dostarczał węgla i tlenu, a powietrze dostarczało brakującego tlenu, niezbędnego dla uzyskania właściwych proporcji składników. Obecność wodoru Lavoisier uznał za niezbędną dla wytworzenia jakiegokolwiek kwasu roślinnego, a stawiając zagadnienie odwrotnie, odjęcie wodoru za konieczne dla przemiany kwasów roślinnych w kwas węglowy. I chociaż koncepcje te były zaledwie małymi i nieudolnymi kroczkami w stronę rozpoznania budowy i przemian związków organicznych, to ich znaczenie warte jest podkreślenia, szczególnie jeżeli się weźmie pod uwagę, że jeszcze blisko 100 lat później posługiwani się 18 różnymi wzorami dla określenia budowy cząsteczki kwasu octowego, jak np.:



Lavoisierowska koncepcja połączeń występujących w materii roślinnej i zwierzęcej

Lavoisier rozeznawszy składowe elementy materii roślinnej i zwierzęcej starał się dociec jak te elementy kontytutywne są utrzymywane w łączności niezbędnej dla utworzenia konkretnego połączenia (*combinaison*). Jego koncepcja polegała na przyjęciu kompleksowej roli sił przyciągania i odpychania uzależnionych od powinowactwa do ciepłika.

Utrzymujące się na skutek sił przyciągania elementy budulcowe połączenia pozostawałyby w stanie równowagi w temperaturze otoczenia (w temperaturze, w której żyjemy). Równowaga, która działała równomiernie na C, H, O zostałaaby zachwiana w miarę wzmagającego się oddziaływania ciepłika tj. przy podwyższeniu temperatury, gdy występowało częściowe łączenie się tlenu z wodorem na wodę, tlenu z węglem na CO_2 , węgla z wodorem na oleje (węglowodory) oraz powstawanie wolnego węgla uwidaczniające się brunatnieniem cieczy ogrzewanej. Takie przemiany dokonywałyby się podczas ogrzewania w temperaturze wrzącej wody.

Natomiast inny przebieg miałyby proces ogrzewania w temperaturze czerwonego żaru, w czasie którego powstawałyby głównie CO_2 „uwalniając” wodór, który łączyłby się z tlenem na wodę. Znajdujący się w nadmiarze węgiel pozostawałby w stanie pierwiastkowym.

Te różnice Lavoisier wyjaśniał niejednakowym powinowactwem do ciepła. Z trzech bowiem pierwiastków składających się na materię roślinną, dwa tj. wodór i tlen, wykazywały silniejsze powinowactwo do ciepła, co wiązało się również z naturalnym dla nich stanem gazowym. Natomiast węgiel – przeciwnie, jako pierwiastek stały, miał małe powinowactwo do ciepła.

W tych stwierdzeniach odnajdujemy ogólną Lavoisierowską teorię ciepła jako miary powinowactwa chemicznego z jednej strony, a z drugiej jako czynnika powodującego rozluźnianie struktury umożliwiające przechodzenie z fazy stałej do gazowej¹⁰.

Podsumowanie

Wszystkie prace Lavoisiera dokonywane z udziałem materii roślinnej lub zwierzęcej, a przede wszystkim opracowanie chemizmu fermentacji alkoholowej, dostarczają fundamentalnych dowodów popierających jego trzy główne osiągnięcia w zakresie trzech postawowych praw: zachowania masy, zachowania pierwiastków w reakcjach chemicznych i stałości ich składu w połączeniach chemicznych, chociaż prawa te nie zostały przez Lavoisiera nigdy jasno sformułowane.

Według Henry Le Chateliera, który opatrzył wstępem wydanie *Traité Élémentaire de Chimie* z 1937 r., było sprawą dość osobliwą, że kapitalne znaczenie odkryć Lavoisiera przez długi czas pozostawało niedoceniane i że dopiero Jean Baptiste Dumas (1800–1884) pierwszy podczas swych wykładów filozofii chemicznej w Collège de France w 1836 r., zwrócił uwagę na nowatorskie znaczenie prawa zachowania materii w reakcjach chemicznych.

Może nie jest jednak dziwne, że dostrzegł to właśnie J.B. Dumas, nazywany ojcem francuskiej chemii organicznej. Można bowiem przyjąć, że teorie Dumasa, znane pod nazwą teorii rodników oraz teorii typów, korzeniami sięgają prac Lavoisiera, który jako pierwszy usiłował odpowiedzieć na pytanie, jak to się dzieje, że kilka zaledwie elementów składowych, wchodząc w połączenia wzajemne, tworzy niesłychaną różnorodność materii roślinnej i zwierzęcej; a jak wielka jest ta różnorodność tego ani Lavoisier ani Dumas jeszcze sobie nie wyobrażali. Wprost przeciwnie, Lavoisier próbując opracowania podstaw nazewnictwa tlenków i kwasów roślinnych sądził, że zaproponowany przez niego system pozwoli dostatecznie określić różnorodność proporcji węgla, wodoru i tlenu, czyli pierwiastków kontyntywanych dla materii królestwa roślin.

PRZYPISY

- ¹ Cytat za I.Z. Siemion, *Pierwsze polskie doniesienie o teorii spalania A.W. Lavoisiera*, „Wiadomości Chemiczne” 1982, XXXVI, 213.
- ² Antoine Lavoisier, *Traité Élémentaire de Chimie*, Gauthier-Villards Paryż 1937, s. 70.
- ³ Cytat za R. Mierzecki, *Historyczny rozwój pojęć chemicznych*, Warszawa 1985, s. 49.
- ⁴ A. Lavoisier, *op. cit.*, s. 70.
- ⁵ *Tamże*, s. 82.
- ⁶ *Tamże*, s. 88.
- ⁷ *Tamże*, s. 87.
- ⁸ *Tamże*, s. 104.
- ⁹ F.A. Kekulé, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 1861.
- ¹⁰ R. Mierzecki, *op. cit.*, s. 83.
- ¹¹ A. Lavoisier, *op. cit.*, s. 83.
- ¹² *Tamże*, s. 85.

Antoine Lavoisier's Work on the Plant and Animal Chemistry

SUMMARY

Lavoisier's accomplishments in the field of the plant and animal chemistry, later called – organic, are less known than his fundamental oxygen theory of combustion or a measuring of mass in chemical experiments which advanced the new chemistry. In this paper a short review of Lavoisier's study, published mainly in chapters XI–XV of his textbook called *An Elementary Treatise of Chemistry* was given. In that part of a book Lavoisier described his experiments and considerations on the problem of the composition of oxides and acids belonging to the plant and animal realm, and on the problem of their decay during heating, fermentation (wine and vinegar) and putrefaction. As Lavoisier considered the problem of combustion it was almost natural for him to test the most combustible matter belonging to the realm of plant and animals e.g. sugar, olive oil, etc. It led him to the foundation of the elemental analysis. Basing on his own experimental data he calculated the proportion of carbon, hydrogen and oxygen in "les combinaisons" (combinations) as Lavoisier called them; still it was a time of a general confusion over the nature of chemical compounds. So, several years before Proust (1801) Lavoisier was able to declare that the proportion of elements (*principes*) is characteristic and fixed for each combination. Then, he was able to say that the mass of an every element before and after chemical reaction is equal. He verified it by experiment on wine fermentation. Moreover, the concept of chemical equation arose from the same observation. It was Lavoisier who first noticed that the chemical process could be described as an algebraic equation when he stated: "I can say that a must of grapes (apples or a solution of sugar) gives carbonic acid and alcohol, what means that a must of grapes = carbonic acid + alcohol". The name – alcohol – for a product of fermentation was chosen also by Lavoisier. Lavoisier not only analyzed a plant and animal matter, he also tried to explain how these basic substances (carbon, hydrogen, oxygen) were joint to give various combinations which he classified among the plant and animal oxides or acids. His interesting points of view of the role of attractive and repulsive forces combined with an affinity of elements to heat or caloric, as Lavoisier called it, was recorded. It was also mentioned that Lavoisier, as one of the authors of a modern chemical nomenclature, tried to find a proper base for the names of the plant or animal oxides and acids. He acknowledged this problem too much complicated to be solved without knowing of all proportions in about 20 acids (acetic, formic, oxalic, tartaric etc.). Lavoisiers classification of sugar, starch and other similar compounds among the group of oxides (on the base

of proportion of oxygen) was not very far from modern theory. Moreover, he helped to explain the souring of wine as a process in which an alcohol was transformed into acetic acid in the presence of oxygen. It's hard to say why Lavoisier's speculations were not noticed by other chemists of this time. According to Henry Le Chatelier it was Jean Baptiste Dumas who first, after fifty years, started to speak of that. Although it is obvious that Lavoisier's experiments on the plant and animal matter allowed Berzelius, Dumas, Liebig, Pasteur to develop organic chemistry.