

Zamecki, Stefan

U źródeł badań termochemicznych

Kwartalnik Historii Nauki i Techniki 26/3-4, 579-598

1981

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.



Stefan Zamecki

(Warszawa)

U ŹRÓDEŁ BADAŃ TERMOCHEMICZNYCH *

We współczesnych podręcznikach z zakresu chemii fizycznej podkreśla się, że „termochemia stanowi obszerny dział chemii fizycznej. Przedmiotem badań termochemicznych są efekty cieplne towarzyszące przemianom chemicznym oraz ich zależność od parametrów fizycznych, np. temperatury”¹.

Potraktowanie termochemii jako działu chemii fizycznej nie budzi dziś większych wątpliwości wśród fizykochemików, pewne kłopoty zaczynają się pojawiać — w zasadzie — dopiero wówczas, gdy próbuje się rozstrzygać problem następujący: kiedy powstała termochemia jako oddzielna specjalność w ramach chemii fizycznej? Problem ten jest interesujący zwłaszcza dla historyków nauki, sądzę jednak, że zainteresować on może również przedstawicieli innych dyscyplin.

Kilka lat temu ukazała się książka *Powstawanie nowych dyscyplin naukowych* (1973), w której E. Geblewicz (1904—1974) wyróżnił następujące ogólne kryterium, pozwalające na stwierdzenie faktu powstania nowej dyscypliny (specjalności) naukowej: „za moment powstania nowej specjalności naukowej uważa się jakąś formę jej instytucjonalnego uznania”². Sądzę, że jest to ujęcie właściwe w dobie nasilających się procesów instytucjonalizacji nauki. Należy więc zapytać: jakimi drogami dochodzi się do instytucjonalnego uznania nowej specjalności naukowej? E. Geblewicz wyróżnił — zresztą bez pretensji podania wyczerpującego wykazu — trzy typy procesów prowadzących do powstania nowych specjalności naukowych. Można je potraktować — wyrażając się skrótowo — jako uszczegółowienia ogólnego kryterium zaproponowanego przez E. Geblewicza.

„Jeden typ — stwierdził E. Geblewicz — wiąże się z powstawaniem specjalności tak zwanych interdyscyplinarnych. Taka specjalność rodzi się wtedy,

* Niniejszy artykuł stanowi tekst referatu wygłoszonego w dniu 19 grudnia 1979 r. na seminarium doc. Adama Synowieckiego w Instytucie Nauk Społecznych Politechniki Gdańskiej.

¹ W. Wóycicki: *Termochemia*. W: *Chemia fizyczna*. Praca zbiorowa. Warszawa 1963 s. 633. Autor opracowania należy do najwybitniejszych współczesnych polskich termochemicznych. Jest on uczniem najwybitniejszego w skali światowej termochemika XX w., a mianowicie Wojciecha Świętosławskiego (1881—1968).

² E. Geblewicz: *Powstawanie nowych dyscyplin naukowych*. W: *Powstawanie nowych dyscyplin naukowych*. Praca zbiorowa Red.: E. Geblewicz, T. Kotarbiński, Z. Kowalewski, W. Osińska. Wrocław 1973 s. 10.

gdy uznaje się za rzecz racjonalną łączne potraktowanie z punktu widzenia naukowego zagadnień nasuwających się w związku z badaniem różnych dziedzin rzeczywistości, którymi zajmują się odrębne nauki. (...) Inną drogą prowadzącą do powstania nowej specjalności naukowej jest wyodrębnienie się z zakresu zagadnień wchodzących w skład nauki pewnego ich zespołu, o którym się sądzi, że dojrzał do tego, by zacząć traktować go jako problematykę oddzielnej specjalności. Często są to zagadnienia związane z wyodrębnioną częścią przedmiotu danej nauki. [...] Trzecią wreszcie drogą powstawania nowych specjalności naukowych, nawet teoretycznych, są pewne względy praktyczne. Niekiedy dochodzi się do przekonania, że podejmowanie pewnych czynności praktycznych wymaga określonego zasobu wiadomości teoretycznych, ponadto podejmowanie określonych decyzji praktycznych w pewnym sensie musi niekiedy być poprzedzone rozstrzygnięciem zagadnień teoretycznych, czasem zbyt szczegółowych dla teoretyka, aby zadawał on sobie trud ich rozwiązania”³.

W odniesieniu do termochemii przydatne są — teoretycznie biorąc — jak sądzę — dwa ostatnie kryteria pozwalające na rozstrzygnięcie problemu powstania tej specjalności w ramach chemii fizycznej. Najogólniej mówiąc sprowadzają się one do akcentowania motywów teoretycznych i praktycznych uprawiania nauki w ogóle⁴. Pierwsze kryterium w odniesieniu do termochemii jest nieprzydatne z tego względu, że nie ukonstytuowała się ona jako specjalność interdyscyplinarna. Należy przeto rozpatrzyć, w jaki sposób na fakt wyodrębnienia się termochemii miały wpływ motywy teoretyczne i praktyczne. Rozważania poniższe zmiierają do zarysowania pewnej ogólnej problematyki naukoznawczej, interesującej z historycznego i filozoficznego punktu widzenia, a mianowicie problematyki mechanizmów rozwojowych nauki, egzemplifikowanej materiałem z dziejów termochemii jako specjalności w ramach chemii fizycznej.

Sądzi się współcześnie, że „pracami petersburskiego akademika Hermana I. Hessa (1802—1850) zainicjowany został początek samodzielnego istnienia termochemii”⁵. Opinię tę wyrażano już wcześniej. Na przykład znany amerykański fizykochemik — H. C. Jones — pisał w 1911 r.: „Początek współczesnej termochemii można odnieść do czasów Hessa. Dokonał on odkrycia, którego znaczenie dla badań termochemicznych trudno nawet przecenić [...] Prace Hessa są tak doniosłe, że uważa się go za ojca współczesnej termochemii”⁶.

Wskazanie H. I. Hessa jako uczonego, który powołał do istnienia termochemii, wymaga pewnego komentarza.

³ E. Geblewicz, *Powstawanie nowych dyscyplin naukowych*, s. 12—13.

⁴ W sprawie zasadności rozróżniania tych motywów por. A. Siemianowski: *Poznawcze i praktyczne funkcje nauk empirycznych*. Warszawa 1976.

⁵ J. I. Sołowiew: *Tiermochimija*. W: *Oczerki po istorii fizycznej chimii*. Moskwa 1964 s. 132. Por. tego samego autora *Gierman Iwanowicz Giess*. Moskwa 1962. Jest to jedna z ciekawszych i nielicznych publikacji poświęconych H. I. Hessowi.

⁶ G. Dżons: *Osnowy fizycznej chimii*. Saint-Petersburg 1911 s. 322.

Otóż uważa się, nie od dziś przecież, termochemię za dział czy też specjalność w ramach chemii fizycznej jako obszerniejszej całości. Skoro z jednej strony uważa się H. I. Hessa za twórcę termochemii, z drugiej zaś omawia się problem powstania chemii fizycznej, powstać musi siłą rzeczy pytanie o sensowność tego typu rozważań.

Oto przykład z wartościowej skądinąd książki W. Wawrzyczka *Twórcy chemii*, dotyczący poszczególnych opinii na temat powstania chemii fizycznej, podanych w części poświęconej omówieniu działalności M. W. Łomonsowa, który prowadził już w 1751 r. pierwsze na świecie wykłady z chemii fizycznej.

„Uważa się również, że chemia fizyczna, jako odrębna dyscyplina naukowa, wyodrębniła się w Rosji w 1864 r. dzięki N. B. Bekietowi (1826—1911) (powinno być: N. N. Bekietowowi — S. Z.), który pierwszy założył na Uniwersytecie Charkowskim laboratorium specjalizujące się w tej dziedzinie. Według innych źródeł oficjalna data powstania chemii fizycznej związana jest z rokiem 1887, gdyż w tym czasie została utworzona w Lipsku i objęta przez W. Ostwalda (Ostwald miał imiona Friedrich Wilhelm, a nie — jak mylnie podaje dalej W. Wawrzyczek — Wilhelm Wolfgang — S. Z.) pierwsza katedra tej dyscypliny oraz zaczęło wychodzić specjalne czasopismo „Zeitschrift für Physikalische Chemie”⁷.

Mamy więc typowy w historii nauki przypadek, gdy opinie dotyczące powstania określonej dyscypliny (tu: chemii fizycznej) w ramach nauki podstawowej (tu: chemii) są podzielone. W każdym razie, zestawiając daty życia H. I. Hessa oraz datę „oficjalnego” niejako powstania chemii fizycznej (rok 1864 lub 1887), można dojść do wniosku, że wyodrębnienie się działu chemii fizycznej, a mianowicie termochemii, miało miejsce przed owym „oficjalnym” powstaniem chemii fizycznej. Na mocy analogii można sądzić, że wyodrębnienie się poszczególnych programów badawczych, dających się *ex post* zaliczyć do termochemii, miało miejsce przed ukonstytuowaniem się tego działu chemii fizycznej — np. program A. L. Lavoisiera i P. S. Laplace’a badania ciepła spalania rozmaitych substancji był chronologicznie wcześniejszy od powstania — jak się przyjmuje — termochemii w latach czterdziestych XIX w. Tak oto dzieje chemii zdają się potwierdzić tezę, iż — aby mogła powstać jakaś całość „naukoznawczo” znacząca — niezbędne jest uprzednie istnienie jej części, z których, wysiłkiem wielu uczonych, jest ona budowana metodą prób i błędów, przyczyniając się do ogólnej ewolucji nauki⁸.

⁷ W. Wawrzyczek: *Twórcy chemii*. Warszawa 1959 s. 50. Opinia o „oficjalnej” dacie powstania chemii fizycznej — rok 1887 — była bezrefleksyjnie powtarzana wielokrotnie przez polskich fizykochemików i historyków chemii fizycznej. Tym sposobem utrwalił się w społecznej świadomości w naszym kraju pogląd, iż problem powstania chemii fizycznej został rozwiązany. Trudno o bardziej bałamutne postawienie sprawy.

⁸ Stosuję tu termin „ewolucja nauki”, chcąc przez to zaakcentować negatywne stanowisko wobec Kuhnowskiej koncepcji rozwoju nauki drogą kolejnych tzw. rewolucji naukowych. Koncepcja ta, którą możnaby — korzystając z terminologii J. Kmity — nazwać „ideologią

Czytelnik tych refleksji zauważy z łatwością kierunek, w jakim zmierza autor niniejszego artykułu. Sądzi on, że — mając przed oczami współczesny kształt termochemii — warto w sposób tematyczny⁹ prześledzić rozwój tej specjalności. Oznacza to sięgnięcie również do jej antecendencji (w stosunku do ujęcia zaprezentowanego przez H. I. Hessa) czyli poszczególnych programów badawczych powstających na linii genetycznej, prowadzącej od — by tak rzec — prototermochemii, której początki giną w pomroce dziejów nie tak znowu bardzo odległych w stosunku do początków chemii już jako nauki w rozumieniu nowożytnym¹⁰, do termochemii w wydaniu XX-wiecznym, której najwybitniejszym przedstawicielem był Wojciech Świętosławski¹¹. Nie sądzę, aby takiemu postawieniu sprawy można by zarzucać ahistoryzm, jeżeli słowo to ma oznaczać abstrahowanie od rzeczywistego kształtu takiej czy innej nauki w dziejach¹². Można by mu najwyżej zarzucić, iż „liczy siły na zamiary”, wymaga bowiem tematycznego zjawstwa jakiegoś wyodrębnionego okresu — na przykład XVIII i XIX w.

W opracowaniach — poświęconych dziejom termochemii — podkreśla się niekiedy, że badania termochemiczne zapoczątkowali dwaj wybitni uczeni francuscy — Antoine Laurent Lavoisier (1743—1794) i Pierre Simone de Laplace (1749—1827)¹³. Na ogół jednak nazwiska obu tych uczonych wiążą się z badaniami kalorymetrycznymi, których — jak się w XX w. sądzi — tylko częścią są badania termochemiczne w ścisłym tego słowa znaczeniu¹⁴. Badania kalorymetryczne były prowadzone na długo przed A. L. Lavoisierem i P. S. Laplace'm. Nie brak głosów, że już polski alchemik — Michał Sędziwój (1566—1636) — oznaczył w sposób ilościowy przemiany cieplne zachodzące podczas wprowadzenia do określonej ilości wody znanej masy ogrzanego do różnych temperatur żelaza¹⁵. W każdym razie pomiary efektów cieplnych umożliwiały zostały przez rozmaite wynalazki, zwłaszcza zaś

terroru panującego paradygmatu”, zupełnie nie jest przydatna w historii chemii, wprowadza jedynie zamęt wśród czytelników nie dość dokładnie zapoznanych z tą metanauką.

⁹ Określenie to przejąłem od amerykańskiego historyka nauki G. Holtona — twórcy tzw. analizy tematycznej. Por. S. Zamecki: *Problematyka naukoznawcza na łamach "Science"*. „Studia filozoficzne” 1976 nr 8 (129).

¹⁰ Por. D. M. Knight: *The Nature of Science*. Londón 1976. Por. też recenzję tej książki — pióra M. Bąka — opublikowaną w „Zagadnienia Naukoznawstwa” 1979 z. 1 (57).

¹¹ Por. S. Zamecki: *Wkład Wojciecha Świętosławskiego (1881—1968) do chemii fizycznej*. 1981. Autor niniejszego artykułu sam należy do uczniów W. Świętosławskiego, u którego obronił w 1960 r. pracę dyplomową z zakresu chemii fizycznej. Ponieważ wspomniana książka utrzymana jest w konwencji wewnętrznej historii chemii, zdecydowałem się w tym artykule na ujęcie tematu w konwencji bliższej filozofom nauki i naukoznawcom (resp. logologom).

¹² Por. S. Zamecki: *Thomas S. Kuhn na rozstajnych drogach*. „Człowiek i Światopogląd” 1979 z. 5 (166).

¹³ Por. I. A. Kabłukow: *Osnownyja naczala fiziczeskoj chemii*. Wyp. 3: *Tiermochimija. Uczenie o chemiczeskom srodstwie*. Moskwa 1910 s. 1.

¹⁴ Por. W. Świętosławski: *Chemia fizyczna*. T. 3: *Termochemia*. Warszawa 1928 s. 3.

¹⁵ Informację tę zawdzięczam doc. R. Bugajowi. Por. w tej sprawie M. Sędziwój: *Traktat o kamieniu filozoficznym*. Z łaciny przełożył R. Bugaj. Warszawa 1971 s. 88—89 i 337.

termometru (Rey, 1631 — termometr wodny; książę tokański Ferdynand II, 1641 — termometr alkoholowy; Galileusz, 1652 — termometr powietrzny; Sturma, 1676 — termometr różnicowy; Fahrenheit, 1724 — termometr rtęciowy, udoskonalony następnie przez Celsjusza i innych). Stosując termometry uzyskano już w XVII w. wiele danych doświadczalnych, jednakże aż do czasów szkockiego uczonego J. Blacka¹⁶ (1728—1799) brak było interpretacji teoretycznej owych danych. Zaslugą jego jest wprowadzenie pojęcia „pojemności cieplnej” i „ciepła utajonego” (ok. 1760 r.) pochłanianego lub wydzielanego przez substancje podczas przechodzenia z jednego stanu skupienia w inny. J. Black po raz pierwszy wskazał na potrzebę rozróżniania ilości i intensywności ciepła (czyli temperatury); ustalił ciepło topnienia lodu, parowania wody itd. Uważa się, że prace J. Blacka z zakresu kalorymetrii wywarły znaczący wpływ na badania szwedzkiego uczonego J. K. Wilkego (resp. Wilckego). Zdefiniował on w 1772 r. jednostkę ciepła, a mianowicie kalorię: „jest to ciepło, które oddaje jednostka ciężaru wody ostygając o 1°C”¹⁷.

Badania J. Blacka przygotowały grunt dla zaawansowanych badań prowadzonych wspólnie przez A. L. Lavoisiera i P. S. Laplace’a. Można natomiast wątpić, czy na rezultaty — uzyskane przez tych ostatnich — wpłynęły prace o tematyce zbliżonej, które powstały w połowie XVIII w. w Rosji.

Okres aż do lat siedemdziesiątych XVIII w., kiedy to zaczęła się współpraca A. L. Lavoisiera z P. S. Laplace’em w zakresie szeroko pojmowanych badań kalorymetrycznych, można uznać za okres opracowywania podstawowych technik eksperymentalnych oraz pojęć niezbędnych do interpretowania uzyskanych danych interesujących z kalometrycznego punktu widzenia. Z licznych opracowań historyków chemii wiadomo, że był to zarazem okres konstytuowania się chemii jako nauki, przelamującej stopniowo ograniczenia, które były spuścizną czasów alchemii czy chemii flogistonowej. W dziele tym szczególne znaczenie przypisuje się A. L. Lavoisierowi¹⁸.

Rola A. L. Lavoisiera w tworzeniu podstaw chemii jako nauki została wielorako naświetlona w pracach historyków i filozofów nauki¹⁹, jednak

¹⁶ Por. A. L. Donovan: *Philosophical Chemistry in the Scottish Enlightenment*. Ediburgh 1975 s. 222—227.

¹⁷ W. Zielenkiewicz: *Zarys historii rozwoju kalorymetrii*. Zakopane 11—19 IX 1976 s. 7. Autor opracowania należy do najwybitniejszych współczesnych polskich termochemiczków; jest on uczniem Wojciecha Świątosławskiego.

¹⁸ H. Guerlac: *Chemistry as a Branch of Physics, Laplace's Collaboration with Lavoisier*: W: *Historical Studies in the Physical Sciences*. Red. Russel McCormach. Seventh Annual Volume 1976.

¹⁹ Por. E. Pietruska-Madej: *Metodologiczne problemy rewolucji chemicznej*. Warszawa 1975. Jest to w istocie bardzo wartościowe studium z zakresu historii chemii, chociaż jako zamierzona przez autorkę praca z zakresu filozofii nauki (resp. metodologii nauki pojmowanej historycznie) pozostawia uczucie pewnego niedosytu, które autorka częściowo rekompensuje w artykułach *Anomalie i ich rola w rozwoju nauki*, a zwłaszcza *Zmiany o charakterze antykumulacyjnym w rozwoju nauki*, w pracy zbiorowej: *Relacje między teoriami a rozwojem nauki*. Wrocław 1978. Zwłaszcza należy podkreślić, iż E. Pietruska-Madej dostrzega sprzeczności w Kuhnowskim modelu rozwoju nauki.

mimo wszystko niekiedy dość jednostronnie. Taką opinię można by wydać, zapoznając się np. z polskim piśmiennictwem, traktującym o dorobku tego uczonego.

Według opinii obiegowych, nie popartych na ogół rzetelną analizą źródeł, funkcjonuje w Polsce taki oto stereotyp osiągnięć A. L. Lavoisiera. Otóż uczony ten, wykształcony wprawdzie w atmosferze chemii flogistonowej (jego nauczyciel G. F. Roulle był gorącym propagatorem teorii G. E. Stahla we Francji), dokonał rewolucji w chemii, obalając teorie flogistyków; stwierdził, że palenie się, oddychanie i utlenianie się polegają na tworzeniu związków różnych substancji z tlenem; odkrył i uzasadnił prawo zachowania masy (niektórzy mówią: prawo zachowania materii, a nawet prawo zachowania pierwiastków); dzięki niemu chemia przestała opierać się na mglistych założeniach i hipotezach, przekształcając się w naukę ścisłą, ilościową; dzięki niemu umożliwione zostało odkrycie podstawowych praw chemii (J. L. Proust, J. Dalton); ustalił skład i otrzymał niektóre związki chemiczne²⁰.

Jak można zorientować się z powyższego wykazu osiągnięć A. L. Lavoisiera polegają one — w myśl tej opinii — wyłącznie na wniesieniu czegoś nowego do badań nad substancjonalnym aspektem zjawisk. Takie eksponowanie osiągnięć uczonego gubi z pola widzenia jego osiągnięcia w zakresie energetycznego aspektu zjawisk, a ten właśnie interesuje kalorymetrię i jej część chemiczną, a mianowicie termochemię. Jest chyba faktem dość znaczącym, że w działalności badawczej najwybitniejszego bodaj chemika XVIII w., a częściowo i fizyka, substancjalne i energetyczne motywy znalazły swoje miejsce. A. L. Lavoisier działalnością swoją umożliwił rozwój dwóch linii genetycznych w dziejach chemii: jednej prowadzącej przez prace J. B. Richtera, J. L. Prousta, J. Daltona, A. Avogadry, C. L. Bertholleta, D. I. Mendelejewa i wielu innych, odznaczającej się orientacją substancjalistyczną, i drugiej, prowadzącej poprzez prace H. I. Hessa, P. A. Favre'a, J. T. Silbermanna, J. Thomsena, M. Berthelota, W. F. Ługinina czy W. Świątosławskiego, odznaczającej się orientacją termochemiczną. Pierwsza linia była w chemii całościowo pojmowanej dominująca, przejawiała się zresztą w różnych wariantach: stechiometrycznym, syntetycznym, analitycznym itd. Druga stała się wyraźnie widoczna dopiero w drugiej połowie XIX w. w ramach chemii fizycznej, mając charakter analityczny²¹.

A. L. Lavoisier rozpoczął swą działalność badawczą w okresie, gdy za naukę podstawową wśród nauk przyrodniczych uznawano fizykę (ściślej:

²⁰ W sprawie odkrycia przez A. L. Lavoisiera prawa zachowania masy jest możliwe do uzasadnienia stanowisko R. Mierzeckiego, który w artykule *Pojęcie pierwiastków nieważkich na przełomie XVIII i XIX wieku*, opublikowanym w nr 9 miesięcznika „Człowiek i Światopogląd” z 1977 r., stwierdził, że uczony francuski przyjął aksjomatycznie prawo zachowania masy. Stanowisko R. Mierzeckiego zdaje się być rezultatem płodnej dążności do zbliżenia A. L. Lavoisiera do racjonalistycznej tradycji.

²¹ Najpełniej i najowocniej analityczny charakter termochemii zaznaczył się w badaniach W. Świątosławskiego — prowadzonych od 1907 r. w pracowniach Kijowa, Moskwy i w Warszawie (od 1918 r.).

mechanikę). Osiągnięcie Galileusza czy Newtona w fizyce były zbyt spektakularne, aby nie odbiły się w taki czy inny sposób na chemii, która jako nauka kształtowała się od połowy XVI w. do ostatniego 25-lecia XVIII w.²² Chemia jako nauka stanowiła z jednej strony rozwinięcie tendencji do eksperymentowania — żywej przynajmniej od czasów F. Bacona, z drugiej zaś — dążności do wyrażania wyników badań naukowych w jasnej, niejednokrotnie matematycznej formie — żywej od czasów przynajmniej Kartezjusza.

Nauka Oświecenia stanowiła swoistą syntezę motywów eksperymentalnych i racjonalistycznych odziedziczonych po swoich filozoficznych antenatach. Gdy chodzi o XVIII-wieczną chemię, to motywy eksperymentalne w bardzo dużym stopniu zaczerpnęła ona nadto z własnej tradycji, wyznaczonej praktyczną działalnością alchemików, flogistyków czy też badaczy nie dających się jednoznacznie zaliczyć do takiego czy innego nurtu w chemii (np. R. Boyle). Motywy racjonalistyczne w chemii tego okresu wskazują, w moim przekonaniu, na większy wpływ ze strony filozofów czy fizyków i matematyków aniżeli ze strony samych chemików, przede wszystkim z tego względu, że chemia jako nauka, nie posiadała — jeżeli nie liczyć teorii flogistonowej — własnych teorii i aparatury pojęciowej — powszechnie akceptowanych.

A. L. Lavoisier pozostawał, oczywiście, pod wpływem rozmaitych tradycji myślowych: chemicznej, fizycznej, matematycznej czy filozoficznej. Co do tej ostatniej, to twierdzi się niekiedy, że uczony ten „w dowodzeniach swoich opierał się na sensualistycznej i pozytywnej filozofii J. Locke’a (1632—1704) i E. B. de Condillaca (1715—1780). Wielkie idee tych filozofów Lavoisier zastosował do wiedzy chemicznej. Głębokiej reformy w pojęciach chemicznych dokonał Lavoisier przede wszystkim dlatego, że nakazał on sobie »postępować wyłącznie od znanego ku nieznanemu, nie wyprowadzać żadnego wniosku, który by nie wynikał bezpośrednio z doświadczenia i obserwacji, nie wnioskować nic ponadto, co wykazuje doświadczenie i nic nie dorzucać tam, gdzie fakty milczą«. Przesiąknięty doktrynami pozytywistycznymi Locke’a i de Condillaca Lavoisier wprowadził do chemii godną podziwu dyscyplinę. Dzięki niej wyzwolił on wiedzę od szkodliwych koncepcji metafizycznych, jakie ją zachwaczały. Kształtował ją wg swoich koncepcji tak, jak kształtował myśl na podstawie faktów przez siebie obserwowanych”²³.

Sądzę, że cytowana opinia, dotycząca wpływu teorii Locke’a i Condillaca na działalność A. L. Lavoisiera, jest co najmniej przesadzona, jeśli nie wręcz błędna. W dziedzinie badań termochemicznych, czy szerzej — kalorymetrycznych, uczony ten wcale nie stosował się do poglądów wspomnianych filozofów. W szczególności jednak błędna jest teza, jakoby A. L. Lavoisier „wyzwolił wiedzę od szkodliwych koncepcji metafizycznych”. Jest problemem nader dyskusyjnym, czy można w ogóle wiedzę wyzwolić od koncepcji metafizycznych,

²² L. Marchlewski: *Rozwój historyczny pojęć chemicznych*. W: *Poradnik dla samouków*. Cz. IV Dzieje myśli. Historia rozwoju nauk. T. 1 z. 2 Warszawa 1911 s. 6—7.

²³ W. Wawrzyczek, *Twórcy chemii*, s. 88.

co nie wyklucza tezy, iż niektóre z tych koncepcji mogą okazać się nader szkodliwe dla rozwoju wiedzy naukowej, jeśli — oczywiście — można by precyzyjnie określić, na czym taka wiedza polega.

Zagadnieniem naczelnym, czy grupą zagadnień naczelnych, którym podporządkowana była działalność chemików okresu kształtowania się chemii, nie wyłączając oczywiście A. L. Lavoisiera, były problemy określone najczęściej mianem „powinowactwa chemicznego”. Problemy te interesowały już flogistyków, stanowiąc przedmiot sporu z wyznawcami nowej orientacji teoretycznej w chemii, której wyrazicielem stał się właściwie A. L. Lavoisier.

Zdaniem wybitnego polskiego fizykochemika i historyka chemii — Ludwika Brunera (1871—1913) — w dziejach teorii powinowactwa chemicznego zmieniły się nie tylko poglądy i pojęcia, ale również i samo zagadnienie. Dlatego uważa on za wskazane podzielić dzieje teorii powinowactwa chemicznego na trzy okresy czy kierunki: empiryczny, dynamiczny i energetyczny. „Pod mianem powinowactwa pojmujemy w tym miejscu — pisał L. Bruner — tylko pewną — co do natury swej nieokreśloną — przyczynę zjawisk chemicznych. Termin tak zdefiniowany nie może oczywiście mieć uroszczeń do ścisłości naukowej, tym niemniej innej definicji tu dać nie można, gdyż po pierwsze ta część wiedzy chemicznej nie stanowi jeszcze jednolitej i zamkniętej całości i ogarnia w sobie różne badania do rozmaitych celów i z rozmaitych założeń płynące; po wtóre zaś termin «powinowactwo chemiczne» jest [...] pozostałością historyczną w chemii i w różnych epokach, nawet dość bliskich chwili dzisiejszej, różne pojęcia z tym mianem wiązano. Byłoby więc niesłuszne i niepraktyczne, gdybyśmy obecnie z pojęciem tak zmiennym i poprzednio nieustalonym wiązać chcieli znaczenia ściśle określone, to bowiem prowadzić by mogło tylko do zamieszania pojęć i wyrazów. W poszczególnych rozdziałach «teorii powinowactwa» — odpowiedniejszą by może była nazwa «teoria przemian chemicznych» — będziemy mogli zupełnie swobodnie unikać samej nazwy powinowactwa, zastępując nazwę i pojęcie to pojęciem ścisłym zupełnie i mierzyć się dającym, jakimi są energia wewnętrzna, energia swobodna układu podlegającego przemianom chemicznym”²⁴.

Najwcześniejszy był kierunek empiryczny, w ramach którego zdobyto wiedzę doświadczalną, iż poszczególne substancje mają większą skłonność do łączenia się z pewnymi substancjami, aniżeli z innymi. Teoria miała wówczas jedynie konstatować te różnice — nie wchodząc w ich przyczyny. Można dyskutować w związku z tym, czy stosowne jest nazywanie przedstawionych koncepcji „teoriami”. Ostatnią fazą kierunku empirycznego były tzw. tablice powinowactwa (Geoffroy, Guyton de Morveau, Bergman), w których oznaczona

²⁴ L. Bruner: *Pojęcie i teorie chemii*. Warszawa 1904 s. 95—96. Książka ta, dedykowana F. W. Ostwaldowi, „...dać miała od razu pewien obraz historycznej ewolucji chemii naukowej (podkr. moje — S.Z.) w jej przeszło stuletnim rozwoju: od utrwalenia pojęcia i cech pierwiastka aż do poczynającej się dziś ruiny tego pojęcia” (s. 8). Znamienne, że L. Bruner zaledwie jedną stronę poświęcił omówieniu osiągnięć A. L. Lavoisiera. Wyekspozował natomiast XIX wieczną atomistykę.

jest kolejność z jaką pewna substancja łączy się z inną, przyjęta na miarę porównania.

Oczywiście A. L. Lavoisier był przedstawicielem tej samej epoki co twórcy tablic powinowactwa jako ostatniego etapu w dziejach kierunku empirycznego. Kierunek ten upadł, gdy okazało się, że powinowactwo chemiczne zależy od zewnętrznych warunków fizycznych, o czym zdają się zapominać niektórzy filozofowie nauki nie znający chemii. Rozpoczął się kierunek dynamiczny w dziejach teorii powinowactwa chemicznego.

Kierunek dynamiczny panował, w zasadzie, w drugiej połowie XVIII w. i w pierwszej połowie XIX w., a więc gdy na terenie chemii ugruntowało się pojęcie „atomu”. W okresie tym dominująca w fizyce stała się ostatecznie mechanika Newtona z jej kluczowym pojęciem „siły”. Przypuszczano wówczas, że powinowactwo chemiczne można utożsamić z siłą działającą między atomami, interpretowaną albo w duchu Newtonowskiego ciężenia powszechnego [np. T. O. Bergman (1735—1784) — uczony, który stanowił ogniwo łączące starą, empiryczną tradycję z nowymi dynamicznymi teoriami] albo w duchu sił elektrostatycznych [np. H. Davy (1778—1829) czy J. J. Berzelius (1779—1848)]. Ważne miejsce w sporach o charakter powinowactwa chemicznego odegrały prace C. L. Bertholleta (1748—1822), najwybitniejszego — obok A. L. Lavoisiera — chemika francuskiego drugiej połowy XVIII stulecia.

Koncepcje reprezentantów kierunku dynamicznego — mimo, iż opierały się na faktach doświadczalnych — nie dawały zadowalającej odpowiedzi na pytanie o charakter powinowactwa chemicznego. Upadały one, nawet te najpoważniejsze — C. J. Bertholleta i J. J. Berzeliusa — na skutek konfrontacji właśnie z faktami doświadczalnymi. Niemniej z perspektywy czasu można stwierdzić, iż koncepcje powyższe zostały po latach rozwinięte. Jest to świadectwem, że w dziejach nauki — przykładem mogą tu być nauki ścisłe — zdarzają się przypadki nawiązywania do koncepcji zdawałoby się już definitywnie odrzuconych, z odległych okresów historycznych, a więc gdy ogólny kontekst nauki był odmienny od tego, w którym ma miejsce owe nawiązywanie. Sądzę, że na tym m.in. polega ewolucja nauki.

Początki kierunku energetycznego w dziejach teorii powinowactwa sięgają — jak się sądzi — połowy XIX w., kiedy to nastąpiły poważne zmiany w aparaturze pojęciowej stosowanej przez chemików.

„Termin powinowactwo — pisał L. Bruner — przestaje oznaczać taką lub inną siłę działającą wśród atomów, a staje się mianem energii; zagadnienie nie formułuje się już, z jaką siłą działają na siebie dwa ciała użyte w określonej ilości, lecz jaki zasób energii, jaką ilość pracy można z danej reakcji chemicznej uzyskać. Przy porównaniu ciał wziętych do reakcji i produktu tej reakcji należy także wziąć pod uwagę zasoby energii, które jedno i drugie posiadają. Odbywanie się reakcji jest nieodłącznie związane ze zmianami energii: kierunek zmian w zasobie energii rozstrzyga o przebiegu reakcji. Energetyka chemiczna zwraca się początkowo do wykrycia zmian całkowitej energii wewnętrznej ciał reagujących: powstaje wówczas specjalna

gałąź teorii powinowactwa — termochemia (podkr. moje — S.Z.); późniejszy rozwój wiedzy doprowadza do poznania prawdy, że nie różnice w całkowitej energii wewnętrznej, lecz tylko różnice w pewnej części energii całkowitej, mianowicie różnice w tzw. energii swobodnej rozstrzygają o kierunku reakcji. Rozwój energetyczny teorii powinowactwa odbywa się bez wszelkich hipotetycznych założeń o istocie powinowactwa chemicznego, czyli — w tym znaczeniu — energii chemicznej”²⁵.

W tym miejscu warto poczynić pewne uwagi ogólne, wiążące się z występowaniem w dziejach teorii powinowactwa chemicznego kierunków: empirycznego, dynamicznego i energetycznego. Przedstawiciele tych wszystkich kierunków usiłowali odpowiedzieć na pytanie: dlaczego poszczególne substancje reagują w taki a nie inny sposób? Jest oczywiste, że w sytuacji, gdy materiał faktów doświadczalnych był jeszcze ubogi, trudno wymagać, aby ich wyjaśnienia były adekwatne z badaną rzeczywistością. Należało najpierw zebrać obszerny zestaw owych faktów, aby można było z realnymi szansami na powodzenie przystąpić do ich wyjaśniania w terminach takiej czy innej teorii dynamicznej lub energetycznej, lub wreszcie do jakiejś ich syntezy. Mówiąc inaczej: naprzód potrzebny był jakiś wstępny opis faktów, a później ich wyjaśnienie. Zakłada to oczywiście określone rozumienie tego, co się nazywa „faktem” (lepiej: „wstępnym faktem”). Dlatego kierunek empiryczny był koniecznością w dziejach chemii, bez niego nie byłoby ani kierunku dynamicznego, ani energetycznego. Kierunek empiryczny był przy tym reakcją na wcześniejsze spekulacje czy to alchemików, czy to flogistyków, doprowadzając do powstania teorii A. L. Lavoisiera, gdy chodzi o ujęcie substancjalnego aspektu zjawisk chemicznych. Kierunek dynamiczny był z kolei reakcją na kierunek empiryczny w dziejach teorii powinowactwa chemicznego. Powstał i rozwijał się w okresie, gdy — co wydaje się interesujące — zdobywały sobie w filozofii uznanie pozytywistyczne koncepcje A. Comte’a i jego zwolenników. Kierunek ten nawiązywał do pewnych ujęć A. L. Lavoisiera i P. S. Laplace’a (por. dalsze rozważania) jako twórców programu badań termochemicznych, doprowadzając do wcale nie pozytywistycznej koncepcji atomistycznej J. Daltona i innych koncepcji atomistycznych na przykład C. L. Bertholleta, A. Avogadro czy S. Cannizzaro. Wreszcie kierunek energetyczny był reakcją na kierunek dynamiczny. Rozwijał się on głównie w drugiej połowie XIX w. i rzeczywiście pozostawał pod wpływem rozmaitych minimalistycznych koncepcji filozoficznych. Można powiedzieć, że kierunek ten nawiązał do kierunku empirycznego wzbogaconego o drogę, którą przeszły teorie powinowactwa chemicznego w swym rozwoju.

Największym osiągnięciem kierunku energetycznego było — z punktu widzenia tytułowej tematyki niniejszego artykułu — powołanie do istnienia termochemii jako odrębnej specjalności w ramach chemii fizycznej. Początki kierunku energetycznego są w moim przekonaniu — zarazem początkami, jeśli nie wręcz termochemii, to przynajmniej programu badań termochemicz-

²⁵ Tamże s. 97—98.

nych. Taki program zrekonstruować można zapoznając się z publikacjami wspomnianego już A. L. Lavoisiera, a więc pochodzącymi z okresu, gdy w dziejach teorii powinowactwa chemicznego kończył się okres dominacji kierunku empirycznego, a zaczynał okres dominacji kierunku dynamicznego. A. L. Lavoisier, mimo iż działał w okresie empirycznym, daje się zaliczyć ze względu na specyfikę niektórych wątków myślowych jego prac do kierunku dynamicznego a ze względu na typ niektórych procedur badawczych, podejmowanych jako środek do zdobycia materiału faktów, nawet do kierunku energetycznego. Jeżeli te uwagi są trafne, to osłabiają one w jakiejś mierze rozstrzygnięcia tych naukowców i historyków chemii, którym obraz dziejów nauki rysuje się w sposób nader schematyczny.

Przypadek A. L. Lavoisiera, o którym niżej będzie mowa, jest tym bardziej interesujący, iż uchodzi on za jednego z twórców chemii jako nauki.

Wspomniałem wcześniej, że badania z zakresu kalorymetrii prowadził J. Black, przygotowując grunt dla przyszłej współpracy A. L. Lavoisiera i P. S. Laplace'a. Współpraca ta rozpoczęła się w 1777 r. i dotyczyła badań nad parowaniem cieczy. Chodziło w nich o określenie warunków, w jakich ciecze wrząc przechodzą w stan pary, a zwłaszcza, w jakich warunkach ciśnienia atmosferycznego i temperatury odbywa się to przejście. Było to zagadnienie typowo fizyczne, można przeto sądzić, iż idea owych badań wyszła z pewnością raczej od A. L. Lavoisiera aniżeli od P. S. Laplace'a, który jako matematyk zajmował się wówczas teorią prawdopodobieństwa i grawitacją układu słonecznego — zagadnieniami odległymi od problematyki parowania cieczy.

Przystępując do owej współpracy A. L. Lavoisier miał już za sobą poważne osiągnięcia w chemii, a mianowicie odkrycie, jaką rolę odgrywa powietrze w procesie spalania, czy ogólniej — utleniania. Odkrycie to zostało opisane w jego książce *Opuscules physiques et chimiques*²⁶.

Na początku 1776 r. uczony ten potwierdził doświadczalnie istnienie tlenu odkrytego w 1774 r. przez J. Priesleya (1731—1804), uznając zarazem tlen („powietrze zdefflogistonowane”) za składnik powietrza odpowiedzialny za spalanie ciał.

Na pierwszy rzut oka związki łączące badania A. L. Lavoisiera nad parowaniem cieczy z teorią spalania związaną z przyszłymi jego wystąpieniami przeciwko flogistykom, wydają się dość odległe. Podobnie niezrozumiałe wydaje się zaproszenie do współpracy młodego wówczas P. S. Laplace'a, niewiele mającego wspólnego z problematyką, którą interesował się A. L. Lavoisier. Jeżeli jednak założy się, że u podstaw tej współpracy legł pewien program badawczy, sformułowany przez A. L. Lavoisiera, nie zaś względy typu koniunkturalnego, to okaże się, iż nie była ona wcale zaskakująca. Można sądzić, że ów program badawczy wyrastał z opracowanej szkicowo przez

²⁶ A. L. Lavoisier: *Opuscules physiques et chimiques*. Paris 1774.

A. L. Lavoisiera w 1772 r. teorii substancji podstawowych, nawiązującej zresztą do teorii flogistonu²⁷.

Do substancji podstawowych zaliczył A. L. Lavoisier ogień (materię ognistą), który mógł występować zarówno w stanie wolnym, jak i związanym. Od takiej koncepcji, przypominającej bardziej filozofię przyrody Platona, aniżeli nowożytną fizykę czy chemię, był już tylko krok do pytania wcale nie filozoficznego: jakie są ilościowe wskaźniki przemian substancji podstawowych (tu: ognia)? Interesujący był zwłaszcza ogień, który zdawał się pełnić rolę składnika ciał odpowiedzialnego za zmianę ich stanu skupienia; o takim czy innym stanie skupienia ciał miała decydować ilość zawartego w nich ognia. Odkrycie w 1772 r. przez A. L. Lavoisiera roli powietrza w procesach spalania spowodowało jednak, iż uczoney zdecydował się zachować rezerwę co do ostatecznego wyrokowania o roli ognia w procesach zmian stanu skupienia ciał. Łączyło się to, oczywiście, ze wstrzeźliwością w krytykowaniu flogistonu w zakresie teorii spalania. A. L. Lavoisier z pewnością ujrzał, iż wprawdzie „rozwiązał ściśle chemiczny aspekt sprawy, to jednak aspekt fizyczny — wydzielanie ciepła i światła, towarzyszące spalaniu i będące jego najbardziej charakterystyczną cechą — pozostały niewyjaśnione”²⁸. Współpraca A. L. Lavoisiera z P. S. Laplace’em miała przyczynić się do wyjaśnienia fizycznego aspektu spalania ciał.

12 listopada 1777 r. A. L. Lavoisier odczytał na posiedzeniu Paryskiej Akademii Nauk, na którym był obecny Benjamin Franklin rozprawę *Mémoire sur la combustion en general*. Dając wykład teorii spalania, uczoney wystąpił oficjalnie po raz pierwszy przeciwko teorii flogistonu. We wstępie rozprawy A. L. Lavoisier krytycznie ocenił stan chemii jego czasów, domagając się teoretycznego (sic!), a nie tylko empirycznego podejścia do problemów chemii.

„Lavoisier pisał — stwierdza H. Guerlac — że mechaniczne gromadzenie faktów, obserwacji, przy jednoczesnym zapominaniu, iż są to jedyne cegiełki budujące gmach, doprowadza do ogólnej dezorientacji. Obowiązkiem badacza jest ujmowanie faktów empirycznych w schematy koncepcyjne, podporządkowanie jednych zdarzeń innym i nadanie całości wyrazistego znaczenia”²⁹.

Wypowiedzi A. L. Lavoisiera na temat ognia (materii ognistej), pochodzące z okresu przed rokiem 1781, są mętne, niejednoznaczne i wykazują brak znajomości ustaleń uczonych zagranicznych, zwłaszcza zaś J. Blacka i J. K. Wilkego. Uczeni francuscy uzyskali — jak twierdzi H. Guerlac — dostęp do fundamentalnych dla nowożytnej nauki o ciepłe prac badaczy szkockich i szwedzkich dopiero w roku 1780³⁰.

²⁷ Por. H. Guerlac: *Lavoisier — The Crucial Year*. Itaha 1951; J. B. Gough: *Lavoisier's Early Career in Science — An Examination of Some New Evidence*. „The British Journal for the History of Science” 1969 z. 9; R. Siegfried: *Lavoisier's View of the Gaseous State and its Early Application to Pneumatic Chemistry*. „Isis” 1972 nr 63.

²⁸ H. Guerlac, *Chemistry as a Branch*, s. 10.

²⁹ Tamże s. 27—28.

³⁰ Tamże s. 34 i nast.

Duże znaczenie dla rozwoju poglądów na istotę ciepła miała książka Adaira Crawforda *Experiments and Observation on Animal Heat, and the Inflammation of Combustible Bodies. Being an Attempt to Resolve these Phaenomena into a General Law of Nature*, wydana w Londynie w 1779 r. Książka ta zawiera rozwinięcie koncepcji J. Blacke'a na temat ciepła właściwego (pojemności cieplnej). Uczni francuscy zapoznali się z poglądami A. Crawforda dzięki przedstawicielowi wydawniczemu Francji J. H. de Magellanowi, który nie tylko spopularyzował pracę brytyjskiego uczonego, lecz również sam napisał esej traktujący o ciepłe³¹.

Eksperymentalne badania A. L. Lavoisiera i P. S. Laplace'a nad ciepłem rozpoczęły się w roku 1782 i dotyczyły początkowo pomiarów ciepła właściwego wody i rtęci. Zostały one w 1783 r. opisane we wspólnej ich rozprawie *Mémoire sur la chaleur* czyli *Rozprawie o ciepłe*. Trudno jednoznacznie rozstrzygnąć, kto jest autorem poszczególnych rozdziałów tej pracy. Przytoczę jedną, dość wiarygodną, opinię na ten temat.

„Przy bliższej analizie możemy wyróżnić te części pracy, — pisał H. Guerlac — przy powstaniu których decydującą rolę odegrał Laplace. Z czterech rozdziałów, które składają się na rozprawę, Lavoisierowi można z całą pewnością przypisać tylko ostatni. Pierwszy rozdział traktujący o naturze ciepła oraz o nowej metodzie pomiaru jego wartości, nosi wyraźne piętno myśli Laplace'a. Rozdział drugi, stanowiący rzeczowe sprawozdanie z przeprowadzonych doświadczeń kalorymetrycznych, możnaby zapewne przypisać zarówno jednemu, jak i drugiemu. Trzeci jest niewątpliwie oryginalnym dziełem Laplace'a, a czwarty, traktujący o spalaniu i oddychaniu — ujęciem Lavoisiera”³².

Powyższa opinia eksponuje raczej wkład P. S. Laplace'a do *Rozprawy o ciele*, umniejszając — być może słusznie — wkład A. L. Lavoisiera.

Interesujący jest zwłaszcza rozdział pierwszy rozprawy, w którym odznaleźć można fragmenty poświęcone dwu konkurencyjnym teoriom ciepła. Zgodnie z pierwszą, którą A. L. Lavoisier wyznawał już w latach 70-tych, ciepło jest płynem (fluidem) zdolnym do przenikania wszystkich ciał, a także do wiązania się z nimi, wpływając przy tym na ich stan skupienia. Tak więc ciepło to tyle, co wspomniana przedtem materia ognista. Koncepcja ta nawiązuje — w moim przekonaniu — do teorii flogistonu. Można też sądzić, że nawiązał do niej na początku XX w. D. I. Mendelejew wysuwając hipotezę eteru kosmicznego, który miał być szczególnie lekkim, najlżejszym pierwiastkiem chemicznym, zdolnym do przenikania wszystkich ciał. Zgodnie z drugą teorią, którą wyznawał P. S. Laplace, ciepło jest ruchem niewidzialnych cząstek materii. Koncepcja ta z kolei nawiązała — moim zdaniem — do poglądów Newtona. Jest możliwe, że kinetyczna teoria ciepła, wysunięta przez P. S. La-

³¹ Por. J. H. de Magellan: *Essai sur la nouvelle théorie du feu élémentaire et de la chaleur des corps*. „Roziers Journal” 1780.

³² H. Guerlac, *Chemistry as a Branch...*, s. 51.

place'a, została temu uczonemu zasugerowana przez lekturę prac D. Bernoulliego, J. Deluca i innych.

Jednak autorzy *Mémoire sur la chaleur* nie deklarują się wyraźnie, po której stoją stronie, sądząc zapewne, że wybór takiej czy innej interpretacji istoty ciepła nie ma decydującego wpływu na eksperymentalną część ich pracy. Czyżby to była zapowiedź pozytywistycznych tendencji we francuskiej nauce XIX stulecia, których reprezentatywną postać stanowią dzieła A. Comte'a, C. Bernarda i M. Berthelota?

Z drugiej strony jednak wcale nie pozytywnie brzmi następująca deklaracja A. L. Lavoisiera:

„Nie można prawie pojąć tych zjawisk (chodzi o termiczną rozszerzalność ciał — S.Z.) bez przyjęcia, że istnieje jakiś szczególny płyn, którego nagromadzenie jest przyczyną ciepła i którego brak jest przyczyną zimna. Nie ulega wątpliwości, że płyn ten mieści się między cząsteczkami ciała, że je rozsuwa i zajmuje miejsce, które pozostawiają cząsteczki po sobie. Wraz z bardzo licznymi fizykami nazywam ten płyn, czymkolwiek by on był, płynem ognistym, materią ciepła i ognia. Nie przeczę, że istnienie tego płynu jest do pewnego stopnia hipotetyczne”³³.

Można rzeczywiście sądzić, że refleksje na temat istoty ciepła nie stanowiły dla A. L. Lavoisiera i P. S. Laplace'a sprawy najważniejszej, skoro po zaprezentowaniu wspomnianych wcześniej dwóch koncepcji ciepła przystąpili natychmiast do specjalistycznych rozważań na tematy ciepła właściwego względnego. Ciepło właściwe względne definiują oni jako stosunek różnych ilości ciepła niezbędnego do przeprowadzenia takich samych ilości ciał przez ten sam przedział temperatury. Opisują przy tym metodę mieszania, stosowaną już przez A. Crawforda i J. H. Magellana. Według tej metody stosunek ciepła właściwego dwóch substancji o właściwych temperaturach wyjściowych wyraża się wzorem:

$$\frac{q}{q'} = \frac{m'(b-a')}{m(a-b)},$$

gdzie q i q' symbolizują ciepło właściwe dwóch substancji, m i m' — masy substancji, a i a' — temperatury wyjściowe, b — temperaturę mieszaniny.

Zasługą A. L. Lavoisiera i P. S. Laplace'a jest zwrócenie uwagi na ograniczoną stosowalność metody mieszania. Głównym mankamentem tej metody była niemożliwość określenia ilości ciepła, które wywiązywały się lub zostały pochłonięte podczas reakcji chemicznej mieszanych substancji, nie mówiąc już o reakcjach typu spalania — tak interesujących A. L. Lavoisiera. Z tego względu autorzy *Mémoire sur la chaleur* zrezygnowali ze stosowania tej metody, opracowując metodę tzw. kalorymetra lodowego (1782).

Problem priorytetu wynalezienia kalorymetru, zwłaszcza zaś kalorymetru

³³ Cytuję za R. Mierzeckim, *Pojęcie pierwiastków nieważkich*, s. 12—13. Dalsze fragmenty tego artykułu poświęcone są Jędrzejowi Śniadeckiemu, który idee A. L. Lavoisiera przeniósł na grunt polski.

lodowego, jest sam w sobie interesującym tematem. Niektórzy historycy chemii — na przykład J. I. Sołowiew — sądzą, że pierwszym wynalazcą kalorymetru był J. Black³⁴. Inni — na przykład H. Guerlac — twierdzą, że J. Black ani kalorymetru nie zaprojektował, ani też go nie stosował, a co więcej — wskazują na A. L. Lavoisiera jako na twórcę tego przyrządu (ściślej kalorymetru lodowego), dodając przy tym, że ideę kalorymetru podał P. S. Laplace³⁵. Sugestia taka jest do przyjęcia. Istotnie bowiem idea kalorymetru lodowego wskazuje na autorstwo kogoś, kto myślał raczej kategoriami matematyka aniżeli chemika.

Idea kalorymetru lodowego — opisanego w *Mémoire sur la chaleur* — jest prosta. Jest nim kula lodowa wydrążona w środku, o ściankach zabezpieczających przed wymianą ciepła z otoczeniem. Na skutek wprowadzenia do wnętrza tej kuli ciała o temperaturze wyższej aniżeli temperatura topnienia lodu część jego ulega stopnieniu. Masa stopionego lodu, przy założeniu braku wymiany ciepła z otoczeniem, jest proporcjonalna do ilości ciepła oddanego przez stygnące ciało. Metoda ta nie znalazła praktycznie zastosowania w późniejszych pomiarach kalorymetrycznych (termochemicznych). Zmodyfikował ją w ok. 80 lat później R. W. Bunsen (1811—1899), przy czym istotna modyfikacja polegała na zastąpieniu pomiaru masy stopionego lodu pomiarem zmiany objętości przy przemianie fazowej: lód — woda. Kalorymetr lodowy został dalej zmodyfikowany w latach międzywojennych przez W. Świętosławskiego i jego współpracowników, stając się przyrządem przydatnym w pracy termochemicznych³⁶.

Za pomocą kalorymetru lodowego A. L. Lavoisier i P. S. Laplace wykonali pomiary ciepła właściwego, ciepła oddychania i ciepła spalania. Oznaczyli ciepło spalania takich substancji, jak: fosforu, węgla drzewnego, węgla kamiennego, oliwy, wosku, eteru, wodoru itd.

Według niektórych historyków chemii oznaczenia ciepła spalania substancji, wykonane właśnie przez A. L. Lavoisiera i P. S. Laplace'a, zapoczątkowały nową gałąź chemii — termochemię. Stanowisko takie zajmował m.in. Iwan A. Kabłukow, profesor Uniwersytetu Moskiewskiego, pisząc o tym w rozdziale pierwszym („Krótki historyczny zarys rozwoju termochemii”)³⁷ swego podręcz-

³⁴ Por. J. I. Sołowiew, *Termochimija*, s. 128.

³⁵ H. Guerlac, *Chemistry as a Branch*, s. 58. A. L. Lavoisier nie ukrywał, że ideę kalorymetru lodowego zawdzięczał P. S. Laplace'owi. Nazwa „kalorymetr” („calorimetre”) została natomiast zaproponowana przez A. L. Lavoisiera.

³⁶ Por. W. Zielenkiewicz, *Zarys historii rozwoju kalorymetrii*, s. 8—9. W cytowanym już podręczniku *Termochemia* (1928) W. Świętosławski na str. 11 podaje opis kalorymetru lodowego, twierdząc w tekście głównym, że kalorymetr lodowy nie ma większego zastosowania w termochemii. Jednocześnie w przypisie na tej samej stronie — dodaje, że „[...] w ostatnich czasach kalorymetr lodowy znalazł zastosowanie do pomiarów ciepła spalania substancji organicznych w tzw. mikrobombie”. Por. też książkę M. M. Popowa: *Termometrija i kalorimetrija*. Moskwa 1954 oraz studium T. H. Ludwiga i W. A. Smeatona: *The Ice Calorimeter of Lavoisier and Laplace and Some of its Critics*. „Annales of Science” 1971 nr 31.

³⁷ I. A. Kabłukow, *Osnownyja naczala*, wyp. 3 s. 1—2.

nika chemii fizycznej z 1910 r. Nie analizował on wkładu poszczególnych autorów *Mémoire sur la chaleur* w dzieło tworzenia termochemii. Przypisywał im natomiast priorytet w zakresie odkrycia pierwszego podstawowego prawa termochemii. Brzmi ono w ujęciu A. L. Lavoisiera i P. S. Laplace'a cytowanym przez I. A. Kabłukowa, następująco: „Wszelkie zmiany ciepła, których doznaje układ ciał podczas przejścia z jednego stanu w drugi, dokonują się w odwrotnym porządku, gdy układ powraca do swojego stanu początkowego”. „Zasada ta — komentuje dalej I. A. Kabłukow — wysunięta przez Lavoisiera i Laplace'a jest podstawowym prawem termochemii i w dzisiejszych czasach stanowi ona logiczną konsekwencję prawa zachowania energii w zastosowaniu jej do zjawisk cieplnych i chemicznych”³⁸.

H. Guerlac cytuje również przytoczony przez I. A. Kabłukowa fragment z *Mémoire sur la chaleur*, przypisując jednak jego autorstwo P. S. Laplace'owi. Opinię swoją podbudowuje przypisem, w którym powołuje się na J. R. Partingtona *A History of Chemistry*³⁹.

Interesujące jest jednak, że według J. R. Partingtona z cytowanego fragmentu wynika podstawowe prawo termochemii.

Inni autorzy, na przykład J. I. Sołowiew, nie wypowiadają na ogół tak radykalnych sformułowań, chociaż przyznają, iż A. L. Lavoisier i P. S. Laplace „po raz pierwszy w dziejach ustalili — że ciepło reakcji jest wielkością charakterystyczną dla tworzenia się danego związku”⁴⁰.

Nie jest moim zadaniem przedstawienie całokształtu badań kalorymetrycznych czy termochemicznych przeprowadzonych przez A. L. Lavoisiera i P. S. Laplace'a. Nie zamierzam też wypowiadać się w sprawie priorytetu tych uczonych w odkryciu podstawowego prawa termochemii czy też sformułowanej później zasady maksymalnej pracy. Istotny natomiast wydaje się fakt włączenia obu uczonych francuskich w nowy nurt czy nową tematykę rozwijaną wcześniej na Wyspach Brytyjskich i w Szwecji, zwłaszcza zaś opracowanie metody kalorymetru lodowego, umożliwiającą pomiar odpowiedniego ciepła reakcji chemicznych. Przynależność ten zapowiadał nową epokę w dziejach chemii, w której więcej miało zależeć od trafnie obmyślonej aparatury, a mniej od spekulacji filozoficznych, dotyczących interpretacji uzyskanych rezultatów doświadczalnych. Takie były realia termochemii w XIX i XX w.

³⁸ Tamże s. 3—4.

³⁹ Por. J. R. Partington: *A History of Chemistry*. Vol. 3. London 1962 s. 428. Por. też G. W. Bykow: *Istorija klassiczeskoj teorii chemiczeskogo strojenija*. Moskwa 1960, s. 183.

⁴⁰ J. I. Sołowiew, *Tiermochimija*, s. 130. Autor ten nie interpretuje cytowanego przez I. A. Kabłukowa i H. Guerlaca fragmentu z *Mémoire sur la chaleur* jako podstawowego prawa termochemii, twierdząc, że „[...] owo twierdzenie, wypowiedziane jedynie jako reguła ogólna, w pracy Lavoisiera i Laplace'a nie znalazła ścisłego doświadczalnego potwierdzenia i dowodu” (s. 130). Warto dodać, że W. Świątosławski w podręczniku *Termochemia* (1928) w ogóle nie omawia tego problemu, wymieniając A. L. Lavoisiera tylko raz i to w kontekście dotyczącym dziejów metod spalania związków chemicznych (s. 67). Nie jest to chyba po prostu przeoczenie.

Nasuwa się tutaj uwaga, iż w poglądach — prezentowanych przez A. L. Lavoisiera — jest jakieś pęknięcie, rysa nie pozwalająca mu na zupełne oderwanie się od flogistonowej tradycji. Chodzi o koncepcję „materii ognistej”, „cieplika” czy — najogólniej mówiąc — „ciepła”. Koncepcja ta nie posuwała naprzód zrozumienia, czym jest ciepło. Bardziej perspektywiczne w swoim rozwoju były na ten temat poglądy P. S. Laplace’a, które zresztą oddziaływały na stanowisko A. L. Lavoisiera. Wpływ P. S. Laplace’a na A. L. Lavoisiera uwidacznia się jednak najwyraźniej w zakresie rozumienia powinowactwa chemicznego, A. L. Lavoisier starał się bowiem ująć powinowactwo chemiczne w terminach sił przyciągania, co może sugerować, przeniesienie na mocy analogii rozważań P. S. Laplace’a nad siłami przyciągania w systemie planetarnym na teren chemii. Nie jest wykluczony też wpływ O. T. Bergmana (1735—1784).

Jaki wniosek można by sformułować na podstawie tych rozważań? Otóż sądzę, że oznaczanie ciepła spalania, któremu A. L. Lavoisier i P. S. Laplace poświęcili wiele miejsca w *Mémoire sur la chaleur*, stanowiło realizację programu badawczego A. L. Lavoisiera, nie zaś P. S. Laplace’a. Był to program z zakresu chemii, a nie fizyki, gdyż — jak twierdzi A. L. Lavoisier — „chemia powinna postawić sobie za cel poznanie wszystkich tych sił, obliczenie ich, przypisanie im wartości liczbowych. Zmierza ona do tego wolnymi krokami, nie jest jednak wykluczone, że cel ten nie zostanie osiągnięty”⁴¹.

Realizacja tego celu była sprawą stosowanej metody z jednej strony, z drugiej zaś — teoretycznych interpretacji uzyskanych danych doświadczalnych. W związku z tym skłaniałbym się do następującej tezy: metoda stosowana przez A. L. Lavoisiera i P. S. Laplace’a, a konkretnie metoda kalorymetryczna była perspektywiczna — potwierdził to rozwój termochemii aż do czasów nam współczesnych; cel ten aktywizował wysiłki badawcze A. L. Lavoisiera i jego następców (trudno, oczywiście, mówić o następcach P. S. Laplace’a w dziedzinie chemii), przyczyniając się do przekształcenia w XIX w. Lavoisierowskiego programu badań ciepła spalania w dział chemii fizycznej — termochemię. Interpretacje filozoficzne uzyskanych danych doświadczalnych były natomiast w przypadku A. L. Lavoisiera anachroniczne, stanowiły bowiem cofnięcie się na pozycje flogistyków; w przypadku P. S. Laplace’a zaś okazały się przedwczesne, dopóki nie uzyskano wiarygodnych danych doświadczalnych, na których można było się opierać. Co więcej: termochemia w wydaniu swych najwybitniejszych przedstawicieli — H. I. Hessa, J. Thomsena, M. Berhelota, W. F. Ługinina czy W. Świątosławskiego — a więc należących do kierunku energetycznego w dziejach powinowactwa chemicznego — nie wykorzystwała w ogóle (sic!) takich czy innych interpretacji filozoficznych, dotyczących istoty ciepła. Jest to jednak okres, którego nie mogę tutaj omawiać.

W XIX w. próby określenia, czym jest ciepło, wymykają się chemikom, jeśli w ogóle można powiedzieć, że kiedykolwiek podejmowali je oni jako

⁴¹ H. Guerlac, *Chemistry as a Branch*, s. 79.

chemicy. A. L. Lavoisier, o którym była mowa, wypowiedział się na temat ciepła jako fizyk, podobnie zresztą jak P. S. Laplace. Problematyka, dotycząca istoty ciepła, stała się w XIX w. domeną fizyków⁴², którym przestał już wystarczać program badawczy — wyznaczony nazwiskami Galileusza i Newtona, a więc program mechaniki. Ciepło zostało uznane za formę energii, nawiązując tym sposobem do koncepcji P. S. Laplace'a. Na porządku dziennym stanął problem zasady zachowania energii⁴³.

Warto wspomnieć na zakończenie, że program badań termochemicznych A. L. Lavoisiera był w pierwszej połowie XIX w. realizowany przez najwybitniejszych uczonych. I tak B. Thomson (1753—1814), zwany też hrabią Rumfordem, oznaczył ciepło spalania drewna, oliwy, alkoholu etylowego i innych substancji; H. Davy (1778—1829) — ciepło spalania niektórych gazów; J. Dalton (1766—1844) — ciepło spalania niektórych gazów, cieczy i ciał stałych.

„Na podstawie tych badań nie ustalono — stwierdza I. A. Kabłukow — żadnych wniosków ogólnych, jeśli nie liczyć reguły Dulonga (okazała się ona przy dalszych badaniach nietrafna), według której ciepło spalania jakiegokolwiek związku chemicznego jest równe sumie spalania jego składowych części”⁴⁴.

Wspomniana dopiero co reguła P. L. Dulonga (1785—1838) została sformułowana w nowej sytuacji, w której znalazła się chemia, pamiętajmy bowiem, że na początku XIX w. ogłoszona została przez J. Daltona atomistyczna hipoteza budowy materii, uznana wówczas za koncepcję składu chemicznego (sic!). P. L. Dulong stosował po prostu zasadę addytywności w odniesieniu do zjawisk chemicznych. Zasada addytywności była już stosowana przez A. L. Lavoisiera, ale w odniesieniu do mas reagentów. Zastosowanie jej na mocy analogii do przemian cieplnych było ważnym wydarzeniem, niezależnie od trudności jej weryfikacji czy falsyfikacji w pierwszej połowie XIX w. Reguła P. L. Dulonga potraktowana dość lekceważąco przez I. A. Kabłukowa, dynamizowała jednak badania termochemików XIX w., jak H. V. Regnaulta (1810—1878), F. Neumanna (1798—1895) czy H. Koppa (1817—1892). Prace P. L. Dulonga i A. T. Petita, które doprowadziły do sformułowania prawa doświadczalnego noszącego ich nazwiska — sugerowały istnienie prawidłowości w obszarze zjawisk interesujących termochemię. W klimacie tych dyskusji powstały prace wspomnianego na początku tego artykułu H. I. Hessa. Uczony ten już w latach 30-tych XIX w. głosił że „wydzielane ciepło jest miarą powinowactwa”⁴⁵, formułując podstawowe prawo

⁴² Por. dwutomowe dzieło S. G. Brush: *The Kind of Motion we Call Heat*. Amsterdam-New York-Oxford 1976.

⁴³ Por. Y. Elkana: *The Discovery of the Conservation of Energy*. Cambridge 1975; por też T. S. Kuhn: *Energy Conservation as an Exemplar of Simultaneous Discovery*. W: M. Cladget (ed.) *Critical Problems in the History of Science*. Wisconsin 1955.

⁴⁴ I. A. Kabłukow, *Osnownyja naczala*, s. 4—5.

⁴⁵ Por. list H. I. Hessa z 28 grudnia 1840 r. do J. J. Berzeliusa. List ten znajduje się w Archiwum J. J. Berzeliusa w Sztokholmie.

termochemii głoszące, że sumaryczny efekt cieplny danego procesu chemicznego zależy tylko od początkowego i końcowego stanów układu reagentów, nie zależy zaś od stanów pośrednich (1840).

Jeżeli przyjąć, że termochemia jako wyodrębniona specjalność chemii fizycznej rozpoczęła swe istnienie od sformułowania podstawowego prawa termochemii, to uzasadniona jest teza, iż dyscyplina ta ukonstytuowała się w 1840 r. Jeżeli jednak przyjąć drugie kryterium E. Geblewicza, wówczas rozstrzygnięcie problemu powstania termochemii jest sprawą otwartą. Jeżeli wreszcie przyjmujemy trzecie kryterium E. Geblewicza, to okaże się, że powstanie termochemii należałoby zlokalizować dopiero w XX w. (lata międzywojenne), gdy W. Świętosławski i jego współpracownicy podjęli problematykę praktycznych zastosowań pomiarów termochemicznych. Osobiście skłaniam się do poglądu, iż określenie czasu powstania termochemii jest sprawą otwartą. Gdyby bowiem okazało się, że to nie H. I. Hess, a ktoś inny — na przykład A. L. Lavoisier czy P. L. Dulong sformułowali po raz pierwszy podstawowe prawo termochemii, wówczas — poczynając od momentu sformułowania owego prawa skłonny byłbym widzieć początki termochemii. Ponieważ jednak nie mam jednoznacznej opinii na ten temat, poprzestanę na stwierdzeniu następującym.

Każda nauka, jej dział, czy specjalność zaczynać muszą od *explixite* lub *implicite* formułowanych programów badawczych, realizowanej w codziennej praktyce poznawania rzeczywistości. Pierwszy program badań termochemicznych wyłonił się — jak mogę sądzić — u A. L. Lavoisiera z ogólniejszego fizycznego programu badań kalorymetrycznych, inspirowanego przez fizyczną i chemiczną tradycję — wyznaczoną nazwiskami jego szkockich i szwedzkich prekursorów oraz ogólną filozoficzną, wcale nie pozytywistyczną, tradycję myślową, do której nawiązał A. L. Lavoisier.

Rozważania powyższe — jak miemam — zainteresować mogą nie tylko chemików i historyków chemii, lecz także filozofów i metodologów nauk empirycznych; przede wszystkim zaś tych, którzy patrzą na naukę z perspektywy badań nad konkretnym jej rozwojem.

Autor sądzi, że badaniom historycznym nad nauką należy przyznać priorytet w stosunku do badań filozoficznych i metodologicznych jeśli chce się naprawdę uzyskać wiarygodny wizerunek dziejów nauki. Odwrócenie tej kolejności prowadzić może do wypaczonej oceny dokonań uczonych przeszłości.

Recenzenci: Roman Mierzecki, Adam Synowiecki

C. Замецки

НАЧАЛА ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Нынешняя статья затрагивает вопрос о времени возникновения термохимии как отдельной дисциплины в рамках физической химии. Автор использовал, с одной стороны, источники по истории химии, с другой — методологические труды. В статье прово-

дится попытка доказать тезис, что проблема времени возникновения термохимии в свете обиходных методологических трактовок еще не решена. Автор придерживается мнения, что если мы стремимся к получению совершенно достоверной картины истории науки, то следует отдать предпочтение исследованиям по истории науки перед философскими и методологическими исследованиями. Отход от этой последовательности может привести к искажению оценки достижений ученых прошлого.

S. Zamecki

AT THE SOURCES OF THERMOCHEMICAL RESEARCH

This article raises the problem of the time of formation of thermochemistry as a separate speciality within physical chemistry. The author has on the one hand made use of source materials by historians of chemistry and on the other methodological ones. The article tries to prove the thesis that the setting of the time of formation of thermochemistry is in the light of commonly used methodological approaches an open problem. The author is of opinion that historical studies on science should be granted primacy over philosophical studies if one wants to achieve an authentic image of the history of science. A reversal of this sequence might lead to a distorted evaluation of attainments of scientists of the past.