

Zamecki, Stefan

Metodologiczne aspekty odkrycia praw stechiometrycznych : subdziedzina chemii na przełomie XVIII i XIX w.

Kwartalnik Historii Nauki i Techniki 35/2 - 3, 285-312

1990

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)

METODOLOGICZNE ASPEKTY ODKRYCIA PRAW
STECHEIOMETRYCZNYCH. SUBDZIEDZINA CHEMII NA PRZEŁOMIE
XVIII I XIX W.

UWAGI WSTĘPNE

Przełom XVIII i XIX w. stanowił okres, o którym w sposób uzasadniony można orzec, że charakteryzowało go umocnienie się *kwantytatywnej* linii genetycznej w dziejach subdziedziny chemii. Biorąc pod uwagę fakt, że owa linia genetyczna wiązała się ze stale postępującą *matematyzacją* w zakresie stosowanych metod badawczych i wyrażania uzyskanych rezultatów w operatywnym języku, mógł J. W. van Spronsen — wybitny holenderski historyk subdziedziny chemii — z dużą dozą słuszności zatytułować swój referat wygłoszony na XVIII Międzynarodowym Kongresie Historii Nauki (Hamburg — Monachium, 1989), w sposób dość prowokujący: *200 years mathematical chemistry*¹. Z pewnością jednak wielu czytelnikom owa rocznica uwidoczniła w tytule referatu kojarzy się raczej z opublikowaniem słynnego dzieła Antoine-Laurenta Lavoisiera: *Traité élémentaire de chimie* (1789). Zaledwie pięć lat później, a mianowicie 8 maja 1794 r. uczone ten i inne osoby popierające monarchię zostali ścięci na gilotynie na Place de la Révolution w Paryżu jako, uznani przez Trybunał Rewolucyjny, wrogowie ludu Francji.

O Lavoisierze (1743-1794) można powiedzieć, że wiele uczynił w zakresie przekształcania subdziedziny chemii. W opinii potomnych dokonał on tzw. Rewolucji Chemicznej, której konceptualnym wyrazem jest

¹ Por. *XVIIIth International Congress of History of Science. General Theme: Science and Political Order. 1st-9th August 1989. Hamburg-Munich.*

wspomniane jego dzieło. Na temat istoty tego, czego dokonał, a co denotuje imię własne „Rewolucja Chemiczna”, od wielu lat spierają się dziejopisi, wypowiadając supozycje rozmaite, jak na przykład tę, że Lavoisier zerwał całkowicie z dawniejszą chemią rozwijaną pod przemożnym wpływem Georga Ernsta Stahla (1660-1734) a znaną pod nazwą „chemii flogistonowej”. Ostatnio ta wersja rozumienia tego, czego dokonał Lavoisier, zdaje się ustępować innej, głoszącej, że samo użycie imienia własnego „Rewolucja Chemiczna” (często z dopiskiem: „XVIII wieku”) jeszcze niczego nie przesądza co do charakteru dokonań wybitnego Francuza. Dokonania te trzeba ponownie dokładnie przestudiować — głoszą wyraziciele nowego kierunku w historii subdziedziny chemii — nie sugerując się przy tym swoiście wartościującym brzmieniem użytych słów. Wyrazem tych tęsknot za precyzją wypowiedzania się jest opublikowany w 1988 r. na łamach amerykańskiego „Osirisa” blok artykułów poświęconych, jak głosi tytuł, Rewolucji Chemicznej².

Wspominam o A.-L. Lavoisierze z tego względu, że stanowił on swoisty punkt odniesienia dla uczonych następnych generacji, które realizowały kwantytatywną linię genetyczną w dziejach subdziedziny chemii. W praktyce wszyscy chemicy po Lavoisierze uprawiali swą specjalność w sposób kwantytatywny. Oczywiście nie był on pierwszym chemikiem, który tak czynił. Byli przed nim inni, że wymienię choćby flogistyków z G. E. Stahlem na czele. W XVII w. kwantytatywną linię genetyczną realizował m.in. W. Homberg, zaś w XVIII w. wyróżnili się: E. F. Geoffroy, T. Bergman, C. F. Wenzel, R. Kirwan, A.-F. Fourcroy, L. B. Guyton de Morveau, J. B. Richter, C.-L. Berthollet, J. L. Proust, J. Dalton i bardzo wielu innych.

Uwagi powyższe powinny wystarczyć jako opis tła dziejowego, na którym rozgrywały się wydarzenia stanowiące przedłużenie osiągnięć A.-L. Lavoisiera. Osiągnięcia te były znaczące, wszelako dalszy rozwój badań w ramach subdziedziny chemii wymagał sformułowania *praw ilościowych*, które pozwalałyby na opisywanie, wyjaśnienie i przewidywanie zjawisk w ramach tej właśnie subdziedziny. Prawo zachowania masy, a ściślej prawo zachowania pierwiastków, sformułowane przez Lavoisiera, chociaż przyjmowane milcząco przez wielu chemików przed nim,

² Por. artykuły zamieszczone [W:] „Osiris” 1988 vol. 4, w szczególności zaś: A. Donovan: *Introduction*; J. B. Gough: *Lavoisier and the Fulfillment of the Stahlian Revolution* R. Siegfried: *The Chemical Revolution in the History of Chemistry*; C. E. Perrin: *Research Traditions, Lavoisier, and the Chemical Revolution*; F. L. Holmes: *Lavoisier's Conceptual Passage*; S. H. Mauskopf: *Gunpowder and the Chemical Revolution*; J. G. McEvoy: *Continuity and Discontinuity in the Chemical Revolution*; A. Donovan: *Lavoisier and the Origins of Modern Chemistry*. Por. też I. S. Dmitriew: *Istota i rezultaty „Rewolucji Chemicznej” XVIII wieku*. Z języka rosyjskiego przełożył Stefan Zamecki. „Kwartalnik Historii Nauki i Techniki” 1989 nr 1.

stanowiło zbyt ubogą, choć niezbędną podstawę dla dalszego rozwijania subdziedziny chemii. Ocena taka w żadnej mierze nie umniejsza osiągnięć Lavoisiera, które omawiane są w cytowanych dopiero co artykułach.

J. B. RICHTERA PRAWO RÓWNOWAŻNIKÓW

Wspomniane wcześniej prawa ilościowe w ramach subdziedziny chemii to przede wszystkim prawa spokrewnione z prawem zachowania pierwiastków. Określa się je niekiedy mianem „podstawowych praw chemii”. Wyrażenie to wprowadził radziecki historyk subdziedziny chemii — W. I. Kuzniecowa w książce *Ewolucja przedstawień ob osnownych zakonach chimii*³. Kontekst, w którym autor ten wprowadził to wyrażenie, jest następujący: „Do podstawowych praw i teorii chemii zalicza się zwykle prawa stechiometryczne, prawo okresowości, przesłanki teoretyczne dotyczące budowy chemicznej oraz teorie z zakresu kinetyki chemicznej. Prawa i teorie tego typu są jednak nierównoważne w tym sensie, że niektórym z nich można podporządkować wszystkie zjawiska chemiczne, zaś innym tylko część zjawisk występujących w nauce chemicznej. W literaturze z zakresu chemii do chwili obecnej są rozwijane tradycyjne poglądy na stosunki stechiometryczne jako najważniejszą prawidłowość warunkującą powstawanie związków chemicznych. Poglądy tego typu są już jednak przestarzałe: powstawanie związków chemicznych znacznie częściej przebiega niezależnie od proporcji stechiometrycznych”⁴.

Ewaluacyjny motyw wypowiedzi W. I. Kuzniecowa wskazuje na prezentystyczny podtekst jego książki, skonkretyzowany m.in. w zakresie rozważań na temat odkrycia praw stechiometrycznych, w szczególności *prawa stałości składu* związków chemicznych. Prawo to bywa niekiedy nazywane „prawem stałych stosunków wagowych”, co jest o tyle wprowadzające w błąd, że może sugerować nie tyle statyczny aspekt przedmiotu badań, ale dynamiczny. Ściśle rzecz biorąc, co innego głosi teza, że na przykład — skład chemicznie czystej wody (H_2O) jest zawsze stały, ponieważ jest to definicyjna cecha tej substancji odróżniająca ją od innych substancji, a co innego teza, że składniki wody — wodór i tlen — zawsze reagują w stałych stosunkach wagowych tworząc właśnie wodę. Intuicyjnie pierwsza teza w sposób oczywisty jest prawdziwa, podczas gdy prawdziwość status drugiej wydaje się intuicyjnie otwarty, w pewnych bowiem warunkach może powstać także woda utleniona (H_2O_2).

³ W. I. Kuzniecowa: *Ewolucja przedstawień ob osnownych zakonach chimii*. Moskwa 1967. Por. przekład polski Czesława Krepskiego: *Podstawowe prawa chemii — ewolucja poglądów*, s. 9.

⁴ *Podstawowe prawa chemii...*, s. 9.

Nazwa „Prawo stałych stosunków wagowych” zapewne dlatego upowszechniła się w niektórych kręgach chemików i historyków subdziedziny chemii, że chodziło o odróżnienie desygnatu tej nazwy od desygnatu nazwy podobnej, a mianowicie „Prawo stałych stosunków objętościowych”, które wskazuje na dynamiczny aspekt przedmiotu badań. Podany przykład wody z jednej strony, z drugiej zaś wodoru i tlenu jest zapewne już dziś trywialny jako nader prosty, wszelako bywają bardziej skomplikowane. I tak, w czasie nitrowania nitrobenzenu powstają trzy izomeryczne dwunitrobenzyny, *meta*-, *orto*- i *para*-, z ilościową przewagą pierwszego z nich. Wszystkie te dwunitrobenzyny mają identyczny skład chemiczny — $C_6H_4(NO_2)_2$, aczkolwiek substraty — nitrobenzen ($C_6H_5NO_2$) i kwas azotowy (HNO_3) — reagują wzajemnie w różnych stosunkach wagowych ze względu na różne produkty reakcji (różne dwunitrobenzyny), przy czym stosunki te zależą od warunków reakcji. W podanym przykładzie pomieszczenie punktu widzenia statyki chemicznej z punktem widzenia dynamiki chemicznej może prowadzić do poważnych nieporozumień.

W słynnym sporze toczonym w latach 1799-1807 między Josephem Louistem Proustem a Claude Louistem Bertholletem wokół idei stałości składu związków chemicznych poszczególne strony nie zawsze dość wyraźnie precyzowały własne stanowisko, a co za tym idzie przedmiot sporu ulegał niekiedy rozmyciu. Nie są wolne od tej ułomności późniejsze przekazy historyków subdziedziny chemii. Stosunkowo niewiele też ukazało się publikacji omawiających wspomniany spór, chociaż wielu autorów podkreśla, że był on wzorcowy pod względem naukowej rzetelności.

Okres, w którym — według opinii historyków subdziedziny chemii — dokonało się odkrycie podstawowych praw chemii (tu: praw stechiometrycznych), a mianowicie prawa równoważników (J. B. Richter), stałości składu czy też — według niektórych — stałych stosunków wagowych (J. L. Proust) i stosunków wielokrotnych (J. Dalton) to przełom XVIII i XIX w. Wszystkie te prawa są wzajemnie spokrewnione ideowo i opierają się na leżącej u ich podstaw idei stałości składu związków chemicznych. Idea ta była przez dłuższy czas milcząco przyjmowana przez chemików aż do czasu, gdy C. L. Berthollet wystąpił z jej krytyką, co nastąpiło rychło po sformułowaniu prawa stałości składu przez Prousta.

Idea stałości składu związków chemicznych była żywa wśród chemików przynajmniej od końca XVII w. m.in. dzięki pracom Wilhelma Homberga (1652-1715), który w latach 1699-1702 przeprowadził ilościowe badania głównie dotyczące reakcji kwasów z zasadami⁵. Uczony ten

⁵ Por. J. R. Partington: *A Short History of Chemistry*. London 1937; New York, s. 149-150.

już w 1699 r. ustalił równoważne ilości kwasów, które zubożniają określoną ilość potażu, czyli technicznego węgla potasu. Osiągnięcie to, które skłonny jestem interpretować raczej w duchu dynamiki chemicznej aniżeli statyki chemicznej, z pewnością inspirowało wielu uczonych do podejmowania badań sprofilowanych bądź to dynamicznie, bądź to statycznie.

I tak, Henryk Cavendish (1731-1810) w 1766 r. ustalił, że „identyczne ciężary danego kwasu wymagają różnych ciężarów zasad do zubożenia, i nazwał te ciężary zasad równoważnikowymi (*equivalent*)”⁶. Z kolei Carl Friedrich Wenzel (1740-1793) przeprowadził ilościowe badania składu soli opierając się na ustalonych reakcjach między roztworami różnych obojętnych soli. Doszedł do wniosku, że w reakcjach tych powstają różne obojętne sole. Wyniki swych badań opisał w książce: *Lehre von der Verwandtschaft der Kerpör* (1777)⁷. Radziecki historyk subdziedziny chemii — W. I. Kuzniecowa — twierdzi w związku z tym, że fakt powstawania soli obojętnych z innych soli obojętnych „był punktem wyjścia J. B. Richtera, uznającego sól obojętną za połączenie dopełniających się wzajemnie kwasu i zasady, w jego uogólnieniach, które w istocie doprowadziły do odkrycia prawa udziałów”⁸ (czyli: prawa równoważników — S.Z.). Supozycja ta wydaje się wiarygodna, chociaż nie bez znaczenia był ogólny klimat epoki, który wyznaczał poszukiwania wielu chemików w zakresie badań kwantytatywnych. W związku z tym godna uwagi jest ta okoliczność, że idea stałości składu związków chemicznych wyrażana była przed sformulowaniem przez A.-L. Lavoisiera prawa zachowania pierwiastków, co nastąpiło w jego dziele: *Traité élémentaire de chimie* (1789).

Niewątpliwie rola, którą odegrał Jeremias Benjamin Richter (1762-1807) w badaniach zależności kwantytatywnych zasługuje na szersze ujęcie aniżeli jest to możliwe w niniejszym opracowaniu. Niewiele też jest prac pisanych z pozycji historyka subdziedziny chemii na temat osiągnięć Richtera⁹. Tutaj ograniczę się tylko do uwag niezbędnych z punktu widzenia tytułowego tematu niniejszego tekstu.

⁶ Tamże, s. 159.

⁷ Por. tamże, s. 160. Niektórzy przypisują odkrycie tzw. prawa równoważników właśnie C. F. Wenzelowi. Według cytowanego już J. R. Partingtona, za taką interpretację częściowo odpowiedzialny jest J. J. Berzelius, który nie dość precyzyjnie wypowiedział się na ten temat w swej książce *Théorie des proportions chimiques*. (Paris 1819, s. 2). W 1840 r. H. Hess sprostował błąd Berzeliusa, a zresztą ten ostatni w innym miejscu cytowanej pracy (s. 16) uznał J. B. Richtera za odkrywcę wspomnianego prawa równoważników.

⁸ W. I. Kuzniecowa: dz. cyt., s. 25.

⁹ Por. zwłaszcza J. R. Partington: *Jeremias Benjamin Richter and the Law of Reciprocal Proportions I*. „Annals of Science” 1951 vol. 7 s. 173-198; II. tamże 1953 vol. 9 s. 289-314.

Otóż J. B. Richter, urodzony w Jeleniej Górze, był związany głównie z takimi ośrodkami naukowymi, jak Wrocław, Królewiec i Berlin. Studia matematyczne odbył w Królewcu, gdzie słuchał wykładów filozofa I. Kanta; tam też uzyskał doktorat (1789) przedstawiając dysertację: *De usu matheseos in chymia*. Zawiera ona opis oznaczeń ciężarów właściwych substancji, a także rozważania na temat ciężaru flogistonu¹⁰. Zapewne pod wpływem Kanta, Richter potraktował chemię jako „gałąź matematyki stosowanej”, co było raczej postulatem aniżeli opisem ówczesnego stanu rzeczy; poszukiwał tedy prawidłowości kwantytatywnych dotyczących substancji chemicznych. Na dorobek pisarski uczonego składają się prace: 1. *Ueber die neueren Gegenstände der Chemie* (1792-1802, w jedenastu częściach); 2. *Aufangsgründen der Stöchyometrie oder Meskunst chymischer Elemente* (1792-1794, w trzech tomach); 3. *Chemisches Handwörterbuch nach den neuesten Entdeckungen entworfen* (1802-1805, w sześciu tomach). Są to wszystko prace bardzo trudno dostępne, o czym nie omieszkał poinformować już w 1951 r. J. R. Partington w cytowanym dopiero co artykule. Zwraca on nadto uwagę na to, że Richter stosował w swych pracach zarówno teorie flogistonowe, jak i antyflogistonowe, toteż terminologia jego jest „bardzo trudna do zrozumienia”. Szczegółem istotnym prac Richtera jest to, że „stosuje on osobliwe symbole substancji chemicznych zamiast nazw, co przydaje trudności jego czytelnikom. [...] Warto jednak zauważyć, że każdy symbol posiada kwantytatywne znaczenie i ujmuje łączny ciężar substancji”¹¹.

W 1791 r. J. B. Richter empirycznie ustalił, że w wyniku zmieszania roztworów winianu potasu i octanu wapnia wytrąca się winian wapnia zaś octan potasu pozostaje w roztworze, przy czym mieszanina nadal ma charakter obojętny. J. R. Partington przytacza wypowiedź Richtera ze wspomnianej książki *Ueber die neueren Gegenstände der Chemie* (tom I, s. 74), w której mowa, że „znaleziono to w doświadczeniu jako obowiązujące dla wszystkich dekompozycji dzięki podwójnemu powinowactwu, o ile tylko wykorzystane w dekompozycji związki są także obojętne”¹². Nazywa przy tym cytowaną wypowiedź „prawem obojętności” („*law of neutrality*”), dodając przy tym, że zostało ono niesłusznie przypisane C. F. Wenzelowi. Cudysłów, którym Partington opatrzył nazwę owego prawa jest wielce symptomatyczny. W każdym razie z prawa tego, jeżeli już zgodzimy się na taką osobliwą terminologię, Richter wyprowadził wniosek, że jeżeli „składnikami dwu obojętnych związków są *A-a*, *a* oraz *B-b*, *b*, wówczas stosunki mas nowych obojętnych związków

¹⁰ Por. J. R. Partington: *Jeremias Benjamin Richter... I*, s. 173.

¹¹ Tamże, s. 174-175.

¹² J. R. Partington: *A Short History of Chemistry*, s. 162.

wytworzonych w podwójnej dekompozycji (czyli w reakcji wymiany podwójnej — *S.Z.*) są $A-a: b$ oraz $B-b: a$ "¹³.

Należy pamiętać o tym, że J. B. Richter stosował w swych pracach terminologię, która może dziś wprowadzać w błąd, nazywał bowiem „pierwiastkami” kwasy i zasady, a nie tylko autentyczne pierwiastki (czyli — jak wówczas przyjmowano — substancje proste stanowiące kres analizy chemicznej). Z kolei do zasad zaliczał związki, które w roztworach wodnych miały odczyn zasadowy — mogły to być nie tylko wodorotlenki, ale także niektóre tlenki metali oraz niektóre sole (np. wapno palone i potaż). Richterowi udało się oznaczyć równoważne ciężary różnych zasad reagujących z danym ciężarem kwasu, przy czym kwas taki nazywał „pierwiastkiem determinującym” (*elementum determinans*), zaś zasady — „pierwiastkami determinowanymi” (*elementa determinata*). Terminologia ta posłużyła mu do podania najbardziej ogólnego — zdaniem J. R. Partingtona — sformułowania prawa równoważników. I tak, w dziele *Ueber die neueren Gegenstände der Chemie* Richter pisał:

„Jeżeli P jest ciężarem pierwiastka determinującego, zaś ciężary jego pierwiastków determinowanych są a, b, c, d, e etc., Q jest ciężarem innego pierwiastka determinującego, zaś $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon$, etc. są ciężarami jego pierwiastków determinowanych, przy czym a i α , b i β , c i γ , d i δ , e i ε przedstawiają te same pierwiastki; i dalej jeżeli obojętne ciężary $P + a$ i $Q + \beta$, $P + a$ i $Q + \gamma$, $P + c$ i $Q + \alpha$, $P + a$ i $Q + \gamma$ etc. są dekomponowane przez podwójne powinowactwo, przy czym powstające produkty są obojętne, wówczas ciężary a, b, c, d, e etc. będą pozostawać wzajemnie w takim samym stosunku co ciężary $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon$ etc. i na odwrót”¹⁴.

Pamiętając o odmiennym sensie terminów stosowanych przez J. B. Richtera w stosunku do sensu terminów nam współczesnych (ale o tym samym kształcie), możemy bez trudu wykazać prawdziwość podanego sformułowania prawa równoważników dla dwu wybranych *pierwiastków determinujących* (np. kwasu siarkowego i kwasu azotowego) oraz kilku *pierwiastków determinowanych* (np. tlenku magnezu, tlenku wapnia, tlenku strontu i tlenku baru).

¹³ Tamże, s. 162. Jest to wypowiedź samego Richtera, wszelako Partington nie podaje dokładnej informacji odnośnie do źródła, z którego ją zaczerpnął.

¹⁴ J. B. Richter: *Ueber die neueren Gegenstände der Chymie*. IV Lissa 1795 s. 67 (cytuję za J. R. Partingtonem z artykułu jak w przypisie 9, s. 184). Wyrażenie „obojętne produkty” odnosi się do tworów $P + a$, $P + b$, $P + c$ etc. oraz $Q + a$, $Q + \beta$, $Q + \gamma$ etc., przy czym Richter rozróżniał *absolutną obojętność*, gdy kwas i zasada są połączone w „stosunku ciężarów” zaś produkt tego połączenia jest obojętny ze względu na stosowane indykatory, oraz *względą obojętność*, gdy spełniony jest tylko pierwszy warunek.

W 1802 r. ukazał się w Berlinie niemiecki przekład książki C. L. Bertholleta: *Recherches sur les loi de l'affinité*. Tłumaczem był Ernst Gottfried Fischer, który do swego przekładu dołączył streszczenie poglądów J. B. Richtera oraz tabelę ciężarów równoważnikowych kwasów i zasad. Sens tej tabeli jest następujący. Otóż zawiera ona dwie kolumny: pierwsza obejmuje nazwy zasad i przypisane im liczby symbolizujące części wagowe tych zasad (np. potaż = 1605); druga obejmuje nazwy kwasów i przypisane im liczby symbolizujące części wagowe tych kwasów (np. kwas siarkowy = 1000). W celu zubożenia 1605 części wagowych potasu trzeba użyć 1000 części wagowych kwasu siarkowego lub odpowiednio dowolnego innego kwasu z drugiej kolumny w ilości w niej uwidocznionej¹⁵. Ogólnie biorąc, każda liczba występująca w pierwszej kolumnie jest równoważna każdej liczbie występującej w drugiej kolumnie.

Z kolei J. B. Richter, inspirowany przez E. G. Fischera, opublikował w 1803 r. rozszerzoną tabelę równoważników 18 kwasów i 30 zasad. Oto ona w oryginalnym sformułowaniu Richtera (cytuję za J. R. Partingtonem z artykułu jak w przypisie 9, s. 187-188).

Alkalien u. Metalle		Säurem
Thonerde relat.	525	427 Flusspathsäure
Ammoniak	609	577 Kohlensäure
Talkerde	614	700 Wolframsäure
Kalkerde	793	706 Fettsäure
Natron	859	712 Salzsäure
Glucine	1033	755 Zuckersäure
Magnesiumkalk	1144	979 Phosphorsäure
Nikkelkalk	1212	988 Ameisensäure
Eisenkalk	1280	1000 Schwefelsäure
Strontin	1329	1209 Bernsteinsäure
Zinkkalk	1348	1380 Chromiumsäure
Kupferkalk	1416	1405 Salpetersäure
Chromiumkalk	1484	1480 Essigsäure
Agustit relat.	1504	1583 Citronsäure
Kali	1605	1694 Weinsteinsäure
Spiesglanzkalk	1756	2058 Arseniksäure
Kobaldkalk	2096	2237 Molybdänsäure
Goldkalk	2164	3260 Weisser Arsenikkalk
Barit	2222	

¹⁵ Por. J. R. Partington: *A Short History of Chemistry*, s. 163. Przekład książki C. L. Bertholleta ukazał się w 1802 r. w Berlinie pod tytułem: *Untersuchungen über die Gesteze der Verwandtschaft*. Tabela równoważników E. G. Fischera znajduje się na s. 229 książki Bertholleta.

Zinnkalk	2232
Platinkalk	2300
Titankalk	2504
Urankalk	2640
Tellurkalk	2776
Wismuthkalk	3116
Bleykalk	3592
Silberkalk	3728
Molybdänkalk	5496
Quecksilberkalk	5904

Dodam, że z tabeli tej łatwo wyliczyć — zdaniem J. B. Richtera — względne ciężary (*Größenverhältnisse*) wszelkich możliwych do skojarzenia obojętnych związków z uwzględnionych w tabeli zasad i kwasów. Należy po prostu dodać równoważnik zasady do równoważnika kwasu. Reguła ta odpowiada wzorom owych obojętnych związków typu: $P + a$, $P + b$, $P + c$ etc., o których pisał Richter w swym sformułowaniu prawa równoważników, toteż błędne byłoby prezentystyczne podejście do tych formalnych propozycji uczonego. Oczywiście zarówno tabela J. B. Richtera, jak i E. G. Fischera stanowiły swoiste raporty z ustaleń empirycznych, stąd nieuchronnie obciążone były różnymi błędami występującymi w tego rodzaju przypadkach (np. związanymi ze stopniem czystości reagentów). Ustalenia te nie miały też w pisarstwie Richtera i Fischera żadnych interpretacji teoretycznych (tu: atomistycznych¹⁶). Atomistyczna, a przy tym chemiczna podstawa przyszłych interpretacji teoretycznych — w pierwszym ujęciu J. Daltona — powstała w tym samym roku, w którym opublikowana została rozszerzona tabela równoważników, pióra Richtera. Będzie o tym mowa w dalszych fragmentach tego opracowania.

Omawiając osiągnięcia J. B. Richtera w zakresie badań kwantytatywnych trudno nie wspomnieć o wprowadzeniu przez uczonego terminu, który zrobił dużą karierę na początku XIX w. Chodzi o niemiecki termin „Stöchiometrie” (którego polskim odpowiednikiem jest „stechiometria”), wywodzący się z greckich słów „stoicheion” oznaczającego „punkt wyjścia”, „pierwiastek”, oraz „metreo” — „mierzę”. W. I. Kuzniecowa twierdzi przeto, że niemiecki termin „Stöchiometrie” oznaczał dosłownie „pomiar żywiołów, lub pomiar elementarnych podstaw wszystkich substancji, to jest pierwiastków tworzących dowolne ciało przy-

¹⁶ J. B. Richter wprawdzie zbliżył się do niektórych też zaliczanych do chemicznej teorii atomistycznej, niemniej nie akceptował wyjściowej hipotezy metafizycznej wczesnych atomistów o kresie podzielności materii na poziomie tworów badanych przez chemików. Był natomiast przekonany, że materia jest podzielna bez żadnych ograniczeń.

rody”¹⁷. Przypomnę, że trzytomowe dzieło Richtera, opublikowane w latach 1792-1794 miało w swym tytule termin „Stöchiometrie”. Dzieło to można uznać za kontynuację dysertacji doktorskiej Richtera. Obie prace uczonego zwykle zalicza się do tzw. *chemii matematycznej*. Można stwierdzić, że od pracy Richtera i innych badaczy przełomu XVIII i XIX w. (głównie J. L. Prousta, C. L. Bertholleta, J. Daltona) rozwój chemii matematycznej (ściślej: subdziedziny chemii matematycznej) nabrał znaczących impulsów. Niezależnie od tego, wkład Richtera w tym zakresie został przyćmiony przez osiągnięcia odkrywców innych praw stechiometrycznych; co więcej, po jego śmierci niektóre jego ustalenia niesłusznie przypisywano innym badaczom, zaś sam Richter popadł w zapomnienie.

Chciałbym wreszcie stwierdzić, że w XIX w. a częściej w XX w. błędnie utożsamiano chemiczną teorię atomistyczną z prawami stechiometrycznymi. Według amerykańskiego historyka subdziedziny chemii Alana J. Rockego: „Kluczem do stechiometrii jest prawo stosunków równoważnikowych, które w jednej ze swych postaci głosi, że *wszelkie reakcje chemiczne zachodzą w stosunkach wagowych reprezentowanych przez elementarne »ciężary równoważnikowe«*”¹⁸. Uwaga ta stanowi pośrednie wzmocnienie stanowiska tych historyków subdziedziny chemii, którzy chcieliby dorobek Richtera w stechiometrii traktować jako prekursorski w stosunku do osiągnięć J. L. Prousta, a przynajmniej jako dorobek kongenialny. Takie stanowisko zdaje się zajmować W. I. Kuzniecowa, który pisze: „Olbrzymie znaczenie odkrycia prawa udziałów — nawet przed pojawieniem się pojęcia ciężaru atomowego — polega właśnie na tym, że ono właśnie pozwoliło, przyjmując za jednostkę równoważnik pewnego pierwiastka lub grupy pierwiastków, określić stosunki między składnikami tworzącymi związki chemiczne jako liczby proste i całkowite. Pojęcie połączenia prostego lub równoważnika głębiej odsłaniało jedność między jakościową i ilościową stroną substancji, a tym samym zmuszało do studiów procesu; wykazywało, w jakich stosunkach reagują ze sobą substancje”¹⁹.

Niemiecki termin J. B. Richtera „Äquivalenz” w odpowiednich wersjach języków europejskich zaczęła się upowszechniać już w pierwszej dekadzie XIX w. — głównie dzięki pracom Williama Wollastona, który stosował angielski termin „equivalent” już w 1808 r., zaś w 1814 r.

¹⁷ W. I. Kuzniecowa: dz. cyt., s. 25.

¹⁸ A. J. Rocke: *Chemical Atomism in the Nineteenth Century. From Dalton to Cannizzaro*. Ohio 1984 s. 10. Por. też wypowiedź W. I. Kuzniecowa podobnie akcentują rolę odkrycia dokonanego przez Richtera: „Odkrycie prawa udziałów (czyli równoważników — S. Z.) już w pracach Richtera wystąpiło jako podstawa stechiometrii” (s. 33).

¹⁹ W. I. Kuzniecowa: dz. cyt., s. 32.

opublikował sławny artykuł *A Synoptic Scale of Chemical Equivalentents*²⁰. Wcześniej, bo w 1767 r., użył go Henry Cavendish w swym artykule²¹. Polski odpowiednik, a mianowicie „równoważnik” upowszechnił się w drugiej połowie XIX w. z różnym zresztą powodzeniem. Różni XIX-wieczni chemicy posługiwali się tym terminem (lub jego odpowiednikiem) chcąc tym sposobem odciąć się od zbyt — ich zdaniem — metafizycznej terminologii biorącej swój rodowód z książki J. Daltona *A New System of Chemical Philosophy* (1808-1827); tym sposobem dawali wyraz antymetafizycznym (tu: empirystycznym) poglądom. Niejednokrotnie jednak używano go zamiennie z terminami „ciężar atomowy” i „masa atomowa”, powodując tym terminologiczno-pojęciowy zamęt panujący co najmniej do 1860 r., kiedy to odbył się Pierwszy Międzynarodowy Kongres Chemików w Karlsruhe, zwołany właśnie w celu przezwyłączenia tego zamętu²². Ale nawet po tym kongresie niektórzy chemicy unikali terminu „ciężar atomowy” i pokrewnych, preferując termin „równoważnik”.

Jako zwolennik rozwijania chemii matematycznej był J. B. Richter kontynuatorem zastanej tradycji, w której mieści się zarówno W. Homberg, E. F. Geoffroy, jak i A. L. Lavoisier i ich następcy; była to tradycja kwantytatywna, ale nie atomistyczna (w sensie: chemicznej teorii atomistycznej). W tradycji tej ważne miejsce zajmuje francuski uczoney J.-L. Proust, o którym będzie niżej mowa.

J.-L. PROUSTA PRAWO STAŁOŚCI SKŁADU (STAŁYCH STOSUNKÓW WAGOWYCH)

Joseph-Louis Proust²³ (1754-1826), chemik francuski, studia odbył w Paryżu pod kierunkiem wybitnego flogistyka Guillaume-François Rouelle'a²⁴ (1703-1770), tego samego, który był nauczycielem A. N. Lavoisiera. W 1778 r. Proust opuścił Francję udając się do Vergary w Hiszpanii na katedrę chemii, zatwierdzoną (1777) przez króla z inicjatywy Sociedad Vansongada de Amigos del Pois (założonego w 1765 r.) a powstała w celu kształcenia baskijskich *ilustrados*. Nauczanie chemii rozpoczął Proust w 1779 r., przedstawiając na łamach wydawnictwa

²⁰ W. Wollaston: *A synoptic Scale of Chemical Equivalentents*. „Philosophical Transactions of the Royal Society (of London)” 1814 vol. 104 s. 1-22.

²¹ Por. A. J. Rocke, s. 18 (przypis 49); por. też przypis 6 niniejszego opracowania.

²² S. Zamecki: *Pierwszy Międzynarodowy Kongres Chemików w Karlsruhe* (1860). „Wiadomości Chemiczne” 1989 nr 1 (43) s. 13-31.

²³ Ramón Gago w artykule: *The New Chemistry in Spain* (In:) „Osiris” 1988 vol. 4 podaje, że biografowie Prousta wymieniają różne imiona uczonego: Joseph-Louis, Louis-Joseph, Louis) lub po hiszpańsku — Luis); por. tenże: *Biocentenario de la fundación de la Cátedra de Química de Vergara: El proceso de constitución*. „Llull” 1978 nr 2 s. 5-18.

²⁴ Nie mylić z jego bratem, również chemikiem, Hilaire-Marinem (1717-1779).

wspomnianego towarzystwa tekst *Wstępu do kursu chemii*, w którym oświadczył w duchu swego nauczyciela G.-F. Rouelle'a:

„Chemia jest nauką eksperymentalną, której cel nie może być spełniony za pomocą czystego rozumowania, i która nie ma korzyści z akceptowania niczego, co nie jest poznane za pomocą eksperymentu. Zaprawdę, dowód lub samo świadectwo, to wszystko, co powinniśmy zaakceptować, jest do znalezienia w faktach a nie w opiniach: do kwestii przyrody chemik ma dostęp tylko za pośrednictwem eksperymentu, podążając za długimi seriami operacji i prac w poznawaniu porządku i proporcji części, które tworzą ciało: chemik ma także dostęp do kopiowania przyrody dzięki przywracaniu rozpuszczonym ciałom ich wyjściowej egzystencji, i wynik ten służy do dokładnego uzupełniania wyjściowych operacji”²⁵.

Wzmianka o „proporcji części” zdaje się zapowiadać przyszłe stechiometryczne badania Prousta, tym razem przeprowadzone już w Collegio-Academia de Artilleria w Segovii, dokąd udał się w grudniu 1785 r. z poręczenia hiszpańskiego ambasadora w Paryżu, a mianowicie Arandy, a także badania przeprowadzone w Madrycie. Zainteresowanym podają, że Vergarę opuścił Proust w czerwcu 1780 r., po czym udał się do Paryża. Decyzję tę motywował później tym, że nie uzyskał sukcesu w Vergarze i chciał w Paryżu zdobyć bardziej kompletną naukową biegłość w zakresie chemii. Jednak znawca przedmiotu, Ramón Gago, twierdzi w oparciu o dane zgromadzone w hiszpańskich archiwach, że nie jest wykluczone, iż polityczna atmosfera Vergary, w tym zadenuncjowanie Prousta przez studenta, a następnie aresztowanie mogły przyczynić się do podjęcia decyzji wyjazdu z Hiszpanii przez młodego uczonego²⁶.

Dopiero 1 lutego 1792 r. Proust wygłosił swój inauguracyjny wykład w Collegio-Academia de Artilleria, w którym poruszył kwestie natury chemii i jej zastosowań, by następnie przejść do rozważań nad składem atmosfery²⁷. Osobliwe, że już na rok przed tym wykładem Proust opublikował w Segovii pierwszy tom swego antyflogistonowego dzieła: *Anales del Real Laboratorio de Química de Segovia*²⁸. Do tego czasu explicite nie odrzucał teorii flogistonowej. Jest przeto oczywiste, że uczyony nauczał chemii w Segovii według nowej, a mianowicie tlenowej, teorii A. L. Lavoisiera; rekomendował też swym uczniom podręczniki Antoine-

²⁵ L. Proust: *Introducción al curso de química*. [W:] *Extractos de las Juntas Generales Celebradas por la Real Sociedad Bascongada de Amigos del País*. 1779 s. 131-132. Cytuję za R. Gago z artykułu zamieszczonego w „Osirisie” s. 171.

²⁶ Por. R. Gago: dz. cyt., s. 172, zob. przyp. 13.

²⁷ Por. L. Proust: *Discurso que en la abertura del laboratorio de química... pronunció Don Luis Proust*. Segovia 1792.

²⁸ L. Proust: *Anales del Real Laboratorio de Química de Segovia*. Vol. I Segovia 1791; vol. II Segovia 1795.

-Francisa Fourcroya i Jean-Antoine Chaptala. Podręczniki tych autorów rychło w przekładzie hiszpańskim ukazały się drukiem²⁹. Uczeń Prousta, kapitan artylerii Juan Manuel Munárriz opublikował własny przekład dzieła Lavoisiera *Traité élémentaire de chimie*³⁰ i innej jego pracy³¹. Dodam, że sam Proust i inni hiszpańscy chemicy na początku XIX w. odrzucili lub zmodyfikowali niektóre koncepcje Lavoisiera, w szczególności już wówczas anachroniczną tlenową teorię kwasów. W dziele tym wyróżnił się zwłaszcza Juan Manuel de Aréjula (1755-1830), autor pracy *Reflexiones sobre la nueva nomenclatura química...* (1788).

Badania stechiometryczne przeprowadzone przez Prousta stanowiły kontynuację — jeżeli już ograniczyć się do uczonych francuskich — tej linii genetycznej w dziejach subdziedziny chemii, na której umieścić można także Lavoisiera, Fourcroya i Bertholleta. Sam Proust oczywiście pozostawał pod wpływem pisarstwa Lavoisiera, tej jego części, która akcentowała rolę eksperymentu w badaniach nad substancjami. Wszelako uwypuklanie tylko eksperymentalnej warstwy wpływów ze strony tego uczonego na Prousta i innych osiemnastowiecznych i dziewiętnastowiecznych chemików byłoby głoszeniem półprawdy. Lavoisier zachował bowiem pewne motywy właściwe spekulatywnej tradycji, do której sam częściowo nawiązał³². Spekulatywne motywy można odnaleźć także u Prousta, a zwłaszcza jego adwersarza Bertholleta i innych chemików tego okresu.

W 1799 r. J. L. Proust opublikował wyniki swych badań analitycznych dotyczących składu czarnego tlenku miedzi³³. Ponieważ we wszystkich analizach otrzymywał zbliżone dane liczbowe, wyprowadził wniosek, że miedź może łączyć się z tlenem tylko w jednym stosunku wagowym. Oczywiście — ściśle rzecz biorąc — wniosek ten nie wynikał logicznie z opisu wyników danych eksperymentalnych uzyskanych przez Prousta. Co więcej, uczonego ten uogólnił i tak już ogólny wniosek, formułując hipotezę głoszącą, że wszystkie substancje reagują w określonych stałych stosunkach wagowych³⁴. Łatwo zauważyć, że we wniosku tym

²⁹ A.-F. de Fourcroy: *Elementos de historia naturel y de química*. Vol. I Segovia 1793; vol. II Madrid 1793; vol. III Madrid 1795 (w przekładzie Tadeo Lope Aguilara); J.-A. Chaptal: *Elementos de química*. Vol. I-III Madrid 1793-1794 (w przekładzie Higinio Antonio Lorente).

³⁰ A.-N. Lavoisier: *Tratado elemental de química*. Vol. I-II Madrid 1798 (w przekładzie Juana Manuela Munárriza).

³¹ A.-L. Lavoisier: *Arte de fabricar el salino y la potasa*. Segovia 1795 (w przekładzie Juana Manuela Munárriza).

³² Mam na myśli głównie teorię ciepła.

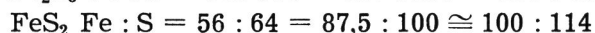
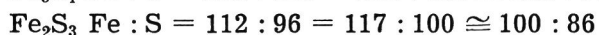
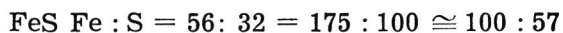
³³ J. L. Proust: *Recherches sur la cuivre*. „Annales de chimie” 1799 vol. 32 s. 26-54.

³⁴ Por. S. C. Kapoor: *Berthollet, Proust and Proportions*. „Chymia” 1965 vol. 10 s. 85.

kładzie się nacisk bardziej na dynamiczny aspekt reakcji chemicznych, aniżeli na statyczny.

W celu sprawdzenia wniosku dotyczącego czarnego tlenku miedzi Proust wykonał wiele analiz zarówno preparatu sztucznie otrzymanego w laboratorium, jak i pochodzącego ze źródeł naturalnych (peruwiańskich kopalń). Stwierdził, że we wszystkich przebadanych przypadkach czarnego tlenku miedzi na 100 części wagowych miedzi przypada 25 części wagowych tlenu. Odpowiada to, jeżeli stosować współczesną symbolikę, tlenkowi miedzi dwuwartościowej o wzorze CuO .

W 1801 r. Proust opublikował artykuł poświęcony badaniom analitycznym dotyczącym związku metali z siarką³⁵, w tym niektórych rud. I tak, pierwszą rudą przebadaną przez Prousta był piryt, któremu współcześnie przypisywany jest wzór FeS_2 . Przypomnę jednak, że żelazo tworzy cztery siarczki: FeS , Fe_3S_4 , Fe_2S_3 , FeS_2 ³⁶. Stosunki wagowe żelaza do siarki przedstawiają się w tych siarczках w przybliżeniu następująco:



Artykuł J. L. Prousta z 1801 r. poświęcony był różnym naturalnym siarczkom żelaza, rtęci i miedzi. W szczególności interesujący okazał się naturalny siarczek żelaza, a mianowicie piryt. Uczony stwierdził, że w wyniku częściowej analizy termicznej pirytu uzyskiwał tzw. zubożony piryt, w którym 100 części wagowych żelaza połączonych było z 60 częściami wagowymi siarki. Z moich wyliczeń wynika, że Proust otrzymał tym sposobem siarczek żelaza dwuwartościowego o wzorze FeS — wzór ten najbardziej odpowiada danym uzyskanym przez Prousta. Co więcej, Proust syntetycznie otrzymał siarczek żelaza, uzyskując dane zbliżone do danych dla zubożonego pirytu. Powstał więc dla Prousta problem do wyjaśnienia. W wersji *statycznej*: dlaczego żelazo występuje w dwu różnych związkach z siarką, w których oba te pierwiastki pozostają w dwu różnych stosunkach wagowych; albo w wersji *dynamicznej*: dlaczego żelazo reaguje z siarką tworząc dwa różne związki, w których oba te pierwiastki pozostają w dwu różnych stosunkach wagowych? Problemu tego Proust początkowo nie potrafił sobie wyjaśnić. Z punktu widzenia jego uogólnionej hipotezy żelazo zachowywało się w sposób anormalny.

³⁵ Por. „Journal de Physique, de chimie, de l'histoire naturelle et des art” 1801 vol. 53 s. 90-99.

³⁶ Por. *Kalendarz chemiczny. Część I ogólna*. Warszawa 1954 s. 700.

Niewątpliwie istnienie dwu siarczków żelaza, każdy odpowiednio o innym składzie, sugerowało, iż uogólniona hipoteza Prousta (głosząca, że wszystkie substancje reagują w określonych stałych stosunkach wagowych) wymaga jakiegoś dodatkowego uzupełnienia, tym bardziej że w przypadku naturalnych siarczków rtęci (cynobru) i miedzi uczony także obserwował wydzielanie się nadmiaru siarki podczas ogrzewania. Wydaje się, że dane te świadczą o tym, że statyczna i dynamiczna wersja prawa stałości składu nie są wzajemnie logicznie równoważne.

W 1802 r. J. L. Proust opublikował dalszy ciąg pierwszego artykułu na temat naturalnych siarczków metali (z 1801 r.) stwierdzając, że udało mu się syntetycznie otrzymać w laboratorium siarczek żelaza o składzie odpowiadającym naturalnemu pirytowi. Sprawę tę dokładnie opisał S. C. Kapoor w swym artykule³⁷. Przeprowadził on zresztą analizę danych liczbowych uzyskanych przez Prousta, a dotyczących zawartości żelaza i siarki w badanych przez tego ostatniego związkach. W wyniku tych analiz Kapoor doszedł do wniosku, że Proust dopuścił się poważnego błędu w oznaczeniach. Pominę jednak tę okoliczność, gdyż „ideowo” nie wnosi ona nic istotnego do rozważań nad związkami badanymi przez Prousta. Ważniejsza jest jednak kwestia: z jakimi w gruncie rzeczy związkami miał Proust do czynienia?

Otóż — według opinii Kapoora — ustalenia Prousta wskazują, że ten miał do czynienia — według terminologii samego Prousta — z „minimalnym” i „maksymalnym” siarczkami żelaza. W pierwszym na 100 części wagowych żelaza przypadało 60 części wagowych siarki; w drugim na 100 części wagowych żelaza przypadało 90 części wagowych siarki. Według moich obliczeń skład pierwszego związku odpowiada siarczкови żelaza dwuwartościowego (FeS), drugiego — siarczкови żelaza trójwartościowego (Fe_2S_3). Takie związki rzeczywiście istnieją; ale wszak sam Proust znał także dwusiarczek pirytu (FeS_2), który w stosunku do obu poprzednich siarczków żelaza zawiera procentowo jeszcze więcej siarki. Myląca jest przeto deklaracja samego Prousta o istnieniu tylko dwu stałych stosunków (proporcji), w jakich łączą się żelazo i siarka tworząc siarczki żelaza. Precyzyjniej byłoby powiedzieć, że istnieją *co najmniej* dwa takie stosunki. Kapoor twierdzi, że stanowisko Prousta różniło się od stanowiska Bertholleta tylko tym, iż pierwszy miał głosić istnienie tylko stosunków (proporcji) — „minimalnego” i „maksymalnego” — pomiędzy którymi nie ma stosunku pośredniego (pośrednich)³⁸. Z danych samego Prousta wynika, że znał on co najmniej trzy stosunki, w jakich żelazo łączy się z siarką. Znamienny też jest komentarz Kapoora:

³⁷ Szczegóły techniczne procedury stosowanej przez Prousta opisuje S. C. Kapoor: dz. cyt., s. 90-92. Por. też „Journal de Physique, de chimie, de l'histoire naturelle et des art” 1802 vol. 54 s. 89-95.

³⁸ Por. S. C. Kapoor: dz. cyt., s. 92-93.

„Będąc usatysfakcjonowany, że mogą istnieć tylko dwie proporcje, obie równie stałe, Proust nie wyczuwał, aby potrzebne było jakiegokolwiek dalsze wyjaśnienie, ponieważ pozorna anomalia okazała się drobnym wariantem ogólnego prawa stałych proporcji”³⁹. Niemniej osobliwe jest to, że w swym nader wartościowym i inspirującym artykule Kapoor w ogóle nie wziął pod uwagę faktu, że Proust w gruncie rzeczy uwzględnił także stosunek pośredni występujący między „minimalnym” w FeS a — by tak rzec — „nadmaksymalnym” w FeS_2 , a mianowicie w Fe_2S_3 . Tym sposobem zbliżył się nieco, ale też tylko nieco, do stanowiska Bertholleta.

Wspomniany S. C. Kapoor wymienia też inną publikację J. L. Prousta, mającą pewne znaczenie z punktu widzenia kontrowersji z Bertholletem wokół stałości składu związków chemicznych⁴⁰. W artykule swym Proust zajął się składem tlenków i siarczków metali, w szczególności tlenków antymonu, o których J. L. Thenard (1777-1857) wyraził opinię, że ogółem jest ich aż sześć⁴¹. Proust twierdził, że antymon łączy się z tlenem tylko w dwu stosunkach, „minimalnym” i „maksymalnym”. Tlenek „minimalny” miał zawierać 100 części wagowych antymonu połączonych z 23 częściami wagowymi tlenu, „maksymalny” — na 100 części wagowych antymonu 30 części wagowych tlenu. W stosunku do znanych dziś tlenków antymonu, uwzględniając tylko przypadki skrajne, są to dane — odpowiednio — zawyżone i zaniżone. I tak, tlenkom antymonu trójwartościowego i pięciwartościowego przypisuje się wzory: Sb_2O_3 i Sb_2O_5 . Wzory te odbiegają od tych, które dało by się ustalić na podstawie danych, którymi dysponował Proust. Wszelkie inne tlenki antymonu (wymieniane przez Thenarda) są — według Prousta — mieszaninami tlenków „minimalnego” i „maksymalnego”. Wyjaśnienie to miało charakter *ad hoc* spekulatywnego rozstrzygnięcia, jak się okazało nie-trafnego.

Wskazane problemy dotyczące składu związków chemicznych stały się powodem powstania teoretycznego sporu między J. L. Proustem a C. L. Bertholletem⁴². Omówienie tego sporu wykracza poza ramy niniejszego opracowania. Wystarczy jednak, gdy stwierdzę, że chociaż według Bertholleta⁴³ wszystkie substancje zasadniczo reagują w zmiennych

³⁹ Tamże, s. 93.

⁴⁰ Por. J. L. Proust: *Memoire pour servir a l'histoire de l'antimoine*. „Journal de Physique, de chimie, de l'histoire naturelle et des art” 1802 vol. 55 s. 326-344.

⁴¹ Por. S. C. Kapoor: dz. cyt., s. 94.

⁴² Czytelnikom interesującym się szczegółami sporu między Proustem a Bertholletem polecam wnikliwy artykuł Kapoora. Por. też F. L. Holmes: *From Elective Affinities to Chemical Equilibria: Berthollet's Law of Mass Action*. „Chymia” 1962 vol. 8 s. 105-145; M. Sadoun-Goupil: *Le Chimiste Claude-Louis Berthollet*. Paris 1977 s. 195-208.

⁴³ Por. C.-L. Berthollet: *Essai de statique chimique*. Vol. I-II Paris 1803.

stosunkach wagowych, to w pewnych warunkach reakcji (stan skupienia reagentów, temperatura, ciśnienie, stężenie etc.) zmienność owych stosunków ulega ograniczeniu, toteż substancje niekiedy zachowują się tak, jak gdyby podlegały prawu stałych stosunków wagowych. W konsekwencji Berthollet uznał, że związki chemiczne mają skład zmienny. Dotyczyło to zwłaszcza takich substancji, jak roztwory i stopy, które traktował jako związki chemiczne o jawnie zmiennym składzie. Przeszło sto lat później do koncepcji Bertholeta nawiązał rosyjski chemik N. S. Kurnakow w swej koncepcji *daltonidów* i *bertholidów*.

Tak więc, na początku XIX w. funkcjonowały w świadomości chemików następujące idee podstawowe, w oparciu o które można było rozwijać subdziedzinę chemii: *stałości składu* i *niestałości składu związków chemicznych* (niejednokrotnie zwanych „ciałami”); odpowiadały im idee: *stałych stosunków wagowych* i *zmiennych stosunków wagowych w reakcjach chemicznych*. Spór między Proustem a Bertholletem, w zasadzie zakończył się pod koniec pierwszej dekady XIX w. zwycięstwem pierwszego z nich, chociaż z perspektywy lat zwycięstwo to można uznać za tymczasowe, jak o tym świadczą dzieje subdziedziny chemii w XX w.

J. DALTONA PRAWO STOSUNKÓW WIELOKROTNYCH

Chemiczna teoria atomistyczna Johna Daltona (1766-1844) powstała w tym czasie, gdy toczył się spór między J. L. Proustem a C. L. Bertholletem. Niezależnie od tego sporu przed powstaniem teorii Daltona koncepcje Prousta i J. B. Richtera znane były niektórym chemikom na Wyspach Brytyjskich. Mimo to wspomniany już znawca dorobku Prousta, a mianowicie S. C. Kapoor, nie zawahał się przed wysunięciem kategorycznej hipotezy naukoznawczej, według której Proust nie mógł być prekursorem prawa stosunków wielokrotnych Daltona, ponieważ ten odkrył swe prawo wychodząc z zupełnie odmiennych przesłanek. Z kolei Kiyohisa Fujii, komentując stanowisko Kapoora, wyraził własną opinię, że „jego (Kapoor — S.Z.) wniosek nie wydaje się być rozstrzygający”⁴⁴.

To, czy Dalton doszedł do prawa stosunków wielokrotnych korzystając z ustaleń Prousta, a może i Richtera, wydaje się dziś nader trudne, jeśli nie wręcz niemożliwe do rozstrzygnięcia ponad wszelką wątpliwość. Niezależnie od tego, co głoszą (lub nie głoszą) sam odkrywca prawa stosunków wielokrotnych i historycy subdziedziny chemii niepodważalny jest fakt funkcjonowania wśród chemików przełomu XVIII i XIX w. informacji na temat słynnego sporu między Proustem a Bertholletem, a co za tym idzie także informacji odnośnie do poglądów Prousta, które zresztą były znane chemikom brytyjskim, ponieważ były one druko-

⁴⁴ K. Fujii: *The Berthollet-Proust Controversy and Dalton's Chemical Atomic Theory 1800-1820*. „The British Journal for the History of Science” vol. 19 no. 62 July 1986 s. 177.

wane na łamach takich periodyków, jak: „Journal of Natural Philosophy, Chemistry and the Arts” (nazywany też: „Nicholson’s Journal”) wydawany przez Williama Nicholsona, a także „Philosophical Magazine”, nie mówiąc już o książce Thomasa Thomsona: *A System of Chemistry*⁴⁵, w której omówiona jest koncepcja Prousta. Trudno też nie wspomnieć o angielskim przekładzie książki Bertholleta⁴⁶, który ukazał się w Anglii w 1804 r. W książce tej uczony francuski omawia poglądy swego adwersarza Prousta i wspomina o badaniach stechiometrycznych Richtera. W świetle tych danych wiarygodna staje się supozycja, że Dalton *był w stanie* poznać niektóre poglądy Prousta i Richtera na temat czy to prawa stałości składu związków chemicznych, czy to prawa równoważników przed odkryciem prawa stosunków wielokrotnych. Warto jednak stwierdzić, że Dalton nie powoływał się na prawo stałości składu z wymienieniem Prousta.

Trudno jednak przesądzić ponad wszelką wątpliwość, czy Dalton zapoznał się z książką Bertholleta: *Essai de statique chimique* w oryginale (czy też w angielskim przekładzie) w okresie, w którym odkrył prawo stosunków wielokrotnych i wydał część pierwszą tomu pierwszego swej książki *A New System of Chemical Philosophy* czyli w latach 1803-1808. A ten właśnie okres uchodzi za decydujący w pisarstwie Daltona jako twórcy chemicznej teorii atomistycznej⁴⁷.

Faktem jest, że C. L. Berthollet był od 1790 r. honorowym członkiem Manchester Literary and Philosophical Society, toteż nie jest wykluczone, iż posłał kopię swej książki *Essai de statique chimique* do wspomnianego towarzystwa, którego członkiem był także Dalton⁴⁸. Gdyby tak

⁴⁵ T. Thomson: *A System of Chemistry*. 1st edn. 4 vols. Edinburgh 1802 vol. I s. 116.

⁴⁶ Por. C.-L. Berthollet: *Essai de statique chimique*.

⁴⁷ Światowe pisarstwo poświęcone J. Daltonowi jest nader obszerne. Ze znanych mi prac na ten temat polecam uwadze czytelników tylko niektóre. Oto one: E. E. Roscoe and A. Harden: *A New View of the Origin of Dalton’s Atomic Theory*. London 1986; H. Debus: *Die Genesis von Daltons Atomtheorie*. „Zeitschrift für physikalische Chemie” 1896 20 s. 359-376; 1897 24 s. 325-352; 1899 29 s. 206-294; L. K. Nash: *The Origin of Dalton’s Chemical Atomic Theory*. „Isis” 1956 vol. 47 s. 101-116 H. Guerlac: *Some Daltonian Doubts*. „Ists” 1961 vol. 52 s. 544-554; J. R. Partington: *A History of Chemistry* vol. III London 1963 s. 755-822; A. W. Thackray: *John Dalton: Critical Assessment of His Life and Science*. Cambridge, Mass., 1972; R. S. Fleming: *Newton, Gases and Daltonian Chemistry: The Foundations of Combination in Definite Proportions*. „Annals of Science” 1974 vol. 32 s. 561-574; T. Cole Jr.: *Dalton, Mixed Gases, and the Origin of the Chemical Atomic Theory*. „Ambix” 1978 vol. 25 s. 117-130; A. J. Rocke: *Chemical Atomism...* Ohio 1984; K. Fujii: *The Berthollet-Proust Controversy...* „The British Journal for the History of Science” 1986 vol. 19 s. 177-200. Por. też prace niżej cytowane.

⁴⁸ Por. K. Fujii: dz. cyt., s. 179.

było, wówczas ten ostatni mógłby zapoznać się z poglądami wyrażonymi w tej książce. Jednak W. A. Smeaton wykazał, że Dalton nie mógł przeczytać książki Bertholleta przed wrześniem 1803 r.⁴⁹ Data ta jest o tyle ważna, że Daltona koncepcja stosunków wielokrotnych pochodzi z połowy tego samego roku. Przypomnę, że w swej książce Berthollet zacytował wzmiankę E. G. Fischera o stechiometrycznych badaniach Richtera⁵⁰. Nazwisko Richtera pojawiło się — zdaniem H. E. Roscoe'a i A. Hardena — dopiero w kwietniu 1807 r. w notatniku laboratoryjnym Daltona⁵¹. Wtedy to Dalton przebywał w Edinburghu, gdzie miał od T. Thomsona dowiedzieć się o badaniach Richtera⁵².

Oczywiście nie można — jak sądzę — wykluczyć tego, że Dalton zapoznał się z poglądami Richtera na innej drodze. Bez względu na to, czy Dalton poznał te poglądy przed sformułowaniem prawa stosunków wielokrotnych, czy też nie, można zastanawiać się nad ewentualnym wpływem ze strony Richtera. W tej kwestii stosowne będzie powołać się tutaj na opinię S. Mauskopfa, który wręcz stwierdził, że „pojęcie ciężaru atomowego nie było, samo przez się, w sposób konieczny dedukowalne z danych Richtera”⁵³. Oczywiście Mauskopf ma o tyle rację, o ile uzna się, że pojęcie ciężaru atomowego stanowi element konieczny chemicznej teorii atomistycznej Daltona. A o wszelkich teoriach można w sposób uzasadniony orzec, że w sposób konieczny nie są dedukowalne z danych empirycznych. Dane Richtera miały właśnie charakter empiryczny, w szczególności nie były jeszcze obciążone interpretacją atomistyczną. Z pewnością jednak bardziej płodne byłoby rozważenie naukowej drogi samego Daltona, by tym sposobem uwiarygodnić nie tyle negatywną tezę Mauskopfa, Smeatona i innych, ile tezę pozytywną orzekającą coś o *ciągłości badań uczonego*, które go doprowadziły do problematyki prawa stosunków wielokrotnych i chemicznej teorii atomistycznej jako podstawy interpretacyjnej tego i dwu wcześniej omówionych praw stechiometrycznych (stałości składu i równoważników).

Oceniając ogólnie możliwości zaznajomienia się J. Daltona przed sierpniem 1803 r. z poglądami J. B. Richtera i J. L. Prousta, należy chyba stwierdzić, że: 1) jest *niemalże pewne*, iż Dalton znał poglądy Prousta

⁴⁹ Por. W. A. Smeaton: *Berthollet's Essai de statique chimique and its translations: A Biographical Note and Daltonian Doubt*. „Ambix” 1977 vol. 24 s. 149-158; 1978 vol. 25 s. 211.

⁵⁰ A. N. Meldrum: *The Development of the Atomic Theory* (In:) *Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society*. Manchester 1910 no. 3 s. 4.

⁵¹ Por. H. E. Roscoe and A. Harden, s. 79.

⁵² Por. K. Fujii. Z kolei Fujii podaje tę informację za A. W. Thackrayem z książki *The Origin of Dalton's Chemical Atomic Theory...*, s. 53.

⁵³ S. Mauskopf: *Haüy's Model of Chemical Equivalence: Daltonian Doubts Exhumed*. „Ambix” 1970 vol. 17 s. 191.

na temat składu związków chemicznych; 2) jest *mało prawdopodobne*, aby Dalton znał poglądy Richtera na temat prawa równoważników (choć istniały różne możliwe drogi wcześniejszego dowiedzenia się o tych poglądach, na przykład za pośrednictwem R. Kirwana). Nie ma natomiast wątpliwości, że od kwietnia 1807 r. Dalton dobrze znał poglądy Richtera, a mianowicie od T. Thomsona⁵⁴. W następnym roku ukazała się książka Daltona: *A New System of Chemical Philosophy*.

Naukowa droga Daltona wywodzi się — podobnie jak drogi Richtera i Prousta — z badań empirycznych z silnym komponentem badań eksperymentalnych. Był on z wykształcenia meteorologiem interesującym się tzw. fizyką gazów. Już w 1793 r. Dalton uznał, że powietrze stanowi „wewnętrzna mieszaninę rozmaitych sprężystych fluidów czy też gazów”, w szczególności zaś para wodna, będąc „fluidem *sui generis*, jest zmieszana z pozostałymi”. Każdy gaz istnieje w powietrzu w sposób niezależny od innych składników powietrza, a przeto działa raczej czysto fizycznie aniżeli chemicznie⁵⁵. Tym sposobem przeciwstawił się panującej w latach 80-tych XVIII wieku opinii, według której powietrze stanowi roztwór różnych gazów, zaś homogeniczność powietrza jest rezultatem słabych chemicznych połączeń między różnymi gazami.

Z książki H. E. Roscoe'a i A. Hardena: *A New View of the Origin of Dalton's Atomic Theory* można się dowiedzieć, że w 1810 r. Dalton przedstawił w Royal Institution pierwsze własne retrospektywne ujęcie swego rozumowania, które go doprowadziło do powyższego stwierdzenia⁵⁶. I tak, w 1801 r. wysunął on hipotezę, że „atomy jednego rodzaju nie odpychają atomów innego rodzaju, a tylko atomy tego samego rodzaju. Hipoteza ta w sposób najbardziej skuteczny tłumaczyła dyfuzję jakiegokolwiek jednego gazu przez inny gaz, bez względu na ich ciężary właściwe, i w sposób doskonały uzgadniała wszelką mieszaninę gazów z teorią Newtonowską”⁵⁷.

Problem mieszaniwy gazów poruszał Dalton w kilku artykułach opublikowanych w latach 1801-1802⁵⁸. W jednym z nich stwierdził: „Gdy

⁵⁴ Szczegółami dotyczącymi wskazanych możliwości zajmuje się Kiyohisa Fujii w cytowanym artykule, analizując ustalenia różnych historyków subdziedziny chemii, głównie zaś: H. Guerlaca, W. A. Smeatona, S. H. Mauskopfa, H. E. Roscoe'a i A. Hardena, A. N. Meldruma, A. W. Thackraya, F. Greenaway, E. C. Pattersona, W. Ch. Henry'ego.

⁵⁵ Por. J. Dalton: *Meteorological Observations and Essays*. London 1793 s. 132-135.

⁵⁶ Por. H. E. Roscoe and A. Harden, s. 13-18.

⁵⁷ Tamże, s. 15.

⁵⁸ J. Dalton: *A New Theory of the Constitution of Mixed Aeriform Fluids and particularly of the Atmosphere*. „Nicholson's Journal” 1801 vol. 5 s. 241-244 (datowany 14 września 1801 r.); tenże: *On the Constitution of Mixed Gases*.

dwa sprężyste fluidy, oznaczone przez *A* i *B*, są razem zmieszane, nie występuje żadne wzajemne odpychanie między ich cząstkami (*particles*); czyli cząstki *A* nie odpychają cząstek *B*, gdy wzajemnie działają na siebie. Tak więc, ciśnienie czy też całkowity ciężar wywierany na jakąkolwiek jedną cząstkę wzrasta jedynie od cząstek jej własnego rodzaju”⁵⁹. W komentarzu Alana J. Rockego stwierdza się, że: „Jest to zasadniczo prawo ciśnień parcyjnych (*law of partial pressures*), zapowiedziane przez Daltona w 1793 r., ale *explicite* wyrażone tutaj po raz pierwszy jako bezpośrednia konsekwencja jego »pierwszej teorii mieszaniny gazów«”⁶⁰.

W 1805 r. Dalton opublikował nader doniosły — z punktu widzenia chemicznej teorii atomistycznej — artykuł, zatytułowany: *On the Absorption of Gases by Water and the other Liquids*. Bódcem do napisania tego artykułu był empirycznie stwierdzony fakt niejednakowej rozpuszczalności różnych gazów w wodzie co zdawało się wskazywać na możliwość ich oddziaływania z wodą. W związku z tym Dalton pisał: „Kwestię tę rozważyłem należycie, i chociaż nie jestem jeszcze w pełni zadowolony, to jestem niemal przekonany, że okoliczność ta zależy od ciężaru (*weight*) i liczby ostatecznych cząstek (*ultimate particles*) poszczególnych gazów: te, których cząstki są najlżejsze i pojedyncze są najmniej absorbowalne, a inne bardziej, zgodnie z tym, jak one wzrastają co do ciężaru i złożoności (*complexity*). Badania względnych ciężarów (*relative weights*) tych ostatecznych cząstek ciał (*bodies*) to temat, na tyle, na ile jest mi to wiadome, całkowicie nowy: ostatnio przeprowadziłem te badania z godnym uwagi powodzeniem. Zasada tych badań nie może być podjęta w tym artykule; ale dołączę rezultaty, które zdają się być potwierdzone przez moje eksperymenty”⁶¹. Dalej Dalton zamieszcza w swym artykule po raz pierwszy w dziejach subdziedziny chemii *Tabelę względnych ciężarów ostatecznych cząstek ciał gazowych i innych* (*Table of the relative weights of the ultimate particles of gaseous and other bodies*). Tabela ta⁶² zawiera następujące dane liczbowe (w niektórych przypadkach zachowuję oryginalne nazwy substancji podane przez Daltona):

(In:) *Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society*. Manchester 1802 vol. 5 s. 535-550 (referat wygłoszony 2 października 1802 r.). Por. też A. J. Rocke: *Chemical Atomism in the Nineteenth Century...*, s. 43 przypis 8.

⁵⁹ J. Dalton: *On the Constitution of Mixed Gases*, s. 536.

⁶⁰ A. J. Rocke: dz. cyt., s. 23.

⁶¹ J. Dalton: *On the Absorption of Gases by Water and the Atomic Theory*. (In:) (reprint) *Foundations of the Atomic Theory*. Edinburgh: Alembic Club Rpt. no. 2 1923 s. 25-26.

⁶² Tabelę tę podaję za A. J. Rockem, s. 25.

Wodór	1
Azot	4,2
Węgiel	4,3
Amoniak	5,2
Tlen	5,5
Woda	6,5
Fosfor	7,2
Fosforowodór	8,2
<i>Nitrous gas</i>	9,3 (9,7)
Eter	9,6
Gazowy tlenek węgla	9,8
<i>Nitrous oxide</i>	13,7 (13,9)
Siarka	14,4
<i>Nitric acid</i>	15,2
Siarkowodór	15,4
Kwas węglowy	15,1
Alkohol	15,1
<i>Sulphureous acid</i>	19,9
<i>Sulphuric acid</i>	25,4
Węglowodór ze stojącej wody	6,3
<i>Olefiant gas</i>	5,3

Niezbędny jest na tym miejscu historyczny komentarz. Otóż artykuł J. Daltona, zawierający powyższą tabelę, został po raz pierwszy opublikowany w *Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society* w listopadzie 1805 r. Podstawą owego artykułu był jednak referat Daltona wygłoszony 21 października 1803 r. w siedzibie towarzystwa wymienionego w tytule *Memoirs*. Niektóre dane zawarte w tabeli są sprzeczne z innymi danymi z tej tabeli. I tak, dane liczbowe dla substancji nazwanej *nitrous gas* (9,3) i *nitrous oxide* (13,7) są sprzeczne z wartością liczbową dla azotu (4,2). Jeżeli przyjmie się — odpowiednio — wartości 9,7 i 13,9 dla *nitrous gas* i *nitrous oxide*, wówczas okaże się, że nazwom tym można przyporządkować — według późniejszej symboliki chemicznej — wzory: NO i N₂O czyli byłyby to: tlenek azotu i podtlenek azotu (według dzisiejszej nomenklatury obowiązującej w Polsce). Dodam, że niektóre dane liczbowe zostały włączone do tabeli — jak twierdzi A. J. Rocke — przez Daltona już po wygłoszeniu wspomnianego referatu.

Analiza danych uwidocznionych w tabeli podanej przez Daltona pozwala na wyprowadzenie wniosku, że traktował on względne ciężary ostatecznych cząstek ciał gazowych i innych *na ogół* za wartości addytywne względem poszczególnych pierwiastków chemicznych. I tak, poszczególnym związkom chemicznym (jak dziś powiedzielibyśmy) z ta-

beli można przypisać następujące wzory wykorzystując dane liczbowe Daltona:

Amoniak	NH (dziś: NH_3)
Woda	HO (H_2O)
Fosforowódór	PH (PH_3)
<i>Nitrous gas</i>	NO
Gazowy tlenek węgla	CO
<i>Nitrous oxide</i>	N_2O
<i>Nitric acid</i>	NO_2
Sirkowódór	HS (H_2S)
Kwas węglowy	CO_2 (jest to bezwodnik kwasu węglowego o wzorze H_2CO_3)
Alkohol	? (brak podstaw analitycznych do wprowadzenia wzoru)
<i>Sulphureous acid</i>	SO
<i>Sulphuric acid</i>	SO_2

Wśród związków wymienionych w powyższej, skonstruowanej dla potrzeb niniejszego artykułu, tabeli, na uwagę zasługują następujące pary związków: NO i N_2O , CO i CO_2 , SO i SO_2 . Nie wchodząc tutaj w kwestię, czy Dalton trafnie przypisał poszczególnym związkom takie czy inne wartości względnych ciężarów ich ostatecznych cząstek (zwłaszcza SO i SO_2), ani też nie podejmując próby rozszyfrowania wzorów niektórych związków (np. alkoholu) czy też nie podejmując kwestii przypisania dzisiejszych nazw niektórym związkom (zwłaszcza tlankom azotu) pragnę zwrócić uwagę na to, że uczonego angielskiego dysponował już 21 października 1803 r. danymi empirycznymi niezbędnymi do sformułowania *prawa stosunków wielokrotnych* w odniesieniu do sześciu wymienionych dopiero co związków.

Natomiast można dyskutować, w jaki sposób Dalton doszedł do wartości liczbowych uwidocznionych w jego tabeli. Kwestia ta została już opisana przez historyków subdziedziny chemii, w szczególności przez A. J. Rockego. Przytacza on tabelę zaczerpniętą z notatnika laboratoryjnego Daltona, opublikowanego przez H. E. Roscoe'a i A. Hardena (sam notatnik został podobno zniszczony podczas nalotu lotniczego w 1940 r.). W notatniku tym pod datą 6 września 1803 r., a więc przed wygłoszeniem wspomnianego referatu przez Daltona, znaleźć można tabelę przypominającą dopiero co omówioną (z artykułu opublikowanego w 1805 r.). Dalton stwierdza tam za Lavoisierem, że skład chemiczny wody jest następujący: 85% tlenu i 15% wodoru. Założenie, że ostateczna cząstka wody ma budowę binarną (*binary*) czyli składa się z jednej ostatecznej cząstki tlenu i jednej ostatecznej cząstki wodoru, przy dodatkowym za-

łożeniu, że względny ciężar ostatecznej cząstki wodoru wynosi 1, pozwala na wyprowadzenie wniosku, że względny ciężar ostatecznej cząstki tlenu wynosi 5,66. Liczbę tę można otrzymać w wyniku operacji $85 : 15 \cong 5,66$. Taka właśnie liczba figuruje w notatniku laboratoryjnym Daltona. W analogiczny sposób Dalton doszedł do innych wartości liczbowych w swej tabeli z 6 września 1803 r. Owe wartości liczbowe zostały następnie zmodyfikowane przez uczonego (por. tabelę w artykule z 1805 r.). Niewątpliwie podstawę owych zmian znalazł w zmodyfikowanych (przez różnych uczonych) danych dotyczących składu procentowego poszczególnych „ciał złożonych”.

W rozumowaniu J. Daltona istotną rolę pełni pewne założenie, a mianowicie tzw. *zasada największej prostoty*. Opisał ją w 1808 r. w książce *A New System of Chemical Philosophy*, wszelako stosował już w 1803 r. Najogólniej mówiąc, zasada ta wysuwa postulat, aby ostatecznym cząstkom ciał złożonych z innych ostatecznych cząstek ciał (składników tych pierwszych) przypisywać wzory najprostsze ze względu na liczbę tych ostatnich. Tak powstaje Daltona koncepcja ciał *binarnych*, *trimarnych*, *tetramarnych* etc. Według konwencji przyjmowanej przez Daltona, jeżeli znane jest tylko jedno ciało składające się z dwu innych ciał *A* i *B*, to ostateczna cząstka pierwszego ciała jest binarna (*AB*); jeżeli znane są dwa ciała składające się z dwu innych ciał *A* i *B*, to ostateczne cząstki pierwszych ciał są następujące: jedna binarna (*AB*), druga trimarna (*A₂B* lub *AB₂*) etc. Słowa „binarny”, „trójkowy”, „czwórkowy” etc. wskazują na liczbę ostatecznych cząstek składających się na złożoną z nich inną ostateczną cząstkę ciała. Terminologia ta z pewnością okazała się niewygodna, skoro została ona wyeliminowana z użycia w subdziedzinie chemii.

Wśród ciał złożonych („związków” — według współczesnej terminologii), wymienionych przez Daltona w jego tabeli z 1803 r. figurują zarówno ciała binarne, jak i trójkowe. Oprócz tego znajdują się tam także autentyczne pierwiastki chemiczne, co uwidacznia następujące zestawienie:

<i>Ult. at.</i> Wodór	1
Tlen	5,66
Azot	4
Węgiel (<i>charcoal</i>)	4,5
Woda	6,66
Amoniak	5
<i>Nitrous gas</i>	9,66
<i>Nitric oxide</i>	13,66
<i>Nitric acid</i>	15,32
Siarka	17

<i>Sulphureous acid</i>	22,66
<i>Sulphuric acid</i>	28,32
Kwas węglowy	15,8
Tlenek węgla	10,2

Powstać może w tym miejscu problem: w jakim celu Dalton skonstruował powyższą (i zmodyfikowaną w 1805 r.) tabelę względnych ciężarów ostatecznych cząstek ciał gazowych i innych? Do czego, innymi słowy, była mu potrzebna ta tabela? Zwraca uwagę fakt, że znajdują się w niej wyłącznie pierwiastki i ich związki występujące w powietrzu, brak natomiast metali i ich związków. Tymi ostatnimi zajmowali się J. L. Proust i C. L. Berthollet. Wskazywałoby to na ewidentną zakresową niezależność badań Daltona w stosunku do badań tych dwu uczonych. Gdyby Dalton zapoznał się przed odkryciem przez niego prawa stosunków wielokrotnych z wynikami uzyskanymi przez obu chemików francuskich, co — jak sądzę — jest raczej pewne, to nie wpłynęłoby to na uzyskane wyniki jeżeli chodzi o zakres badanych przez niego indywidualów chemicznych. Wszelako jest możliwe, że celem, do którego dążył Dalton było osiągnięcie *matematycznej prostoty* w zakresie zależności liczbowych w klasie indywidualów chemicznych. A ściślej mówiąc: o osiągnięcie własnej wersji wspomnianej matematycznej prostoty. Mówiąc najkrócej: 1) skład wagowy każdego z badanych przez Daltona związków daje się wyrazić jako suma ciężarów poszczególnych ich składników (ostatecznych cząstek); 2) stosunki wagowe między tymi samymi składnikami kilku związków zawierających *te i tylko te* składniki można przedstawić liczbowo. Obie te tezy były oczywiście znane już wcześniej Proustowi. Co więcej, Proust dysponował wiedzą na temat kilku stosunków wagowych w klasie siarczków żelaza; jego opinię o istnieniu „minimalnego” i „maksymalnego” siarczków żelaza, a także — jak go nazwałem — „nadmaksymalnego” (pirytu) można potraktować jako analogon opinii Daltona o istnieniu trzech tlenków azotu, jak: *nitrous gas*, *nitrous oxide*, *nitric acid* o wzorach, które można im było przypisać na podstawie ustaleń analitycznych Daltona z 1803 r.: NO, N₂O i NO₂. Jeżeli przeto uznaje się pogląd, że Dalton w 1803 r. stał się odkrywcą prawa stosunków wielokrotnych dla tlenków azotu za pogląd operatywny do upowszechnienia na poziomie historii subdziedziny chemii (a nie tylko na poziomie języka potocznego), to — w moim przekonaniu — można przynajmniej tyle stwierdzić, że wiedza Prousta w 1802 r. na temat siarczków żelaza była wystarczająca do przypisania mu miana odkrywcy prawa stosunków wielokrotnych dla siarczków żelaza.

W celu potwierdzenia powyższego wniosku zestawiam niżej ustalenia Prousta z 1802 r. w odniesieniu do siarczków żelaza i Daltona z 1803 r. w odniesieniu do tlenków azotu.

I tak, Proust dysponował w 1802 r. danymi empirycznymi dotyczący-
mi stosunków wagowych wśród siarczków żelaza:

FeS „minimalny” siarczek żelaza $Fe : S = 100 : 60$

Fe₂S₃ „maksymalny” siarczek żelaza $Fe : S = 100 : 90$

FeS₂ „nadmaksymalny” siarczek żelaza (piryt) $Fe : S = 100 : 114$

Stąd uzyskujemy:

$$S_{FeS} : S_{Fe_2S_3} : FeS_2 = 60 : 90 : 114 \cong 2 : 3 : 4$$

Z kolei Dalton dysponował w 1803 r. danymi empirycznymi dotyczą-
cymi stosunków wagowych wśród tlenków azotu:

nitrous gas NO $N : O = 4,2 : 5,5 = 8,4 : 11$

nitrous oxide N₂O $N : O = 8,4 : 5,5 = 16,8 : 11$

nitric acid NO₂ $N : O = 4,2 : 11$

Stąd uzyskujemy:

$$N_{NO} : N_{N_2O} : N_{NO_2} = 8,4 : 16,8 : 4,2 = 2 : 4 : 1$$

W obu klasach związków otrzymujemy stosunki liczb całkowitych i niewielkich symbolizujące ilości wagowe tego samego pierwiastka łącząc się — odpowiednio — z taką samą ilością wagową drugiego pierwiastka, a taka jest treść tzw. *prawa stosunków wielokrotnych*.

Powyższe rozważania można by — praktycznie biorąc — dowolnie skomplikować przywołując opinie różnych historyków subdziedziny chemii, które znaleźć można w cytowanych w niniejszym opracowaniu publikacjach na temat takich czy innych okoliczności wygłoszenia poszczególnych referatów, opublikowania artykułów etc. uczonych zaangażowanych w odkrywanie praw stechiometrycznych (np. Prousta, Bertholleta, Daltona i innych). Przytoczenie w niniejszym opracowaniu tych opinii jeszcze bardziej zagmatwałoby problem metodologicznych swoistości osiągnięć tych uczonych w zakresie badań nad prawami stechiometrycznymi w dziejach subdziedziny chemii.

Istotne w wynikach uzyskanych w 1802 r. przez J.-L. Prousta i w 1803 r. przez J. Daltona było przede wszystkim to, że *explicite* nie angażowały one metafizycznej hipotezy o istnieniu atomów jako niepodzielnych cząstek materii. W przypadku Prousta opinia taka nie budzi wątpliwości. Co się tyczy Daltona, to można nawet powiedzieć, że niektóre jego ostateczne cząstki (*ultimate particles*) ciał złożonych wręcz empirycznie dawały się rozłożyć na części składowe, czyli na inne ostateczne cząstki. Co najwyżej o tych ostatnich można było spekulować, że być może są one naprawdę ostateczne, a więc, że mają one status starożytnych atomów. Warto jednak zwrócić uwagę, że liczby występujące w tabeli Daltona z 1803 r. (a także z 1805 r.) miały rodowód *konwencjonalno-empiryczno-spekulatywny*. *Konwencjonalny* dlatego, że Dalton właśnie na mocy konwencji przyjął, iż ciężar ostatecznej cząstki wodoru w wodzie (HO — według pomysłu Daltona) jest jednostkowy, zaś ciężar

ostatecznej cząstki tlenu w tejże wodzie można obliczyć — $85 : 15 \cong 5,66$; *empiryczny* dlatego, że wskazane liczby reprezentują empirycznie ustaloną procentową (wagową) zawartość tlenu i wodoru w wodzie; *spekulatywny* dlatego, że Dalton przyjął, iż wodór i tlen łączą w sposób binarny tworząc wodę (H₂O). Oczywiście jest możliwość potraktowania binarności w sposób konwencjonalny, skoro interpretacja empiryczna jest nie na miejscu. Wydaje się jednak, że zachowanie dodatkowo spekulatywnej interpretacji rodowodu niektórych liczb w tabeli Daltona daje ciekawsze możliwości przedstawiania dziejów subdziedziny chemii aniżeli ograniczanie się wyłącznie do interpretacji empirycznej i konwencjonalistycznej.

* * *

Na zakończenie tych rozważań na temat praw stechiometrycznych, które obejmuje zaledwie fragment przełomu XVIII i XIX w. chciałbym zwrócić uwagę na fakt o dużej doniosłości. Otóż — jak sądzę — prawa stechiometryczne — równoważników, stałości składu (stałych stosunków wagowych) i stosunków wielokrotnych — zostały odkryte (dla policzalnej i to nielicznej liczby przypadków) bez *explicite* odwoływania się do metafizycznej hipotezy o istnieniu atomów jako niepodzielnych cząstek materii. Jeżeli teza ta jest prawdziwa, to nie powinny zaskakiwać próby czy to empirystycznej, czy to konwencjonalistycznej interpretacji w odniesieniu do tworu, który nosi nazwę „chemicznej teorii atomistycznej”. Interpretacje takie stanowiły obiektywizującą możliwość w sferze naukowości.

Recenzent: Roman Bugaj

Artykuł wpłynął do Redakcji w grudniu 1989 r.

C. Замечки

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОТКРЫТИЯ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ЗАКОНОВ. СУБОТРАСЛЬ ХИМИИ НА ПЕРЕЛОМЕ XVIII И XIX ВВ.

Статья состоит из следующих частей: *Вступительные замечания*; *Й. Б. Рихтера — закон эквивалентов*; *Й. Л. Пруста — закон постоянности состава (постоянных весовых соотношений)*; *Й. Дальтона — закон многократных соотношений*. В статье представлены достижения некоторых ученых, которые считаются открывателями стехиометрических законов. Обсуждаются некоторые возможные воздействия с их стороны на создателя химической атомистической теории, Дальтона, в области открытия им закона многократных соотношений. Статья является как-бы некоторыми объяснениями к работам автора по созданию атомистическо-молекулярных концепций в суботрасли химии.

S. Zamecki

THE METHODOLOGICAL ASPECTS OF THE DISCOVERY OF STOICHIOMETRY
LAWS — A SUB-BRANCH OF CHEMISTRY AT THE TURN OF THE 19TH
CENTURY

The article consists of the following sections: *Introductory Remarks*; *J. B. Richter's law of equivalents*; *J. L. Proust's law of stable composition (stable composition by weight)*; *J. Dalton's law of multiple proportions*. The article discusses the achievements by particular scientists (considered to be the discoverers of the stoichiometry laws (and looks at their possible influence on Dalton, founder of the chemical atomic theory, as regards his discovery of the law of multiple proportions. The article is connected with its author's studies of the origin of the atomic-molecular conceptions in the sub-branch of chemistry.