


chemia

Rozwój chemii w XIX wieku



Krystyna Nowak
Barbara Żmudzińska-Żurek
Kazimierz Rutkowski
Piotr Suryło
Elżbieta Vogt
Otmar Vogt

Kraków 2023

Rozwój chemii w XIX wieku

chemia

Rozwój chemii w XIX wieku

Krystyna Nowak
Barbara Żmudzińska-Żurek
Kazimierz Rutkowski
Piotr Suryło
Elżbieta Vogt
Otmar Vogt

Kraków 2023

PRZEWODNICZĄCY KOLEGIUM REDAKCYJNEGO WYDAWNICTWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Tomasz Kapecki

PRZEWODNICZĄCA KOLEGIUM REDAKCYJNEGO WYDAWNICTW DYDAKTYCZNYCH

Agata Zachariasz

REDAKTOR SERII – CHEMIA

Przemysław Jodłowski

RECENZENTKA

Barbara Bednarczyk-Cwynar

KOORDYNATORZY PROJEKTU

Otmar Vogt

Małgorzata Kowalczyk

REDAKTOR WYDAWNICZY

Agnieszka Filosek

OPRACOWANIE REDAKCYJNE

Aleksandra Urzędowska

SKŁAD I ŁAMANIE

Małgorzata Murat-Drożyńska

PROJEKT OKŁADKI

Karolina Szafran

Tekst został opublikowany w ramach projektu „Programowanie doskonałości – PK XXI 2.0. Program rozwoju Politechniki Krakowskiej na lata 2018-2022”.

Dofinansowanie z Europejskiego Funduszu Społecznego: 18,048,774.96 PLN

© Copyright by Politechnika Krakowska

© Copyright by Krystyna Nowak, Barbara Żmudzińska-Żurek, Kazimierz Rutkowski, Piotr Suryło,
Elżbieta Vogt, Otmar Vogt



<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>

Edycja online

eISBN 978-83-67188-51-7

12 ark. wyd.

Wydawnictwo PK, ul. Skarżyńskiego 1, 31-866 Kraków; 12 628 37 25, fax 12 628 37 60

wydawnictwo@pk.edu.pl

www.wydawnictwo.pk.edu.pl

Adres korespondencyjny: ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków



Rzeczpospolita
Polska

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny



SPIS TREŚCI

1. Wstęp.....	9
2. Pierwsze wyższe szkoły techniczne.....	12
3. Atomistyczna teoria budowy materii.....	13
4. Odkrycia nowych pierwiastków	15
4.1. Pierwiastki odkryte metodą analizy chemicznej.....	15
4.2. Pierwiastki odkryte metodą elektrolizy	20
4.3. Pierwiastki odkryte metodami spektroskopowymi	22
4.4. Fluorowce.....	24
4.5. Gazy szlachetne	25
4.6. Tlen <i>in statu nascendi</i>	28
4.6.1. Jak odkryto ozon.....	28
4.6.2. Woda utleniona.....	30
5. Jöns Jacob Berzelius, symbole pierwiastków chemicznych.....	31
6. Próby usystematyzowania pierwiastków chemicznych i układ okresowy.....	33
7. Początki nomenklatury chemicznej.....	37
8. Praca w laboratorium chemicznym.....	39
9. Podstawowe prawa chemiczne.....	43
9.1. Proust i Berthollet a prawo stałości składu	43
9.2. Avogadro, mol i prawo Avogadry.....	44
9.3. Reguła Dulonga i Petita	46
9.4. Prawa gazów doskonałych	46
10. Rozwój chemii fizycznej	49
10.1. Początki badań nad zjawiskami elektrochemicznymi	49
10.1.1. Elektryczność zwierzęca.....	49
10.1.2. Ogniwa galwaniczne.....	50
10.1.3. Ogniwa paliwowe	51
10.1.4. Elektroliza wody	52
10.1.5. Elektroliza wodnych roztworów i stopionych soli.....	53
10.1.6. Prawa elektrolizy.....	55
10.2. Termodynamika	56
10.2.1. Prawo Hessa.....	57
10.2.2. I zasada termodynamiki, doświadczenie Joule'a.....	57
10.2.3. II zasada termodynamiki	58

10.3.	Równowagi chemiczne.....	59
10.3.1.	Prawo działania mas.....	59
10.3.2.	Zasada Le Chateliera–Brauna.....	60
10.3.3.	Izoterma van't Hoffa.....	61
10.4.	Roztwory.....	62
10.4.1.	Prawo Raoult'a.....	62
10.4.2.	Prawo podziału Nernsta.....	62
10.5.	Dysocjacja elektrolityczna.....	63
10.5.1.	Teoria dysocjacji elektrolitycznej.....	63
10.5.2.	Prawo rozcieńczeń Ostwalda.....	65
10.6.	Koloidy.....	66
10.6.1.	Thomas Graham – twórca chemii koloidów.....	66
10.6.2.	Badania nad koloidami nieorganicznymi.....	67
10.6.3.	Efekt Tyndalla.....	67
10.6.4.	Prace Richarda Adolfa Zsigmondy'ego.....	67
10.7.	Krystalografia.....	67
10.7.1.	Syntetyczne kamienie szlachetne.....	69
10.7.2.	Diament i grafit.....	70
11.	Związki organiczne.....	71
11.1.	Hipoteza <i>vis vitalis</i>	71
11.2.	Oznaczanie wzorów sumarycznych związków organicznych.....	73
11.3.	Odkrycie czynności optycznej związków chemicznych.....	75
11.4.	Badania nad syntezą i budową związków organicznych.....	77
11.4.1.	Trwałość związków alicyklicznych.....	78
11.4.2.	Odkrycie struktury cząsteczki benzenu.....	79
11.4.3.	Odkrycia struktur kolejnych związków organicznych.....	80
11.4.4.	Reguły Markownikowa i Zajcewa.....	83
11.4.5.	Aleksander Borodin – chemik i kompozytor.....	83
11.5.	Anilina i barwniki syntetyczne.....	84
11.5.1.	Anilina.....	85
11.5.2.	Pierwsze syntetyczne barwniki.....	86
11.5.3.	Patent na alizarynę.....	88
11.5.4.	Indygo, najstarszy barwnik świata.....	88
11.5.5.	Nietypowe zastosowanie barwników.....	90
11.5.6.	Diazowanie i barwniki azowe.....	91
11.5.7.	Skąd bierze się barwa związków organicznych.....	91
11.6.	Rozwój syntezy organicznej.....	92
11.6.1.	Aminy i barwniki, August Wilhelm von Hofmann – wielki książę Hesji.....	92
11.6.2.	Zastosowanie związków diazoniowych w syntezie organicznej.....	93
11.6.3.	Erlenmeyer i jego kolba.....	94

11.6.4. Eksperymenty Regnaulta	95
11.6.5. Fittig i modyfikacja reakcji Wurtza	95
11.6.6. Nieumyte ręce i sacharyna	96
11.6.7. Reakcje i katalizatory Friedela–Craftsa	96
11.6.8. Gattermann i ciekłe kryształy	97
11.6.9. Reakcje estrów i oksymów	98
11.6.10. Przegrupowania	99
11.6.11. Marcellin Pierre Eugène Berthelot	99
11.6.12. Reakcja Kuczerowa	100
11.6.13. Chinolina i metoda Skraupa	101
11.7. Otrzymywanie pierwszych syntetycznych leków	102
11.7.1. Salicyna i aspiryna	102
11.7.2. Leki przeciwgorączkowe i przeciwbólowe	104
11.8. Węglowodany	107
11.8.1. Emil Herman Fischer, Nobel za badania cukrów i puryn	107
11.8.2. Glukoza	108
11.8.3. Fruktaza	109
11.8.4. Sacharoza	109
11.8.5. Braconnot i wszechobecne polisacharydy	111
11.8.6. Skrobia i odkrycie enzymów	113
11.8.7. Celuloza	115
11.8.8. Bracia Hyatt i celuloid	117
11.8.9. Glikogen	118
11.9. Tłuszcze i wynalezienie margaryny	118
11.9.1. Masło czy margaryna?	119
11.10. Cholesterol	120
11.11. Fotosynteza i chlorofil	121
11.12. Karotenoidy	124
11.12.1. Karoteny	125
11.12.2. Ksantofile	125
11.13. Alkaloidy	126
11.13.1. Alkaloidy opiumowe	127
11.13.2. Alkaloidy z korzenia ipekakuany i kłącza kurkumy	130
11.13.3. Strychnina, brucyna i kolchicina	131
11.13.4. Kawa, herbata i kofeina	132
11.13.5. Malaria i chinina	136
11.13.6. Nikotyna	137
11.13.7. Weratryna	139
11.13.8. Od asparaginy do amigdaliny	139
11.13.9. Kokaina	141
11.13.10. Cykuta, skopoloamina i inne alkaloidy	142

12. Początki przemysłu chemicznego	146
12.1. Kwas siarkowy	146
12.2. Kwas azotowy.....	147
12.3. Metody Solvaya i Leblanca produkcji sody.....	148
12.4. Pierwsze przemysłowe metody otrzymywania metali	149
12.5. Ropa naftowa	151
12.6. Kauczuk naturalny, wulkanizacja i opony	154
12.7. Pierwsze syntetyczne polimery.....	158
12.7.1. Parkensina i celulozoid.....	158
12.7.2. Polichlorek winylu i polistyren	158
12.7.3. Od storaksu do polietylenu.....	159
12.8. Początki fotografii.....	160
12.9. Materiały wybuchowe	160
12.9.1. Nitroceluloza.....	161
12.9.2. Od nitrogliceryny poprzez dynamit do Nagrody Nobla.....	162
12.9.3. Kwas pikrynowy i trotyl	164
13. Promieniotwórczość.....	166
13.1. Odkrycie promieni katodowych i elektronu.....	166
13.2. Promienie X.....	167
13.3. Promieniotwórczość naturalna.....	169
14. Początki towarzystw naukowych i piśmiennictwa chemicznego.....	171
15. Posłowie.....	174
Literatura.....	177

1. WSTĘP

Wiek XIX bywa nazywany „długim wiekiem”, ponieważ ograniczają go dwa przełomowe wydarzenia rozgrywające się poza definicyjnym stuleciem. Pierwsze z nich to początek Rewolucji Francuskiej, który przypada w dniu zdobycia przez lud Paryża Bastylli (14 lipca 1789 roku), drugie to zakończenie I wojny światowej (1918). Wymieniony okres zmienił oblicze świata we wszystkich dziedzinach. Był wiekiem dominacji Europy w świecie – dominacji politycznej, gospodarczej i naukowej. Wiekiem ścierała się starych i nowych idei. Wiekiem techniki i tworzenia nowych wartości.

Jak wspomniano, początek XIX wieku związany jest ze zmianami zachodzącymi we Francji – utworzeniem cesarstwa przez Napoleona Bonaparte i wkrótce z zakończeniem epoki napoleońskiej. Po abdykacji Napoleona, w dniu 6 kwietnia 1814 roku, stworzono „nowy porządek w Europie” w wyniku postanowień kongresu wiedeńskiego, konferencji szesnastu państw europejskich, trwającego od września 1814 do 9 czerwca 1815 roku. Miał nastąpić czas równowagi sił politycznych, a uczestniczące w kongresie mocarstwa miały stać na straży pokoju. Aby zrealizować ten cel, utworzono na spornych terenach m.in. Królestwo Zjednoczonych Niderlandów oraz Związek Niemiecki. Niestety w dalszym ciągu nie uwzględniono pozycji Polski na mapie Europy. Zamiast utworzonego przez Napoleona Księstwa Warszawskiego ustanowiono jedynie okrojone terytorialnie Królestwo Polskie, zależne od Rosji. „Nowy porządek” nie przetrwał jednak zbyt długo. Skostniałe poglądy elit zaczęły ścierać się z wolą ludzi niższych sfer. Dążenie do poznania natury świata brało górę nad ideami religijnymi, co sprawiło, że wiek XIX to faktyczne uwolnienie i rozwój myśli. Zniesienie w 1808 roku przez Napoleona, a następnie – pomimo prób jej odtworzenia – całkowita likwidacja w 1820 roku, założonej jeszcze przez króla Ferdynanda II i królową Izabelę I w 1480 roku, Hiszpańskiej Inkwizycji była dowodem na odstępianie od przesładowań nie tylko na tle religijnym, ale również za wyrażanie opinii niewygodnych lub niezgodnych z doktryną kościoła. Otworzyło to możliwość swobodnego wyrażania opinii naukowych nawet w konserwatywnej Hiszpanii. Bez dalszych przeszkód mógł rozwijać się pozytywizm, ważny nurt filozoficzny XIX wieku zapoczątkowany przez Auguste’a Comte’a, wywodzący się z refleksji nad poznaniem naukowym. Pozytywizm postulował poznanie oparte na zasadach empiryzmu z pominięciem metafizyki. Uważał, że nauka powinna zajmować się badaniem faktów metodami nauk przyrodniczych.

Począwszy od końca XVIII wieku, od czasów Lavoisiera, rozpoczął się gwałtowny rozwój chemii. Nastąpił okres odkryć wielu nowych pierwiastków oraz szeregu podstawowych praw chemicznych. Na początku XIX wieku znanych i zidentyfikowanych było tylko kilka pierwiastków chemicznych, pod koniec już około siedemdziesiąt.

Wzmogło się zainteresowanie składem chemicznym różnego rodzaju związków i produktów naturalnych, pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, a także wyjaśnianiem mechanizmów ich powstawania w organizmach żywych. Zaczęto wyodrębniać substancje organiczne z soków roślinnych i różnych wydzielin zwierząt oraz oczyszczać te substancje, identyfikować ich budowę. Podjęto próby syntezy związków, które uważano za niemożliwe do otrzymania bez istnienia „siły witalnej”.

W XIX wieku doszło do wielu odkryć, opisano nowe substancje i zjawiska, udowodniono wiele twierdzeń. Szybko rozwijały się nowe gałęzie chemii, takie jak chemia organiczna, badania nad radioaktywnością i budową atomu. Dziewiętnastowieczne osiągnięcia umożliwiły opracowanie nowych oraz udoskonalenie już znanych technologii, co pociągnęło za sobą rozwój przemysłu chemicznego i metalurgicznego. Nastąpił także gwałtowny rozwój chemii leków, odnotowano poważne osiągnięcia związane z leczeniem chorób, które w poprzednich wiekach dziesiątkowały ludność. Chemia w tym okresie była szczególnie blisko związana z fizyką, a granica między tymi naukami trudna do określenia.

Swoboda prowadzenia badań i dostęp do wiedzy przyczyniły się do rozwoju nauk technicznych, a w konsekwencji do tworzenia miejsc, w których tę wiedzę można było pogłębiać. Te wspaniałe przemiany były również dziełem Polaków. Bo choć niezależne państwo polskie nie wróciło na mapę Europy, to początek wieku i sam kongres miały kluczowe znaczenie dla Polaków. Nacisk zachodnich mocarstw na utworzenie w 1816 roku Królestwa Polskiego, zależnego od cara Aleksandra I, był bardziej wynikiem obaw Anglii, Austrii i Francji przed dominacją Rosji we wschodniej Europie niż dbaniem o sprawy Polski. Decyzja w sprawie utworzenia po Kongresie Wiedeńskim miniaturowego królestwa miała również zakończyć kwestie roszczenia Polaków do odzyskania ziem przedrozbiorowych. Dla Polski kwestia odzyskania niepodległości nie była jednak zamknięta, a duża aktywność polskich naukowców nie tylko na terenie Królestwa Polskiego, ale również pod szyldami instytucji naukowych państw europejskich sprzyjała temu przedsięwzięciu. Rozpoczęta walka o utrzymanie polskości w świadomości narodu i zachowanie tożsamości narodowej prowadziły do ogólnego wzrostu wykształconych w społeczeństwie. Powstające tajne stowarzyszenia, takie jak utworzone w 1817 roku przez studentów kierunków humanistycznych oraz ścisłych Uniwersytetu Wileńskiego – Towarzystwo Filomatów, rozwijały pozytywistyczny trend myślenia. Towarzystwo to za pierwotny cel miało samokształcenie, zarówno w aspekcie humanistycznym, moralnym i pamięci narodowej, jak również rozwoju naukowego, który pozwoliłby utrzymać w rękach Polaków stanowiska w szkołach, na uczelniach i w innych instytucjach. Miało na celu ugruntowywanie poczucia tożsamości narodowej oraz potrzeby solidaryzmu społecznego i wspólnej pracy dla dobra kraju.

W 1820 roku Towarzystwo Filomatów powołało do życia tajne stowarzyszenie patriotyczne młodzieży wileńskiej pod nazwą Zgromadzenia Filaretów, które stało się najliczniejszym związkiem patriotycznym. Hasłem Towarzystwa Filaretów było: Ojczyzna, Nauka, Cnota. Hasło to zostało przyjęte przez współczesny ruch harcerski. Obydwa stowarzyszenia działały do 1823 roku, w którym zostały zlikwidowane przez władze carskie. W kolejnych latach trwała walka o niepodległość. W 1830 roku wybuchło powstanie listopadowe, w 1846 powstanie krakowskie, a w 1863 powstanie styczniowe. Cały XIX wiek w Polsce to okres walk o niepodległość, na tle których Polacy starali się wzorem Filomatów zaistnieć w intensywnie rozwijanej przemyślewo i naukowo Europie, przy zachowaniu swojej tożsamości narodowej. Jednak ten szczególnie ciekawy okres rozwoju nauki polskiej nie jest przedmiotem tej publikacji. Szerzej obszar rozwoju nauki przez Polaków został omówiony w książce tych samych autorów *Polacy i chemia na ziemiach polskich w XIX wieku*.

2. PIERWSZE WYŻSZE SZKOŁY TECHNICZNE

Na przełomie XVIII i XIX wieku zaczęły powstawać wyższe szkoły o profilu technicznym. Pierwszą z nich była École Centrale des Travaux Publics (Centralna Szkoła Robót Publicznych) założona w 1794 roku w Paryżu przez francuskiego matematyka, fizyka i chemika, uważanego za ojca geometrii wykreślnej, Gasparda Monge'a. Rok później nadano jej nazwę École Polytechnique (Szkoła Politechniczna) od słowa w języku greckim *polytechnos* – biegły w wielu sztukach. Od 1804 roku szkoła ma status wojskowy. Od początku reprezentowała wysoki poziom nauki ze względu na skład kadry profesorów, którymi byli ówcześni wybitni uczeni tacy jak: André Ampère, Sadi Carnot, Louis Gay-Lussac oraz Claude Louis Berthollet. Od czasu powołania École Polytechnique kolejne powstające szkoły wyższe zajmujące się różnymi dziedzinami techniki, dające absolwentom tytuł inżyniera lub magistra inżyniera, zaczęto nazywać politechnikami. W języku francuskim słowo *ingénieur* określało „człowieka twórczego umysłu, wynalazcę, konstruktora”.

Jako druga powstała w roku 1806 politechnika w Pradze (z niemieckim językiem wykładowym), następnie w: Wiedniu (1815), Glasgow (1820), Londynie (1824), Karlsruhe (1825). W Polsce prekursorem uczelni technicznych była Szkoła Rycerska założona w Warszawie przez ostatniego króla Polski Stanisława Augusta Poniatowskiego w 1765 roku. W wieku XIX pierwszą politechniką na ziemiach polskich była utworzona w 1844 roku Politechnika Lwowska.

3. ATOMISTYCZNA TEORIA BUDOWY MATERII

Od przełomu XVIII i XIX wieku, obok badań doświadczalnych, rozwijały się także koncepcje teoretyczne. Do najważniejszych należy zaliczyć nowoczesną teorię atomistyczną Johna Daltona, prawa gazowe Josepha Gay-Lussaca oraz hipotezę Amadeo Avogadro.

Atomistyczną teorię budowy materii opracował angielski fizyk, chemik i meteorolog John Dalton (1766–1844), a jej podstawy przedstawił w rozprawie *New System of Chemical Philosophy* (Nowy system filozofii chemicznej) w 1808 roku. W swojej teorii Dalton przyjął następujące założenia:

- materia złożona jest z niewidzialnych atomów,
- wszystkie atomy jednego pierwiastka mają identyczną masę i pozostałe właściwości,
- każdy pierwiastek zbudowany jest z niepowtarzalnych atomów, różniących się od innych masą,
- atomy są niezniszczalne i nie podlegają przemianom podczas reakcji chemicznych, zmienia się tylko ich wzajemne ułożenie i powiązanie,
- cząsteczka związku chemicznego składa się ze skończonej i niewielkiej liczby atomów różnych pierwiastków.

Ponadto Dalton wyjaśnił prawo stosunków stałych Prousta, a w 1804 roku sformułował prawo stosunków wielokrotnych. Wynika z niego, że gdy dwa pierwiastki tworzą ze sobą więcej niż jeden związek, to ilości wagowe jednego z nich przypadające na ilości drugiego pierwiastka mają się do siebie jak niewielkie liczby całkowite. Dalton był jednym z pierwszych chemików, który zajmował się badaniem gazów. Wykazał, że powietrze nie jest związkiem chemicznym, ale mieszaniną gazów. Odkrył przy tym prawo ciśnień cząstkowych, z którego wynika, że ciśnienie mieszaniny gazów niereagujących ze sobą jest równe sumie ciśnień cząstkowych, czyli takich, jakie wywierałyby poszczególne składniki mieszaniny umieszczone osobno w tej samej objętości, jaką zajmuje ta mieszanina. Zostało ono nazwane Prawem Daltona.

Znacznie wcześniej, bo w 1794 roku, opisał wadę wzroku, na którą sam cierpiał, polegającą na zaburzeniu rozpoznawania barw, a którą od jego nazwiska nazwano daltonizmem. Z tym odkryciem związana jest też anegdota, która powstała, gdy miał 66 lat. W 1832 roku uniwersytet w Oxfordzie nadał mu godność doktora prawa cywilnego. Jasnoczerwoną togę, którą otrzymał podczas ceremonii, nosił potem przez

kilka dni, budząc ogólną sensację. Kiedy zwrócono mu w końcu uwagę, zdumiony Dalton odpowiedział, że dla niego ta toga wydaje się mieć taki sam kolor jak liście.

Dalton zajmował się również meteorologią. W tym obszarze pozostawił po sobie około 200 tysięcy zapisków obserwacji zmian klimatycznych w otoczeniu swego miejsca zamieszkania. Z innych obserwacji zjawisk meteorologicznych wnioskował, że powstawanie zorzy polarnej związane jest z polem magnetycznym.

Teoria atomistyczna Daltona nie została przyjęta od razu. Niemal przez cały XIX wiek środowisko chemików było podzielone na jej zwolenników i przeciwników. Do najbardziej znanych jej przeciwników zaliczali się wybitny niemiecki chemik Wilhelm Ostwald (1853–1932) oraz fizyk i filozof austriacki Ernst Mach (1838–1916), którzy rozwijali teorię ciągłej struktury materii. Zdecydowanie za teorią atomistyczną opowiedzieli się m.in. tacy sławni uczeni jak Amadeo Avogadro (1776–1856) i austriacki fizyk Ludwig Boltzmann (1844–1906).

4. ODKRYCIA NOWYCH PIERWIASTKÓW

W czasach starożytnych alchemicy znali jedynie dziewięć pierwiastków chemicznych. Były to: węgiel, siarka, złoto, srebro, miedź, żelazo, ołów, cyna, rtęć. W wiekach średnich poznano kolejne pierwiastki: fosfor, arsen, antymon, bizmut i cynk.

Pojęcie pierwiastka jako substancji, której nie można rozłożyć na substancje prostsze, po raz pierwszy wprowadził w 1687 roku Robert Boyle (1627–1691). Nazwa była męską formą stosowanego w nauce w XVII wieku określenia „pierwiastka” oznaczającego pierwszą uczestniczkę, pierwszą przyczynę. Pod koniec wieku francuski chemik Antoine Laurent de Lavoisier (1743–1794) opublikował listę znanych ówczesnie 33 pierwiastków z podziałem na gazy, metale, niemetale i ziemię. Uwzględniając wiedzę współczesną, na listę dodał jedynie 23 pierwiastki, a były to:

- gazy: tlen, azot,
- niemetale: siarka, fosfor, węgiel,
- metale: antymon, srebro, bizmut, kobalt, miedź, cyna, żelazo, mangan, rtęć, molibden, nikiel, złoto, platyna, ołów, wolfram i cynk.

Wiek XIX, a szczególnie jego pierwsze ćwierćwiecze, był okresem odkryć największej liczby pierwiastków chemicznych. W tym czasie szczególnie zasłużyli się tacy chemicy jak Humphry Davy (1778–1829), Jöns Jacob Berzelius (1779–1848) i Martin Heinrich Klaproth (1743–1817). W następnych latach odkrywano były pierwiastki słabiej rozpowszechnione bądź trudne do identyfikacji, stąd liczba odkryć była mniejsza. Należy również pamiętać, że wiele z tych odkryć, zwłaszcza w początkowej fazie, w rzeczywistości dotyczyło wydzielenia i charakteryzowania związków chemicznych, a nie pozyskania czystych pierwiastków.

4.1. PIERWIASTKI ODKRYTE METODĄ ANALIZY CHEMICZNEJ

Na wiek XVIII oraz pierwszą połowę XIX wieku przypada odkrycie szeregu pierwiastków na drodze analizy chemicznej składników substancji mineralnych występujących w przyrodzie. Stało się to możliwe dzięki rozwojowi technik eksperymentalnych badania materii nieorganicznej. Jednak, stosując metody analityczne, jakie były wówczas dostępne, nie wszystkie z odkrytych pierwiastków udawało się wyizolować. Inną przyczyną niepowodzeń były wysokie koszty wyodrębnienia czystych pierwiastków z ich rudy.

Na początku XIX wieku Berzelius wyizolował kilka nowych pierwiastków ze związków występujących w przyrodzie. W roku 1803, wraz ze szwedzkim chemikiem, geologiem i mineralogiem Wilhelmem von Hisingerem (1766–1852), niezależnie od niemieckiego chemika Martina Heinricha Klaprotha (1743–1819), odkrył cer w postaci tlenku (*ceria*), a w 1817 selen. Nazwa ceru pochodzi od odkrytej dwa lata wcześniej planetoidy Ceres.

Selen został otrzymany z pirytu pochodzącego z kopalni w Falun w Szwecji, którego używano do produkcji kwasu siarkowego. Początkowo był uznany za tellur, jednak po wykonaniu szczegółowych badań okazało się, że piryt nie zawierał telluru, a zupełnie nowy pierwiastek o właściwościach zbliżonych do telluru i siarki. Berzelius zaproponował nowemu pierwiastkowi nazwę od greckiego słowa *selene*, czyli księżyc. Berzelius nazwał go tak, ponieważ zawsze występuje w sąsiedztwie telluru, którego nazwa wywodzi się od *tellus*, czyli po łacinie (Matka) Ziemia, grunt.

Otrzymanie kolejnego pierwiastka, czyli krzemu, nastąpiło dopiero w 1824 roku, chociaż pierwiastek ten pod względem rozpowszechnienia na kuli ziemskiej znajduje się na drugim miejscu po tlenie. Problemem tym wcześniej zajmowali się bez rezultatu: Davy, Gay-Lussac, Thénard, a trudność polegała na zredukowaniu jego tlenku, czyli krzemionki do wolnego pierwiastka. Berzelius otrzymał czysty krzem z krzemionki (SiO_2), przeprowadzając ją za pomocą kwasu fluorowodorowego w SiF_4 i redukując następnie potasem. W tym samym roku Berzelius otrzymał metaliczny cyrkon, ogrzewając mieszaninę potasu, fluorku potasu i tlenku cyrkonu w platynowym tygłu. Prowadzone przez Davy'ego próby elektrolitycznego wydzielenia czystego cyrkonu z jego tlenku nie powiodły się. Cyrkon został odkryty jeszcze w 1789 roku przez Klaprotha w mineralu o nazwie cyrkon, którego głównym składnikiem jest krzemian cyrkonu. Nazwa cyrkonu pochodzi od słowa arabskiego *zurkūn* – hiacynt, oznaczającego kamień szlachetny, jakim jest przezroczysta odmiana minerału cyrkonu.

Berzelius w roku 1828 odkrył tor, promieniotwórczy pierwiastek z grupy aktywnowców, którego nazwa pochodzi od imienia Thora, jednego z bogów nordyckich, skandynawskiego boga piorunów. Zasługą Berzeliusa było również wyznaczenie mas atomowych około pięćdziesięciu pierwiastków.

Odkrywcą kilku pierwiastków był wspomniany Martin Heinrich Klaproth (1743–1817), niemiecki chemik, profesor uniwersytetu w Berlinie. Należą do nich uran, cyrkon i cer, które opisał jako odrębne pierwiastki, chociaż nie uzyskał ich w stanie czystym.

Uran został odkryty jeszcze w roku 1789. Klaproth rozpuścił próbkę blendy uranowej w kwasie azotowym, a następnie zobojętnił roztwór wodorotlenkiem sodu, uzyskując żółty osad. Redukcja tak otrzymanej substancji doprowadziła do uzyskania czarnego proszku na dnie tygła, a Klaproth sądził, że uzyskał nowy metal, nazywając go uranem od nazwy planety Uran, która została odkryta w tym samym dziesięcioleciu. Pierwiastek ten w formie czystej wyodrębnił po raz pierwszy w 1841 roku francuski chemik Eugène-Melchior Péligot (1811–1890). Współpracujący z Berzeliusem Klaproth oraz angielski chemik i mineralog William Gregor (1761–1817) niezależnie

odkryli tlenek tytanu. Gregor, badając kornwalijskie ilmenity, wyodrębnił z nich nieznaną metal, który nazwał monakanitem. Klaproth wyizolował tlenek tytanu z próbki minerału sprowadzonej z obecnej Słowacji i nazwał ten metal imieniem mitologicznego Tytana. Do połowy XX wieku tytan pozostawał ciekawostką chemiczną. Dopiero po II wojnie światowej znalazł zastosowanie w przemyśle lotniczym, kosmicznym i w medycynie.

Ciekawa historia związana jest też z wanadem, który został odkryty po raz pierwszy w 1801 roku przez hiszpańskiego mineraloga i chemika Andrésa Manuela del Rio (1764–1849). Nowy metal del Rio nazwał *erythronium*, jednak wkrótce doszedł do wniosku, że jest to tylko zanieczyszczony chrom. W 1830 roku wanad został odkryty po raz drugi przez szwedzkiego chemika Nilsa Gabriela Sefströma (1787–1845). Sefström nadał pierwiastkowi nazwę wanad, pochodzącą od Vanadis – skandynawskiej bogini piękna i młodości, ze względu na piękne barwy jego związków w roztworze. Metaliczny wanad uzyskano jednak dopiero w 1867 roku. Jako pierwszy dokonał tego angielski chemik Henry Enfield Roscoe (1833–1915), redukując wodorem chlorek wanadu VCl_2 .

Bardzo interesująca jest historia otrzymania czystego glinu, trzeciego pod względem rozpowszechnienia na ziemi pierwiastka, po tlenie i krzemie. Istnienie tego pierwiastka przewidział w 1761 roku francuski chemik i polityk Louis-Bernard Guyton (1737–1816), będący podczas rewolucji francuskiej deputowanym w Zgromadzeniu Narodowym. Guyton badał również właściwości i zastosowanie złożonych związków węgla.

Związki glinu były znane już w starożytności, wśród nich ałun, czyli uwodniony, mieszany siarczan tego pierwiastka. Najbardziej znany jest ałun potasowy $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Cennym minerałem glinu jest korund Al_2O_3 , jego przezroczyste odmiany, rubiny i szafiry, są cenionymi kamieniami szlachetnymi. Czerwoną barwę rubin zawdzięcza domieszce chromu, a za niebieską barwę szafiru odpowiedzialne są atomy żelaza i tytanu. Nazwa korund pochodzi od sanskryckiego określenia *kuruwinda* oznaczającego rubin. Współczesna nazwa ‘rubin’ pochodzi od słowa łacińskiego *rubens* – czerwony, a nazwa szafiru pochodzi z języka arabskiego (*sadhafir*).

Pierwsze nieudane próby otrzymania metalicznego glinu podjęli na początku stulecia Jöns Jacob Berzelius i Humphry Davy. Nazwę aluminium nadał mu Davy, który stwierdził, że jest on metalicznym składnikiem ałunu, a w języku łacińskim *alumen* oznacza ałun. Niemal równocześnie wyodrębnił go fizyk Hans Chrystian Ørsted w roku 1825 oraz chemik Friedrich Wöhler, trzy lata później. Ørsted przepuszczał strumień chloru przez rozgrzaną do temperatury czerwonego żaru mieszaninę tlenku glinu i węgla drzewnego. Otrzymany bezwodny chlorek glinu ogrzewał z amalgamatem potasowym, w wyniku czego powstawał amalgamat glinu, z którego po oddestylowaniu rtęci uzyskiwał kawałek metalu. Proces otrzymania glinu przez Wöhlera przebiegał wieloetapowo. Początkowo otrzymywał wodorotlenek glinu, który rozcieślał do postaci pasty z węglem i olejem roślinnym. Pastę rozkładał cienką warstwą na dużej powierzchni i prażył, uzyskując mieszaninę tlenku glinu i węgla. Dopiero na

ten produkt działał suchym chlorem, otrzymując chlorek glinu. W ostatnim etapie przeprowadzał redukcję chlorku glinu metalicznym potasem. W roku 1845 otrzymał wystarczającą ilość metalu, aby odlać z niego sztabkę.

W pierwszej połowie XIX wieku glin uważano za ciekawostkę bez większych zastosowań, ponieważ metody jego wyodrębniania były drogie, czasochłonne i mało efektywne. Aluminium było droższe od złota. Ze względu na możliwość zastosowania go na potrzeby wojska bardzo interesował się nowym pierwiastkiem cesarz francuski Napoleon III (1808–1873). Podczas cesarskich uroczystości gościom honorowi mieli zastawę aluminiową, a zwykli złotą. Dopiero w roku 1886, niezależnie od siebie, Amerykanin Charles Hall (1863–1914) i Francuz Paul Héroult (1863–1914) opracowali opłacalną metodę produkcji aluminium. Proces Halla–Héroulta polegał na elektrolizie soli glinu w roztworze stopionej mieszaniny kriolitu i boksytu.

W roku 1797 francuski chemik, zajmujący się analizą minerałów i ilościowym rozdzielaniem metali, Louis Nicolas Vauquelin (1763–1829), odkrył i wyizolował chrom, a rok później zidentyfikował w szmaragdzie tlenek berylu. Pierwiastek w stanie czystym, niezależnie od siebie, otrzymali w 1828 roku Friedrich Wöhler oraz francuski chemik Antoine Alexandre Bussy (1794–1882), redukując chlorek berylu potasem. Nazwa pierwiastka i minerału berylu pochodzi od greckiego określenia *beryllos* oznaczającego kamienie o barwie zielonej lub indyjskiego plemienia Berylonów, które zajmowało się ich eksploatacją. Minerał beryl $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ zazwyczaj ma barwę żółtawą, szmaragd barwę zawdzięcza domieszce chromu. Innymi odmianami minerału berylu są akwamaryn, chryzoberyl i heliodor. Nazwa chromu związana jest z wielobarwnością jego związków. Słowo greckie *chroma* oznacza barwę.

Na początku XIX wieku, w 1801 roku, angielski chemik Charles Hatchett (1765–1847) w mineralu pochodzącym z Nowej Anglii, który nazwał kolumbitem, odkrył nowy pierwiastek i nazwał go *columbium Cb* ($Z=41$). Pierwiastek ten posiada bardzo podobne właściwości do tantalu ($Z=73$), odkrytego w 1802 roku przez szwedzkiego chemika Anderusa Gustafa Ekeberga (1767–1813) i na początku XIX wieku były trudności z ich rozróżnieniem. Za sprawą angielskiego chemika Williama Hyde Wollastona od 1809 roku uważano, że kolumb i tantal to ten sam pierwiastek. W 1846 roku niemieckiemu chemikowi Heinrichowi Rose (1795–1864) udało się jednak wykazać w składzie rudy tantalu dwa pierwiastki – tantal i, jak mu się wydawało, nowy pierwiastek o niższej liczbie atomowej, który nazwał niobem Nb. Dopiero prowadzone w latach 1864 i 1865 badania doprowadziły do jednoznacznego wyjaśnienia, że niob i kolumb to ten sam pierwiastek oraz że tantal to odrębny pierwiastek chemiczny. Od tamtej pory, aż do połowy XX wieku, nazwy niob i kolumb były używane zamiennie. Dopiero w 1949 roku przyjęto oficjalnie nazwę niob.

Problematyczne było również rozdzielenie obu pierwiastków. Szwajcarski chemik Jean Charles Galissard de Marignac, w 1866 roku odkrywając różnice w rozpuszczalności fluorotantalanu potasowego i fluoroniobianu potasowego w kwasie fluorowodorowym, przyczynił się do rozdzielenia pierwiastków. Metaliczny niob został

otrzymany po raz pierwszy przez de Marignaca w wyniku redukcji chlorku niobu wodorem. Dopracował on również w 1866 swoją metodę na tyle, że mógł uzyskać metaliczny niob wolny od tantalu, ale dopiero na początku XX wieku udało się opracować metody otrzymywania niobu i tantalu o czystości przewyższającej 99%. Również na początku XX wieku został on po raz pierwszy użyty komercyjnie. Ciekawostką jest, że niob jest ważnym dodatkiem do wysokowytrzymałych stali niskostopowych, np. stosowanych w gazociągach, gdzie stanowi maksymalnie 0,1% składu, a zwiększa znacząco jej wytrzymałość.

Stabilność temperaturowa nadstopów zawierających niob jest wykorzystywana w stalach stosowanych w silnikach odrzutowych i raketowych.

W 1803 roku, w nierozpuszczalnym w wodzie królewskiej osadzie, który pozostał po przerobieniu rud platyny, zostały odkryte przez angielskiego chemika Smithsona Tennanta (1761–1815) iryd i osm. Nazwa irydu pochodzi od greckiego wyrazu *iris* oznaczającego tęczę i wiąże się z różnokolorowymi barwami jego związków. Osm nazwany został od charakterystycznego zapachu tetratlenku osmu (z gr. *osme* oznacza zapach).

W tym samym roku został odkryty przez angielskiego chemika i fizyka Williama Hyde Wollastona (1766–1828) pallad. Odkrywca nazwał go dla upamiętnienia nowo odkrytej asteroidy Pallas. Z zanieczyszczonej platyny Wollaston wyodrębnił również rod, który z powodu czerwonej barwy jego wielu związków nazwał od greckiego słowa *rhodon* oznaczającego różę.

Kadm został odkryty w roku 1817 w badanej przez niemieckiego chemika Fridricha Stromeyera (1776–1835) pozostałości po wytopieniu cynku z jego węglanu. Kadm, mimo iż jest stosunkowo rzadko występującym pierwiastkiem, zaliczono do substancji silnie zanieczyszczających środowisko. Odkrycia nowych pierwiastków, podobnie jak to miało miejsce w przypadku kadmu, nie niosły ze sobą pełnej możliwości ich scharakteryzowania. I choć kadm odkryto w 1817 roku, to pierwsze zatrucia tym pierwiastkiem odnotowane zostały w Japonii prawie sto lat później, około 1912 roku. Wcześniej efekty zatrucia nie były rozpoznane i nie wiązano ich z obecnością kadmu. Przyczyny choroby upatrywano w lokalnych infekcjach bakteryjnych. Dopiero w 1955 roku odkryto faktyczną przyczynę. Najbardziej znany udokumentowany przypadek zbiorowego zatrucia kadmem zarejestrowano w Japonii, w połowie lat 60. XX wieku w prowincji Toyama, gdzie w wyniku prac górniczych wysokie stężenia kadmu przeniknęły do wód i gleby. Zbyt duże stężenie kadmu w organizmie człowieka prowadzi do groźnej choroby *Itai-itai* (*ouch-ouch*), objawiającej się ubytkiem niezbędnych związków mineralnych z kości, a w konsekwencji ich deformacją i podatnością na złamania. Chorzy cierpią na silny ból w okolicy łędźwiowej i bóle mięśni. Kadm ma również zdolność kumulacji w wątrobie i nerkach.

Kadm jest ciągle pojawiającym się produktem ubocznym procesu wydobywania rud cynku z *greenockitu*. Ponieważ do połowy XX wieku nie miał przemysłowego zastosowania, był zrzucany wraz ze ściekami poprodukcyjnymi do rzek. Stąd jego duże stężenie w środowisku i przyczyna powstania opisanej powyżej choroby.

Badania pierwiastków ziem rzadkich (tlenków metali III grupy pobocznej układu okresowego) prowadził szwajcarski chemik, profesor uniwersytetu w Genewie, Jean Charles de Marignac (1817–1894). W roku 1878 odkrył iterb, a dwa lata później gadolin. Z minerału wyizolował mieszaninę zawierającą dużą ilość iterbu i pierwiastek nazwał od szwedzkiej miejscowości Ytterby, gdzie odkryto pierwszy minerał zawierający lantanowce. Kolejną ziemią rzadką, wyizolowaną z minerału samarskitu, był tlenek gadolinu. W 1886 roku Paul-Émil Lacod de Boisbaudran (1838–1912) otrzymał czystą próbkę tlenku tego metalu. Uczni uzgodnili nazwę pierwiastka, którą uczcili fińskiego mineraloga i chemika Johana Gadolina (1760–1852).

Marignac oznaczył masy atomowe wielu pierwiastków, jego prace nad wagami atomowymi wskazały na możliwość istnienia izotopów i wskaźnika upakowania jądra atomowego.

Dziewiętnastowieczny szwedzki chemik i mineralog, uczeń Berzeliusa, Carl Gustaf Mosander (1797–1858) w 1839 roku odkrył lantan w zanieczyszczonym tlenku ceru (*ceria*). Berzelius nadał nazwę nowemu pierwiastkowi od greckiego słowa *lanthanein* oznaczającego ukrywanie się.

Mosander w 1843 roku odkrył jeszcze dwa pierwiastki: erb i terb. Ich nazwy pochodzą od szwedzkiej miejscowości Ytterby, gdzie w kopalni znajduje się rzadki minerał gadolinit, z którego wyizolowane zostały nowe pierwiastki.

Neodym i praeodym zostały odkryte przez austriackiego chemika Carla Auera von Welsbacha (1858–1929) w 1885 roku w wyniku rozdzielania mieszaniny tlenków lantanowców, zwanej *didymia*, na dwa pierwiastki. Dydym, będący mieszaniną neodymu i praeodymu, został wydzielony już w 1841 roku przez Mosandera i uznany wówczas za nowy pierwiastek. W wyniku wielokrotnej krystalizacji Welsbach rozdzielił oba pierwiastki. Nazwa neodymu pochodzi od określenia greckiego *néos didymos* – młody bliźniak, a praeodym od *prasinós didymos* oznaczającego zielony bliźniak od jego zielonej soli.

4.2. PIERWIASTKI ODKRYTE METODĄ ELEKTROLIZY

Wyizolowanie kilku pierwiastków metodą elektrolizy przypadło w udziale wybitnemu angielskiemu chemikowi i fizykowi, profesorowi w Royal Institution (The Royal Institution of Great Britain) w Londynie, Humphry'owi Davy'emu (1778–1829). Były to: sól, potas, wapń, stront i magnez. Pierwsze próby wydzielenia metalicznego sodu oraz potasu przez elektrolizę wodnych roztworów sody lub potażu nie przyniosły oczekiwanego rezultatu. W 1807 roku Davy przeprowadził elektrolizę stopionego wodorotlenku sodu i wodorotlenku potasu, a nie ich wodnych roztworów, co pozwoliło na otrzymanie metalicznego sodu i potasu. Elektroliza stopionego NaOH wymagała baterii galwanicznej o znacznie większej mocy niż w przypadku stopionego KOH.

Rok później Davy otrzymał wapń. Mieszaninę wilgotnego tlenku wapnia z tlenkiem rtęci w stosunku 3:1 umieścił w platynowym tyglu podłączonym do dodatniego bieguna baterii elektrycznej o wysokim napięciu. Na górę mieszaniny nalał rtęć, w której umieścił drucik platynowy stanowiący katodę. Podczas elektrolizy wydzielający się metal tworzył z rtęcią amalgamat, z którego po odparowaniu rtęci uzyskał srebrzysty metal. Tym samym udowodnił, że wapno jest tlenkiem wapnia. Nową, prostszą metodę otrzymywania wapnia zastosował Michael Faraday, poddając elektrolizie suchy stopiony chlorek wapnia. Na katodzie wydzieliał się wprawdzie metaliczny wapń, ale ponieważ jest on lżejszy od stopionego chlorku wapniowego, wypływał na powierzchnię cieczy i spalał się. Dopiero po usunięciu tej trudności Robert William Bunsen (1811–1899) z Augustusem Matthiessenem (1831–1870), w latach 1854–1855, otrzymali tą metodą pewne ilości metalicznego wapnia. Nazwa pierwiastka *calcium* pochodzi od słowa łacińskiego *calx* – wapno, nazwa polska jest jego tłumaczeniem.

Stosunkowo czysty wapń otrzymał w 1898 roku w wyniku elektrolizy stopionego jodku wapniowego Henri Moissan (1852–1907), francuski chemik i farmaceuta, późniejszy laureat Nagrody Nobla.

W roku 1808 Davy wydzielił metaliczny bar, posługując się metodą, jaką zastosował do otrzymania wapnia. Do końca XVIII wieku tlenek baru był dobrze znany, ale otrzymanie czystego metalu było poza możliwościami ówczesnych badaczy. Nazwa baru pochodzi od greckiego słowa *báros* oznaczającego ciężar, chociaż pierwiastek do ciężkich trudno zaliczyć.

W tym samym roku Davy wyizolował również czysty magnez, odparowując rtęć z amalgamatu magnezu otrzymanego w reakcji elektrolizy wilgotnej magnezji i tlenku rtęci. Magnez został nazwany od greckiego słowa *magnēsia*, określającego różne rudy. Nazwę polską zaproponował Filip Neriusz Walter.

W tym samym czasie Davy, przeprowadzając elektrolizę mieszaniny zwilżonego wodorotlenku lub chlorku strontu z tlenkiem rtęci, otrzymał metaliczny stront. Stront był już znany od roku 1790, kiedy odkryli go, niezależnie od siebie, Adair Crawford (1748–1795) i William Cruickshank (zm. 1810) w mineralu strontianit pochodzącym z Strontian w hrabstwie Argyll w Szkocji. Davy bywa również uważany za odkrywcę boru, obok Gay-Lussaca i Thénarda. Gay-Lussac i Thénard prowadzili swoje badania niezależną metodą i opublikowali wyniki swoich prac wcześniej od Davy'ego, który ten pierwiastek wyizolował, ogrzewając tlenek boru (B_2O_3) z potasem.

Jako trzeci z grupy metali alkalicznych został odkryty lit, znaleziony w 1817 roku przez szwedzkiego chemika Johana Augusta Arfwedsona (1792–1841) w petalicie z grupy glinokrzemianów. Udało się go dopiero wyizolować w 1821 roku, kiedy William Thomas Brande (1788–1866), profesor chemii w Royal Insitution, otrzymał czysty metaliczny pierwiastek w wyniku elektrolizy tlenku litu, w procesie wcześniej użytym przez Davy'ego do uzyskania w czystej formie innych litowców. Większe ilości litu zostały wyprodukowane w 1855 roku przez Roberta Bunsena i Augustusa

Matthiessena za pomocą elektrolizy chlorku litu. Nazwa litu pochodzi z języka greckiego *lithos* i oznacza kamień. Z tego samego źródła językowego pochodzi często stosowana końcówka -lit występująca w nazwach minerałów.

4.3. PIERWIĄSTKI ODKRYTE METODAMI SPEKTROSKOPOWYMI

Podstawy analizy widmowej, obecnie nazywanej spektralną, stworzyli w połowie XIX wieku dwaj niemieccy naukowcy: fizyk i chemik Robert Wilhelm Bunsen (1811–1899), profesor uniwersytetu we Wrocławiu i Heidelbergu, oraz fizyk Gustav Roberte Kirchhoff (1824–1887), profesor fizyki w Heidelbergu.

Bunsen zaobserwował, że substancje mineralne ogrzewane w nieświejącym, bezbarwnym płomieniu palnika (palnika Bunsena) przechodziły w stan pary i zabarwiały płomień. Przepuszczając światło płomienia przez pryzmat, obaj uczeni otrzymali widmo tego światła. Bunsen i Kirchhoff w 1859 roku opisali metodę wykrywania małych ilości pierwiastków; stwierdzili również, że każdy pierwiastek ma charakterystyczny układ (rodzaj i położenie) linii widmowych. W tym samym roku uczeni skonstruowali spektrometr, ulepsząc spektroskop Josepha von Fraunhofera (1787–1826), niemieckiego astronoma i fizyka. Przy użyciu spektrometru zidentyfikowali dwa nowe, nieznanne dotąd pierwiastki: rubid i cez. Badając zachowanie się par soli w płomieniu, odkryli w 1860 roku cez, który nazwali ze względu na wyjątkowe niebieskie linie obecne w jego widmie (*caesius* – błękit nieba). W kolejnym roku w ten sam sposób odkryli rubid, tworząc jego nazwę od koloru dwóch wyraźnych czerwonych linii w widmie (*ruber* – czerwony).

Równocześnie Kirchhoff pracował nad teorią promieniowania ciał. W 1859 roku sformułował prawo promieniowania cieplnego stwierdzające istnienie związku między emisją i absorpcją promieniowania cieplnego, znane obecnie jako prawo Kirchhoffa. Stanowi ono, że stosunek zdolności emisji promieniowania ciała i zdolności absorpcji jest funkcją długości fali promieniowania i temperatury ciała.

Od tego czasu metody spektroskopowe, polegające na oddziaływaniu różnego rodzaju promieniowania na materię, znalazły zastosowanie do identyfikacji pierwiastków. Wkrótce po tym odkryciu, w 1861 roku, sir William Crooks (1832–1919), angielski fizyk i chemik, zidentyfikował nowy pierwiastek należący do borowców, nazywając go talem od greckiego słowa określającego zieloną gałązkę. Odkrycia dokonał na podstawie obserwacji wyraźnej linii widmowej w pirycie stosowanym w produkcji kwasu siarkowego, ale nie wydzielił czystego pierwiastka. Pośrednio doprowadziło to do skonstruowania przez niego w **1875 roku radiometru**, urządzenia mierzącego wielkości związane z promieniowaniem jonizacyjnym. Pod koniec XIX wieku skonstruował urządzenie nazwane rurą Crooksa (poprzedniczkę **lampy rentgenowskiej**) do obserwacji **promieniowania katodowego**, a w 1903 roku **spintaryskop**, przyczynił do obserwacji i zliczania promieni α .

Crookes miał też wiele niepowodzeń; między innymi ogłosił o odkryciu przez siebie czterech nowych pierwiastków: *monium* (1898), *victorium* (1899), *incognitum* oraz *ionium* (1901), ale żadne z tych odkryć nie zostało potwierdzone.

Zbadanie właściwości i wydzielenie metalicznego talu przypadło w udziale Francuzowi Claude'owi Auguste'owi Lamy'emu (1820–1878), profesorowi nauk ścisłych na Uniwersytecie w Lille, który odkrył ten pierwiastek niezależnie od swojego angielskiego kolegi.

W 1863 roku w rudach cynku został odkryty ind. Dokonali tego niemieccy chemicy z Akademii Górniczej we Freibergu, Ferdinand Reich (1799–1882) i Theodor Richter (1824–1898). Pierwiastek został nazwany od wyraźnej linii o barwie indygo występującej w widmie.

Kolejny odkryty pierwiastek to samar. Został wyodrębniony w postaci zanieczyszczonego tlenku i zidentyfikowany metodami spektroskopowymi w 1879 roku przez francuskiego chemika Paula-Émila Lacod de Boisbaudrana (1838–1912).

Ten sam chemik w 1886 roku odkrył dysproz w postaci tlenku w mieszaninie tlenków lantanowców. Nazwa pierwiastka pochodzi od określenia w języku greckim *dysprositos*, co oznacza trudny do otrzymania.

W 1878 roku szwajcarscy chemicy Jacques Louis Soret (1827–1890) i Marc Delafontain (1837–1911) oraz niezależnie, rok później, szwedzki chemik i geolog Per Teodor Cleve (1840–1905) odkryli holm. Uczni zaobserwowali holm spektroskopowo, ale nie potrafili go wyizolować w czystej postaci. Dopiero Cleve oddzielił holm od tulu i erbu, a następnie nadał mu nazwę pochodzącą od łacińskiej nazwy Sztokholmu – *Holmia*. Holm zaliczany jest do substancji o najsilniejszych właściwościach paramagnetycznych. Odkryty tul w roku 1879 Cleve nazwał *thulia* od dawnej nazwy Skandynawii.

Pod koniec XIX wieku zostały odkryte europ i aktyn. Europ, metal o najmniejszej gęstości, odkrył w 1896 roku francuski chemik Eugen A. Demarçay (1852–1903). Pierwiastek nazwę dostał na cześć Europy. Aktyn został odkryty w 1899 roku przez André-Louisa Debierne'a (1874–1949) w pozostałościach blendy smolistej, z której Maria i Piotr Curie wydzielili rad. Debierne badał promieniowanie jonizujące i widzialne oraz wydzielanie energii termicznej w przesączach otrzymanych od małżonków Curie. Dlatego nazwa pierwiastka pochodzi od greckiego słowa *aktinos* oznaczającego promień. Niezależnie Fridrich Otto Giesel (1852–1927) w 1902 roku odkrył aktyn. Nadana przez niego nazwa pierwiastka *emanium*, pochodząca od łacińskiego słowa *emanare* oznaczającego „szerzyć się, rozplýwać”, nie przyjęła się. Na uwagę zasługuje fakt, że w tak zwanej blendzie smolistej są niewielkie ilości aktynu, jedna jej tona zawiera około 0,15 mg tego pierwiastka.

4.4. FLUOROWCE

Na XIX wiek przypada odkrycie większości pierwiastków z grupy fluorowców, chociaż chlor został odkryty jeszcze w 1774 roku przez szwedzkiego chemika Carla Scheelego (1742–1786), w reakcji tlenku manganu (IV) z kwasem solnym. Jego odkrywca początkowo sądził, że jest to jakiś związek chemiczny zawierający tlen, dopiero Humphry Davy wykazał, że ta substancja jest pierwiastkiem i nadał jej nazwę w 1810 roku. Znamienne, że jednym z pierwszych uczonych, który postulował uznanie chloru za pierwiastek, był Polak Jędrzej Śniadecki (1768–1838), profesor Uniwersytetu w Wilnie. Z kolei polską nazwę chlor zaproponował chemik Filip Walter (1810–1847).

W roku 1811 został wyizolowany przez francuskiego chemika Bernarda Courtoisa (1777–1838), z popiołu powstałego po spaleniu wodorostów morskich, następny fluorowiec – jod.

Jego odkrycie zostało potwierdzone w 1813 roku przez dwóch współpracujących francuskich chemików, Charlesa Desormesa (1771–1862) i Nicholasa Clémenta (1779–1841). Właściwości jodu zbadał w 1813 roku Joseph Louis Gay-Lussac, który nazwał go od greckiego słowa *iodes* – fiolet.

Clément i Desormes zasłużyli się nie tylko potwierdzeniem odkrycia jodu. W latach 1801–1802 określili skład disiarczku węgla i tlenku węgla, a w roku 1806 wyjaśnili reakcje chemiczne, jakie zachodzą w czasie produkcji kwasu siarkowego metodą komorową.

Brom został odkryty w 1826 roku w wodzie morskiej przez francuskiego chemika Antoine'a Jérôme'a Balarda (1802–1876), profesora Sorbony, a następnie Collège de France. Nazwa tego pierwiastka pochodzi od greckiego *bromum* – cuchnący. Balard ustalił także jego właściwości i zbadał niektóre z jego związków. Badał również związki chloru oraz opracował przemysłową metodę otrzymywania siarczanu sodu i soli potasowych z wody Morza Śródziemnego.

Odkrycia fluoru dokonał dopiero w 1886 roku francuski chemik i farmaceuta Ferdinand Frederic Henri Moissan (1852–1907), profesor Akademii Farmaceutycznej i uniwersytetu w Paryżu. Wydzielił go w stanie wolnym przez elektrolizę ciekłego fluorowodoru z dodatkiem fluorku potasowego. Nazwa pierwiastka pochodzi od łacińskiego *fluere* – płynąć.

Ponadto Moissan przeprowadził próby syntezy diamentów, otrzymał po raz pierwszy karbid, a także różne węgliki, wodorki, krzemki i borki. Otrzymał też czysty molibden, wolfram, uran i wanad. W roku 1906 został laureatem Nagrody Nobla w dziedzinie chemii.

Na odkrycie astatu, ostatniego z fluorowców, trzeba było czekać prawie do połowy XX wieku. Jego istnienie przewidział Mendelejew, który pozostawił dla niego wolne miejsce w swoim układzie okresowym i nazwał go *eka-jodem*. Astat został odkryty przez Dale'a Corsona, Kennetha McKenzie i Emilio Segré w 1940 roku w Berkeley

w Stanach Zjednoczonych. Został otrzymany sztucznie przez bombardowanie w cyklotronie izotopu bizmutu ^{209}Bi rozpadzionymi cząstkami α . Jego nazwa pochodzi od greckiego słowa *astatos* oznaczającego „nierwały”. Astat jest promieniotwórczym niemetalem, niewystępującym w przyrodzie i nieposiadającym żadnego stabilnego izotopu.

4.5. GAZY SZLACHETNE

Istnienie i występowanie gazów szlachetnych w powietrzu przewidział jeszcze w XVIII wieku angielski chemik i fizyk Henry Cavendish (1731–1810). W wyniku przeprowadzonego wyładowania elektrycznego w mieszaninie powietrza i tlenu otrzymał jako produkty reakcji tlenki azotu, które pochłaniał w roztworze ługu potasowego. Okazało się jednak, że pewna część mieszaniny gazowej, w ilości 1/120 początkowej objętości, nie uległa żadnej reakcji i pozostała niezmieniona, co świadczyło o tym, że w powietrzu występują jeszcze jakieś inne obojętne gazy.

Cavendish był jednym z najwybitniejszych uczonych, ale o jego wspaniałych osiągnięciach dowiedziano się dopiero wiele lat po jego śmierci. Tak na przykład odkrył prawo oddziaływania ładunków elektrycznych kilkanaście lat przed Coulombem, tylko że swoich wyników nie ogłosił drukiem i dopiero po przeszło 100 latach uczynił to James Clerk Maxwell na podstawie analizy stosów zachowanych rękopisów Cavendisha. Wyrażano się o nim żartobliwie, że wypowiedział w swoim życiu mniej słów niż jakikolwiek inny człowiek, który dożył osiemdziesiątki.

Spośród gazów szlachetnych jako pierwszy został odkryty hel w 1868 roku. Jego istnienie odkryto jednak nie na Ziemi, ale w atmosferze Słońca. Niezależnie od siebie, dwaj astronomowie Francuz Pierre Janssen (1827–1907) i Anglik Joseph Norman Lockyer (1836–1920) znaleźli na drodze analizy spektralnej w widmie Słońca nowy pierwiastek. Lockyer i angielski chemik Edward Frankland (1825–1899) nazwali go helem od greckiego słowa *helios* – słońce.

Frankland znany jest również z tego, że w 1849 roku odkrył związki cynkoorganiczne, a w 1852 roku wprowadził do chemii pojęcie wartościowości pierwiastków.

Przez 30 lat uważano, że hel występuje wyłącznie na Słońcu. Jednak w 1895 roku brytyjski chemik i fizyk William Ramsay (1852–1916) wyizolował hel w gazach otrzymanych podczas prażenia z kwasem mineralnym, kleweitu (ditlenku uranu), radioaktywnej rudy uranowej. Ramsay przesłał próbkę uzyskanego gazu do Josepha Normana Lockyera oraz angielskiego fizyka i chemika Williama Crookesa, którzy zidentyfikowali gaz jako hel. Obecność helu w powietrzu po raz pierwszy wykazał również w roku 1895 na drodze spektroskopowej niemiecki fizyk Heinrich Kayser (1853–1940). W tym samym roku Ramsey poprosił polskiego fizyka i chemika profesora Karola Olszewskiego (1846–1915) z Uniwersytetu Jagiellońskiego o skroplenie otrzymanego przez siebie helu. Nie udało się Olszewskiemu skroplić gazu, mimo że pracował nad tym problemem przez wiele lat. Skroplenie helu powiodło się dopiero

w 1908 roku holenderskiemu fizykowi Heike Kamerlingh-Onnesowi (1853–1926), laureatowi Nagrody Nobla w dziedzinie fizyki przyznanej w 1913 roku.

Prace prowadzące do odkrycia argonu zapoczątkował angielski fizyk John William Strutt (1842–1919), znany jako Lord Rayleigh, który, prowadząc badania nad azotem, stwierdził w 1892 roku, że 1 litr azotu otrzymanego z powietrza ma masę 1,2572 grama, podczas gdy 1 litr azotu otrzymanego z rozkładu związków azotowych ma masę 1,2505 g. Oznaczało to, że azot z powietrza ma większą gęstość, co jego zdaniem wynikało z obecności w nim domieszki innego cięższego gazu. Spostrzeżenie to potwierdził w 1894 roku współpracujący z nim Ramsay, przepuszczając azot z powietrza nad rozżarzoną magnezem, który reagując z azotem do azydku (Mg_3N_2), całkowicie go związał, pozostawiając niewielką ilość gazu cięższego od azotu. Gaz ten Ramsay nazwał argonem (gr. *argós* – nieczynny). Na prośbę Ramsaya skroplenia argonu oraz jego zestalenia dokonał po raz pierwszy Karol Olszewski w Krakowie w 1895 roku. Głównym źródłem argonu jest nietrwały izotop potasu ^{40}K przechodzący w argon.

Obaj uczeni zostali laureatami Nagrody Nobla, Strutt z fizyki w roku 1904, za badania nad gęstością najważniejszych gazów i odkrycie argonu, Ramsay z chemii, za odkrycie gazów szlachetnych w powietrzu i ustalenie ich miejsca w układzie okresowym.

Ramsay współpracował również z angielskim chemikiem Morrisem Traversem (1872–1961), który pomógł określić właściwości nowo odkrytych pierwiastków, argonu i helu. W 1898 roku razem odkryli kolejny gazowy pierwiastek, któremu nadali nazwę neon (gr. *néos* – nowy). W tym samym roku wyodrębnili ze skroplonego powietrza krypton (gr. *krypos* – ukryty), a następnie po jego wielokrotnej frakcyjowanej destylacji wyodrębnili jako pozostałość jeszcze jeden gazowy pierwiastek, który nazwali ksenonem (gr. *ksénos* – obcy).

Wprawdzie William Ramsay najbardziej znany jest z prac dotyczących gazów szlachetnych, ale jego zainteresowania obejmowały również inne gałęzie chemii. Prowadził badania z zakresu chemii organicznej, badał właściwości produktów rozkładu alkaloidów chininy, pikoliny i innych pochodnych pirydyny, którą zsyntezował w 1876 roku z cyjanowodoru i acetyleny. W późniejszych latach interesował się przede wszystkim chemią fizyczną, w tym między innymi właściwościami gazów i cieczy, np. napięciem powierzchniowym (głównie w stanie krytycznym), przemianami fazowymi, stechiometrią, termodynamiką chemiczną, strukturami minerałów bizmutowych.

Ponadto w latach 1910–1915 Ramsay zajmował się procesem podziemnego zgazowania węgla kamiennego. Przygotował nawet pierwszy eksperyment podziemnego zgazowania węgla w złożu, do którego prowadziły pojedyncze odwierty, niestety wybuch I wojny światowej uniemożliwił jego przeprowadzenie.

Ostatni z gazów szlachetnych, radon, został odkryty w 1900 roku przez niemieckiego fizyka Friedricha Dorna (1848–1916), profesora na uniwersytecie w Halle, który zaobserwował, że podczas rozpadu promieniotwórczego radu powstaje radioaktywny gaz uciekający w powietrze. Początkowo nazwał go *emanacją* (Em) (łac. *emanare* – ulatniać się), ale już w roku 1904 angielski fizyk Ernest Rutherford (1871–1937),

profesor uniwersytetu w Cambridge, zmienił nazwę na emanację radu. Izotopy tego pierwiastka otrzymywały nazwy pochodzące od pierwiastków, z których powstawały w wyniku rozpadu promieniotwórczego. Ostatecznie, w 1923 roku, przyjęto jako obowiązującą dla pierwiastka nazwę radon, pochodzącą od nazwy najtrwalszego izotopu tego pierwiastka (^{222}Rn).

Prawdopodobnie gazem szlachetnym jest również pierwiastek o nazwie Oganesson (Og). Pierwotnie ten sztucznie wytworzony pierwiastek nazwany był *ununoctium* (Uuo), czyli nazwą utworzoną od łacińskiej wymowy jego liczby atomowej 118. Nazywany był również eka-radonem.

Został po raz pierwszy otrzymany syntetycznie w Instytucie Badań Jądrowych w Dubnej w roku 2002 przez bombardowanie kalifornu jonami wapnia. Informacje o wytworzeniu kilku atomów tego pierwiastka zostały potwierdzone dopiero w 2006 roku i oficjalnie ogłoszone przez zespół naukowców z Dubnej i współpracujący z nimi zespół z Laboratorium Narodowego im. Lawrence'a Livermore'a. Obecna nazwa pierwiastka 118 została zatwierdzona w 2016 roku przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC), dla uhonorowania profesora Jurija Cołakowicza Oganiesiana (1933–), rosyjskiego fizyka pochodzenia ormiańskiego, kierownika Laboratorium Reakcji Jądrowych w Zjednoczonym Instytucie Badań Jądrowych w Dubnej. Oganesson posiada jeden znany izotop ^{294}Og o czasie połowicznego rozpadu wynoszącym około 0,89 milisekundy. W wyniku rozpadu alfa powstaje Livermorium ^{290}Lv .

Gazy szlachetne znajdują obecnie szerokie zastosowanie. Służą one m.in. do wypełniania lamp jarzeniowych dających światło o różnym zabarwieniu, do wypełniania żarówek i szyb zespolonych w oknach, do wytwarzania obojętnej atmosfery w reakcjach chemicznych, a także do spieniania tworzyw sztucznych.

Ciekły hel stosowany jest do uzyskiwania niskich temperatur, bliskich zera bezwzględnego, w związku z najniższą temperaturą wrzenia, wynoszącą 4 K (-269°C). Ma on również najniższą temperaturę krzepnięcia spośród wszystkich pierwiastków, wynoszącą poniżej 0,95 K (pod ciśnieniem 26 atm). Ciekły hel występuje w dwóch odmianach fazowych: helu I i II, z których druga wykazuje zjawisko nadciekłości, polegające na niemal całkowitym zaniku lepkości, co wiąże się z charakterystycznym pełzaniem cieczy po ściankach naczynia oraz wyjątkowo wysokim nadprzewodnictwem cieplnym. Z kolei mieszanina gazowego helu z tlenem jest stosowana przez nurków jako „powietrze helowe”, w celu zapobiegania chorobie kesonowej, ponieważ hel jest słabiej rozpuszczalny we krwi niż azot. Znalazł też szerokie zastosowanie w analityce, w tym w chromatografii gazowej oraz do badania szczelności metodą próżniową.

Krypton stosuje się do napędu raketowych silników jonowych. Atomy kryptonu po przekształceniu w jony dodatkowo zostają rozpędzane pod wpływem pola elektrycznego lub magnetycznego nawet do 36 km/s. Duża prędkość wyrzucanego czynnika daje dużą siłę ciągu. Krypton, ze względu na emitowanie pod wpływem prądu elektrycznego idealnie białego światła, wykorzystuje się również w niektórych lampach fluorescencyjnych i błyskowych stosowanych w ultraszybkich fotografiach. Do budowy laserów

kryptonowo-fluorowych o wielkiej mocy, używanych w badaniach nad fuzją jądrową. Radioaktywny izotop ^{81}Kr stosowany jest do oznaczania wieku, podobnie jak izotop ^{14}C , np. w przypadku określania wieku poszczególnych pokładów lodu w lodowcach. Izotop ^{83}Kr używany jest natomiast w badaniach rezonansu magnetycznego (MRI) dróg oddechowych. W satelitach Space X znajduje zastosowanie jako paliwo napędowe.

Głównym źródłem pozyskiwania kryptonu do celów komercyjnych jest skroplone powietrze. Na zastosowanie w tym celu metody destylacji frakcyjnej pozwala duża różnica temperatur wrzenia kryptonu i innych składników powietrza, wynosząca ponad 30 stopni. Śladowe ilości kryptonu znaleziono również w meteorytach.

Ksenon stosuje się w lampach emitujących krótkie błyski światła o znacznym natężeniu. Takich lamp używa się przy fotografowaniu ciał szybko poruszających się. Podczas rozpadu paliwa uranowego w reaktorach atomowych jako jeden z produktów ubocznych powstaje izotop ksenonu (^{135}Xe), który silnie pochłania neutrony i hamuje przebieg reakcji łańcuchowej. Jeśli dojdzie do nagromadzenia się ^{135}Xe , następuje tzw. zatrucie ksenonowe, które może spowodować znaczny spadek mocy reaktora. Niezdiagnozowane właściwie może prowadzić do niebezpiecznych zakłóceń reaktora. Takie nierozpoznane zatrucie ksenonowe było jedną z przyczyn katastrofy w elektrowni jądrowej w Czarnobylu na Ukrainie w 1986 roku. Była to największa katastrofa w historii energetyki jądrowej obok katastrofy w elektrowni jądrowej Fukushima w Japonii w 2011 roku wywołanej tsunami.

Z kolei izotop ^{133}Xe znalazł zastosowanie w radioskopii medycznej. Odkryto również, że ksenon podawany drogą wziewną chroni komórki nerwowe w mózgu i rdzeniu kręgowym przed obumieraniem po urazie czy udarze mózgu.

Natomiast radon znalazł zastosowanie do leczenia nowotworów oraz chorób stawów i obwodowego układu nerwowego.

4.6. TLEN *IN STATU NASCENDI*

Terminem *in statu nascendi*, co oznacza w trakcie tworzenia, w chwili powstawania, określa się w chemii produkty przejściowe powstające w trakcie reakcji, których ze względu na ich reaktywność nie można wyodrębnić.

4.6.1. JAK ODKRYTO OZON

Odkrycie ozonu zawdzięczamy niemieckiemu chemikowi, profesorowi uniwersytetu w Bazylei, Christianowi Schönbeinowi (1799–1858), którego główną dziedziną zainteresowań była elektrochemia. W 1838 roku odkrył zasadę działania ogniów wodorowych, dzięki czemu można było zbudować pierwsze ogniwo paliwowe. W 1839 roku, podczas prowadzenia elektrolizy wody, odkrył gaz o ostrym zapachu, zbierający się

na anodzie. I właśnie z powodu tego zapachu nazwał go ozonem, od greckiego słowa *odzon* oznaczającego „pachnący”. To właśnie ozon nadaje charakterystyczny zapach powietrzu po burzy oraz zapach powietrzu wokół urządzeń elektrycznych. Schönbein był pierwszym, który opisał jego właściwości, jednak mylnie uważał, że jest to związek wodoru z tlenem, znacznie bogatszy w tlen niż woda.

Schönbein był również pierwszym, który w 1845 roku opisał nitrocelulozę. W tym samym roku za sprawą szwajcarskiego chemika, profesora uniwersytetu w Genewie, Jeana Charlesa de Marignaca (1817–1894) i fizyka Auguste’a de la Rive Arthura (1801–1873) powróciła w świecie nauki dyskusja dotycząca ozonu. Uzyskali oni ozon w wyniku wyładowań elektrycznych w czystym tlenie i ustalili, że jest on odmianą alotropową tlenu. Dopiero 20 lat później, w 1865 roku, szwajcarski chemik Jacques-Louis Soret (1827–1890) wykazał, że cząsteczka ozonu składa się z trzech atomów tlenu. Minęło kolejnych 20 lat i w 1887 roku polski fizyk i chemik Karol Olszewski, profesor Uniwersytetu Jagiellońskiego, skroplił ozon z mieszaniny zawierającej tlen oraz ozon wygenerowany za pomocą tzw. cichych wyładowań, przy użyciu ciekłego tlenu jako czynnika chłodzącego. Olszewskiemu nie udało się uzyskać ozonu w stanie krystalicznym, ale jako pierwszy opisał dużą niestabilność skondensowanej formy ozonu i wybuchy z tym związane. Właśnie ta cecha sprawiła, że w kolejnych latach badania właściwości ozonu napotykały na spore problemy. Na następny krok w określaniu właściwości fizycznych ozonu trzeba było poczekać ponad 30 lat. Dopiero w 1922 roku niemiecko-szwedzki chemik Ernst Hermann Riesenfeld (1877–1957) i niemiecki fizykochemik Georg-Maria Schwab (1899–1984) dokonali zestalenia ozonu w wyniku schładzania w ciekłym wodorze.

Równocześnie skupiono się na innych właściwościach tego gazu. Już w 1890 roku odkryte zostały właściwości bakteriobójcze ozonu. Zawdzięczamy to Wilhelmowi Ohlmüllerowi (1857–n.z.). Obecnie wiadomo, że ozon niszczy też zarodniki przetrwalnikowe bakterii, pierwotniaki, grzyby i wirusy. Jest niezastąpionym środkiem do usuwania zapachu spalenizny i stęchlizny stosowanym m.in. w dezynfekcji pomieszczeń po pożarach i zalaniach. W okresie pandemii COVID-19 ozonowanie stanowiło jedną z najskuteczniejszych metod dezynfekcji pomieszczeń, urządzeń i sprzętu medycznego.

W stratosferze ozon spełnia funkcję filtra pochłaniającego niebezpieczne, emitowane przez Słońce, promieniowanie ultrafioletowe UV-B. Śladowe ilości ozonu powstają w stratosferze najprawdopodobniej w wyniku absorpcji nadfioletowego promieniowania słonecznego. Obecnie obserwuje się przerzedzenie warstwy ozonowej, nazywane „dziurą ozonową”. Z tego powodu wycofano freony, stosowane w lodówkach i dezodorantach, a w 2005 roku bromek metylu stosowany w rolnictwie jako fumigant. Drugi z wymienionych związków niszczył ozon w stratosferze około sześćdziesiąt razy silniej niż freony.

Produkty spalania, takie jak para wodna, tlenki azotu i niespalone węglowodory powstałe przy przelotach ponaddzwiękowych samolotów odrzutowych, również mogą zmniejszyć stężenie ozonu w warstwie ozonowej.

4.6.2. WODA UTLENIONA

Francuski chemik Louis Jacques Thénard (1777–1857), profesor Collège de France oraz uniwersytetu i politechniki w Paryżu, w 1818 roku otrzymał nadtlenek wodoru H_2O_2 , stosując nadtlenek baru jako związek wyjściowy. Czysty nadtlenek wodoru jest bezbarwną cieczą o temperaturze wrzenia $152,1^\circ C$ i temperaturze topnienia $-0,41^\circ C$, łatwo ulega rozpadowi. W porównaniu z wodą jego cząsteczki są bardziej zasocjowane w wyniku obecności wiązań wodorowych, a jego gęstość jest o 40% większa niż wody. Ze względu na silne właściwości utleniające H_2O_2 , spowodowane powstawaniem atomowego tlenu w czasie rozkładu tego związku, wkrótce po odkryciu zastosowano go w postaci wody utlenionej we francuskich szpitalach jako środek odkażający i oczyszczający zranienia. Roztwór 3% nadtlenku wodoru znany jest jako woda utleniona, a 30% jako perhydrol.

Początkowo na skalę przemysłową nadtlenek wodoru otrzymywano w procesie Thénarda, polegającym na działaniu na nadtlenek baru kwasem siarkowym. Obecnie metoda ma już tylko znaczenie historyczne. Współcześnie otrzymywany jest metodą antrachinonową przez utlenianie 2-etylo-9,10-antracenodiolu gazowym tlenem. Znana jest również elektrolityczna metoda otrzymywania, z kwasu siarkowego(VI). Proces polega na wytworzeniu kwasu nadtlenodisiarkowego i następnie przeprowadzeniu jego hydrolizy z wydzieleniem nadtlenku wodoru.

Thénard posiada w swoim dorobku również inne znamienne odkrycia. Już w 1799 roku otrzymał pigment kobaltowo-glinowy zwany od jego nazwiska *błękitem Thénarda*, który znalazł zastosowanie do wyrobu farb do malowania szkła i porcelany. W 1808 roku równolegle z Humphrym Davym i Josephem Louisem Gay-Lussacem odkrył bor. W 1809 roku odkrył katalityczny wpływ światła na reakcję chloru z wodorem, a także stwierdził, że siarka jest pierwiastkiem chemicznym.

Zainteresowania Thénarda nie ograniczały się do chemii nieorganicznej, prowadził również badania kwasów tłuszczowych i ich estrów, cukru trzcinowego, odkrył dikarboksylowy kwas sebacynowy, zajmował się też fermentacją. Był autorem czterotomowego podręcznika *Traité de chimie élémentaire, théorique et pratique* (Traktat chemii elementarnej, teoretycznej i praktycznej), wydanego w Paryżu w 1824 roku.

5. JÖNS JACOB BERZELIUS, SYMBOLE PIERWIASTKÓW CHEMICZNYCH

Dotychczas pracujący w izolacji od siebie chemicy stosowali wiele różnych symboli oraz skrótów na określenie pierwiastków. Jedni uczeni niejednokrotnie nie wiedzieli o tematyce pracy drugich, a brak jednolitej nomenklatury utrudniał komunikację.

Pierwszym, który wprowadził stosowany do dzisiaj sposób podawania symboli pierwiastków, był wybitny szwedzki chemik, lekarz i mineralog Jöns Jacob Berzelius (1779–1848), profesor Instytutu Medycznego w Sztokholmie. W 1814 roku zaproponował, aby pierwiastki były oznaczane symbolami pochodzącymi od pierwszych liter ich nazw w języku greckim lub łacińskim. Stąd przykładowo symbol żelaza i srebra pochodzi z języka łacińskiego, Fe – *Ferrum* i Ag – *Argentum*, a rtęci z języka greckiego Hg – *Hydrargyros* (wodne srebro).

Berzelius miał szerokie i różnorodne zainteresowania chemią. Otrzymał wiele związków nieorganicznych, w tym: kwasy antymonu i węglan litu (1817), tetrachlorek krzemu i kwas metafosforowy (1826) i chlorek chromylu (1827). W 1835 roku opracował teorię polarnej budowy związków nieorganicznych. Ponadto udoskonalił wiele metod analitycznych, takich jak zastosowanie palnika spirytusowego, bibuły filtracyjnej oraz naczyń z platyny. Zajmował się również badaniem związków organicznych i jako pierwszy w 1807 roku użył sformułowania chemia organiczna.

Początkowo chemia organiczna była nauką zajmującą się substancjami wytwarzanymi przez świat ożywiony, czyli organiczny, tak więc mocznik jako składnik moczu był zaliczany do związków organicznych. Przedmiotem badań chemii nieorganicznej były substancje pochodzenia mineralnego, wydobywane ze skał (minerałów), wody i powietrza. Ropa naftowa, dzisiaj typowy surowiec organiczny, była uważana w wieku XVIII za nieorganiczną, ponieważ wydobywała się ze skał; została nazwana olejem mineralnym.

Berzelius, prowadząc badania z chemii organicznej, wydzielił kwas mlekowy z mięśni (1806), kazeinę z mleka i fibrynę z krwi (1812), podał wzór chemiczny kwasu octowego i bursztynowego (1815), a oprócz tego odkrył kwasy żółciowe (1841). Wspólnie z niemieckim chemikiem Justusem von Liebigiem w latach 1836–1839 wyjaśnił, że fermentacja jest procesem enzymatycznym. Ponadto wprowadził i wyjaśnił pojęcia izomerii, alotropii i katalizy. Był autorem podstawowego podręcznika chemii *A Lärbok i Kemie* w sześciu tomach, wydanego w latach 1808–1830 i następnie

przetłumaczonego na podstawowe języki europejskie. Dokonał w nim podziału chemii na organiczną, nieorganiczną i fizjologiczną (biochemię).

Był jednym z największych autorytetów chemicznych pierwszej połowy XIX wieku. Opis wszystkich jego doświadczeń i prac składał się aż z 26 tomów. Zwracając uwagę na szybki rozwój dziewiętnastowiecznej chemii, Berzelius mówił, że „...tylko szatan może pisać podręczniki chemiczne. Wszystko zmienia się co parę lat”.

6. PRÓBY USYSTEMATYZOWANIA PIERWIASTKÓW CHEMICZNYCH I UKŁAD OKRESOWY

Ważnym etapem rozwoju chemii w XIX wieku było usystematyzowanie dużej liczby znanych już pierwiastków chemicznych. Jako pierwszy badania nad systematyką pierwiastków chemicznych rozpoczął Johann Wolfgang Döbereiner (1780–1849), niemiecki chemik, profesor uniwersytetu w Jenie, który próbował znane pierwiastki pogrupować w zależności od ich właściwości chemicznych. W ten sposób ustalił w 1829 roku, że istnieją pewne trójki pierwiastków o wyraźnie podobnych właściwościach, nazwane triadami Döbereinera. Przykładami takich triad były: lit, sód i potas oraz magnez, wapń i stront, a także chlor, brom i jod. W triadach masa pierwiastka środkowego jest równa średniej arytmetycznej mas dwóch pozostałych pierwiastków i posiada on cechy pośrednie pomiędzy dwoma pozostałymi.

Ponadto Döbereiner prowadził prace nad katalitycznym działaniem platyny. W 1823 roku stwierdził wpływ obecności platyny na spalanie wodoru i w tym samym roku skonstruował lampę, w której płomień powstaje na skutek samozapłonu gazowego wodoru w kontakcie z powietrzem i katalizatorem platynowym. Urządzenie to nazwane zostało Lampą Döbereinera i produkowane było masowo aż do 1880 roku. A samo odkrycie stało się początkiem poszukiwań katalizatorów procesów chemicznych i rozwoju samej katalizy jako nauki. Döbereiner zajmował się również procesami fermentacji, reakcją utleniania ditlenku siarki oraz metodą otrzymywania dymiącego kwasu siarkowego.

Również Leopold Gmelin (1788–1853), niemiecki chemik, profesor uniwersytetu w Heidelbergu, zajmował się układami triad, których zidentyfikował więcej niż Döbereiner. Zasługi Gmelina dla chemii związane są jednak bardziej z badaniami mineralogów, ich wstępną próbą systematyki oraz określaniem składu wód mineralnych. Nie bez znaczenia są również prace z fizjologii zwierząt, a w szczególności analiza składu soku żołądkowego, odkrycie obecności kwasu solnego oraz zidentyfikowanie w żółci cholesterolu i tauryny. Jego prace przyczyniły się do opracowania testu wykrywania składników żółci w moczu osób chorych na żółtaczkę. Niewątpliwym osiągnięciem jest również zapoczątkowanie opracowania podręcznika chemii nieorganicznej, wydawanego do 1997 roku (800 tomów) i stanowiącego obecnie bazę danych.

Alexandre-Émile Béguyer de Chancourtois (1820–1886), francuski chemik, mineralog i geolog jako pierwszy, w 1862 roku, dostrzegł okresowość pierwiastków

chemicznych, gdy zostaną one ułożone według ich mas atomowych. Proponowana przez niego klasyfikacja pierwiastków została oparta na najnowszych wartościach mas atomowych uzyskanych przez Stanislao Cannizzaro w 1858 roku. De Chancourtois opracował spiralny wykres ułożony na cylindrze o obwodzie 16 jednostek przybliżonej masy atomowej tlenu, który nazwał helisą telluryczną, ponieważ tellur był pierwiastkiem w środku wykresu. Wyniki swoich prac przedstawił Francuskiej Akademii Nauk, która opublikowała ją w czasopiśmie akademickim *Comptes Rendus*, pomijając jednak oryginalny diagram de Chancourtois jako zbyt skomplikowany. W tym samym czasie wspomniany diagram został opublikowany w mniej znanym czasopiśmie geologicznym, w artykule poruszającym kwestie koncepcji geologicznych. Z tego powodu diagram nie został doceniony przez naukowców zajmujących się chemią.

Kolejną próbę usystematyzowania pierwiastków chemicznych podjął angielski chemik John Alexander Reina Newlands (1837–1898). Zauważył, że po uporządkowaniu pierwiastków według wzrastającej masy atomowej, co ósmy pierwiastek ma podobne właściwości. To spostrzeżenie sformułował w 1864 roku jako prawo oktaf. W dalszych pracach zauważył, że istnieją pierwiastki, które nie całkiem spełniają zaproponowane kryterium i wykazują odmienne od przewidywanych właściwości. Zaproponował w ich przypadku przesunięcia w układzie okresowym, co nie spotkało się z pozytywnym odbiorem jego systematyki.

Pierwszym, który w pełni rozwiązał problem systematyki pierwiastków chemicznych, był rosyjski chemik Dymitr Mendelejew (1834–1907), profesor uniwersytetu w Petersburgu. W 1869 roku sformułował prawo okresowości pierwiastków chemicznych. Za podstawę klasyfikacji przyjął masę atomową i właściwości chemiczne pierwiastków. Z prawa wynikało, że właściwości chemiczne i fizyczne pierwiastków zmieniają się okresowo wraz ze wzrostem liczby atomowej. Wszystkie znane pierwiastki chemiczne zestawił w tablicę, czyli układ okresowy pierwiastków, który opublikował w języku rosyjskim w czasopiśmie *Журнал русского химического общества* (Dziennik Rosyjskiego Towarzystwa Chemicznego), a następnie w niemieckim *Zeitschrift für Chemie* (Dziennik Chemii). W grudniu 1870 roku zmienił uszeregowanie pierwiastków w układzie z pionowego na poziomy.

W czasach Mendelejewa znane były tylko 63 pierwiastki. Naukowiec przewidział jednak, że pierwiastków jest więcej i pozostawił dla jeszcze nieodkrytych puste pola oraz określił właściwości niektórych z nich. Trzy z przewidzianych przez niego pierwiastków odkryto w przeciągu kilkunastu lat. Były to german, gal i skand, które miały takie masy atomowe i własności, jak wynikało z układu okresowego. W 1875 roku francuski chemik Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran (1838–1912) odkrył gal ($Z=31$), w 1879 roku szwedzki chemik Lars Fredrik Nilson (1840–1899) skand ($Z=21$), a w roku 1886 niemiecki chemik Clemens Alexander Winkler (1838–1904) german ($Z=32$). Nazwy pierwiastków pochodziły od narodowości odkrywców.

W drugiej połowie XIX wieku zapełniono następne puste pola w układzie Mendelejewa dzięki odkryciu nowych pierwiastków chemicznych z grupy gazów

szlachetnych, zwanych helowcami. Gazy szlachetne utworzyły 18 grupę w układzie okresowym pierwiastków.

W 1889 roku Mendelejew, na posiedzeniu Londyńskiego Towarzystwa Chemicznego, przedstawił hipotezę o możliwości istnienia jeszcze jednego nowego pierwiastka, który nazwał *dvi-tellurem*. Jego odkrycia dokonali dziewięć lat później w 1898 roku Maria Skłodowska-Curie wraz z mężem Piotrem Curie i nadali mu nazwę polon (Po, $Z=84$). Jeszcze w tym samym roku powiadomił o tym Mendelejewa kuzyn Marii, polski chemik Józef Boguski, który wcześniej był asystentem Mendelejewa na Uniwersytecie Petersburskim.

Mendelejew prowadził ponadto badania w dziedzinie roztworów, termochemii, katalizy i chemii pierwiastków ziem rzadkich. Zajmował się również badaniami ropy naftowej oraz opracował metodę produkcji prochu bezdymnego. Był autorem ponad 1500 publikacji, nie tylko z chemii, lecz także fizyki oraz metrologii, ekonomii, a nawet inżynierii i astronomii. Wywarł olbrzymi wpływ na rozwój chemii. Był aż trzykrotnie nominowany do Nagrody Nobla, ale nigdy jej nie otrzymał. Prawdopodobnie dlatego, że sprzeciwiał się temu Svante Arrhenius, odgrywający ważną rolę w Komitecie Noblowskim. Uczeni nie przepadali za sobą, ponieważ Mendelejew był zdecydowanym krytykiem teorii dysocjacji elektrolitycznej Arrheniusa.

Mendelejew miał postępowe poglądy, w roku 1890 ujął się za studentami żądającymi liberalizacji systemu politycznego w carskiej Rosji. W odpowiedzi otrzymał od ministra oświaty ostrą naganę, po której obrażony zrezygnował z pracy na Uniwersytecie Petersburskim. Mendelejew był znawcą malarstwa i na ten temat również pisał artykuły do czasopism.

Na cześć Mendelejewa został nazwany pierwiastek z grupy aktywnowców – mendelew (Md, $Z=101$), otrzymany po raz pierwszy w 1955 roku w wyniku bombardowania einsteina (^{253}Es) cząstkami α przez zespół z Berkeley w Kalifornii.

Bardzo podobny układ pierwiastków stworzył, w tym samym okresie, niemiecki chemik, profesor uniwersytetu w Tybindze, Lothar Julius Meyer (1830–1895). Jednak nie pozostawił w nim pustych miejsc na nieznanne pierwiastki i stąd jego układ był błędnie przesunięty w kilku miejscach. Co prawda opublikował swój układ już w roku 1864, a więc wcześniej od Mendelejewa, ale tylko jako pomoc dydaktyczną dla studentów w wewnętrznym wydawnictwie uniwersyteckim. W 1869 roku sporządził bardziej rozbudowany układ okresowy, zawierający wszystkie znane pierwiastki, ale go nie opublikował, ponieważ już ukazała się drukiem praca Mendelejewa. Dlatego za twórcę układu okresowego uważa się powszechnie Dymitra Mendelejewa.

Obecnie używa się tak zwanej formy długiej układu okresowego pierwiastków, zaproponowanej w 1905 roku przez szwajcarskiego chemika Alfreda Wernera (1866–1919). Układ ten zawiera symbole pierwiastków ułożonych w szeregi poziome zwane okresami oraz w kolumny pionowe zwane grupami.

Werner, profesor chemii Uniwersytetu w Zurychu, zajmował się głównie syntezą i badaniem koordynacyjnych związków kompleksowych. W 1891 roku sformułował

teorię wiązania metali przez organiczne cząsteczki w związkach kompleksowych, za co w 1913 roku otrzymał Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii. Prowadził także badania nad izomerią oksymów.

7. POCZĄTKI NOMENKLATURY CHEMICZNEJ

Zasady pierwszej nowożytnej nomenklatury chemicznej opublikowane zostały w 1787 roku w opracowaniu *Méthode de nomenclature chimique* (Zasady nomenklatury chemicznej). Autorami pracy byli: Antoin Lavoisier, Louis Bernard Guyton de Morveau, Jean-Henri Hassenfratz, Antoine-François Fourcroy i Pierre Auguste Adet. Dzieło było podstawą współczesnego nazewnictwa związków chemicznych. Z Antoine'em Lavoisierem współpracował Claude Louis Berthollet (1748–1822), współzałożyciel École Polytechnique w Paryżu.

Współtwórcą *Méthode de nomenclature chimique* (Metoda nomenklatury chemicznej) był francuski chemik Antoine François de Fourcroy (1755–1809), profesor w Jardin des Plantes du Roi (Królewski Ogród Roślin) oraz École Polytechnique w Paryżu. Zwalczał teorię flogistonu niemieckiego chemika Georga Ernsta Stahla (1743–1852) oraz propagował tlenową teorię spalania opracowaną przez słynnego francuskiego fizyka i chemika Antoine'a Lavoisiera. Ponadto był autorem cenionych książek chemicznych *The Philosophy of Chemistry* (Filozofia chemii) (1792) oraz *A General System of Chemical Knowledge* (Ogólny system wiedzy chemicznej), wydanej w 11 tomach w latach 1801–1802, które cieszyły się dużym zainteresowaniem chemików ówczesnej Europy.

Fourcroy był jakobinem. Podczas Rewolucji Francuskiej pełnił wysokie funkcje państwowe, a po zabójstwie polityka Jean-Paula Marata został na jego miejsce deputowanym do Konwentu Narodowego. Zarzucano mu przyczynienie się do śmierci Lavoisiera lub przynajmniej fakt, że nic nie zrobił, aby go uratować. Jak wiadomo Lavoisier został uznany przez Konwent za zdrajcę, skazany na śmierć i zgilotynowany w Paryżu w 1794 roku.

Kolejnym współtwórcą *Méthode de nomenclature chimique* był Jean Henri Hassenfratz (1755–1827), francuski chemik, pierwszy profesor fizyki École Polytechnique, również aktywny uczestnik Rewolucji Francuskiej.

W pracach nad *Méthode de Nomenclature Chimique* uczestniczył również Pierre Auguste Adet (1763–1832), francuski chemik i lekarz, dyplomata i członek Trybunału. Był asystentem Lavoisiera i pracował z nim nad nowym systemem nomenklatury chemicznej. Hassenfratz był również przeciwnikiem teorii flogistonowej. Ponadto był ambasadorem w USA, gdzie, w przeciwieństwie do haseł Rewolucji Francuskiej, opowiadał się za utrzymaniem niewolnictwa.

Współautorem *Méthode de nomenclature chimique* i współtwórcą nomenklatury związków chemicznych był także francuski chemik samouk Louis-Bernard Guyton de Morveau (1737–1816), z wykształcenia prawnik. Interesował się chemią, którą znał jedynie z podręczników, urządził w swoim domu laboratorium, a dla chemii zrezygnował z praktyki prawniczej. Początkowo był zwolennikiem obowiązującej wtedy teorii flogistonu. Jednak w 1787 roku Lavoisier ostatecznie przekonał go do swojej tlenowej teorii spalania. Guyton napisał również sekcję chemiczną w pierwszym tomie, wydanej w roku 1786, encyklopedii *Méthodique Encyclopédie* (Encyklopedia metodyczna). Był również współzałożycielem i profesorem École Polytechnique. Znany jest z zastosowania koksu do wytopu surówki oraz gazowego chloru do dezynfekcji. W czasie Rewolucji Francuskiej był deputowanym do Zgromadzenia Narodowego, a nawet przez pewien czas był jego przewodniczącym. Był jednym z tych, którzy głosowali za karą śmierci dla króla Ludwika XVI.

8. PRACA W LABORATORIUM CHEMICZNYM

Na początku XIX wieku powoli przestawano używać krzesiwa i hubki do otrzymywania otwartego ognia. Dzięki odkryciom substancji łatwopalnych wytwarzanie ognia stało się łatwiejsze, co miało podstawowy wpływ na prace w laboratorium oraz powstawanie nowych technologii.

W Paryżu, w 1805 roku, asystent profesora Louisa Jacques'a Thénarda (1777–1857), Jan Christian Chancel, wyprodukował pierwsze w Europie zapalaki. Końcówki drewnianych patyczków powłócił mieszaniną siarki, chloranu potasu oraz gumy lub cukru. Po zanurzeniu końca tak spreparowanego drzewienka w stężonym kwasie siarkowym następowało zapalenie. Zapalaki Chancela były drogie i niebezpieczne, podczas ich używania często dochodziło do poparzeń.

Angielski aptekarz John Walker w 1826 roku wynalazł dziesięciocentymetrowe zapalaki siarkowo-antymonowe. Ich drzazgi pokryte były mieszaniną chloranu potasu, siarki, trisiarczku antymonu, gumy arabskiej i cukru. Zapalały się z trudnością, ale gwałtownie, po potarciu o papier ścierny. Ulepszona wersja zapalek Walkera, o nazwie *Lucifers*, została opatentowana przez chemika angielskiego Samuela Jonnesa (1880–1954) w Londynie w 1833 roku.

W 1830 roku francuski chemik Charles Sauria (1812–1895) opracował zapalaki z użyciem białego fosforu, które zaczęto produkować w dużych ilościach. Znaczną ich wadą była jednak toksyczność białego fosforu, która powodowała ciężkie choroby u robotników pracujących przy ich produkcji. Choroba zaczynająca się bólami głowy i dziąseł prowadziła do martwicy szczęki. Wreszcie, w 1905 roku, na konferencji w Bernie wydano międzynarodowy zakaz używania białego fosforu w zapalaczkach.

Przełomem w produkcji zapalek okazało się zastosowanie nieszkodliwego, czerwonego fosforu. Pierwsze bezpieczne zapalaki zaprojektował w 1844 roku szwedzki chemik Gustav Pascha (1788–1862), pracujący w Instytucie Karolińskim w Sztokholmie. Jednak zapalaki nie przebiły się na rynku z powodu wysokiej ceny czerwonego fosforu w porównaniu z białym. Podobne zapalaki, z czerwonym fosforem, skonstruował rok później austriacki chemik i mineralog Anton Schrotter von Kristelli (1802–1875). Kolejne próby z zapalaczkami nowego typu przeprowadził, trzy lata później, niemiecki chemik nieorganik, Rudolf Christian Boettger (1806–1881). Masa zapalająca na łebku nie zawierała czerwonego fosforu, substancją tą nasycony był tylko tekturowy bok pudełka, zwany draską.

Bezpieczne zapalki, nazwane potem szwedzkimi, wynalazł i opatentował w 1855 roku Johan Edvard Lundström (1815–1888), przemysłowiec i wynalazca, który uruchomił w miejscowości Jonköping produkcję zapalek na skalę przemysłową. W zapalkach substancje aktywne zostały rozdzielone, na główce znajdował się chlorek potasu i siarka, a na drasce czerwony fosfor zmieszany z rozdrobnionym szkłem.

Pod koniec XIX wieku, w 1893 roku, zapalki składające się z ołowianu potasowego K_4PbO_4 i fosforu czerwonego, zapalające się przez potarcie o każdą powierzchnię, opracował Schwierung.

Wielu chemików pracujących w XIX wieku w laboratorium zajmowało się również konstrukcją sprzętu laboratoryjnego, ułatwiającego im pracę, a który bardzo często zostawał nazwany ich imieniem. Jednym z nich był Robert Wilhelm Bunsen, który skonstruował pompę wodną, płuczkę gazową i przyrząd do oznaczania ilości ditlenku węgla. Zbudował ogniwo cynkowo-węglowe, zwane ogniwem Bunsena, wynalazł fotometr do pomiaru natężenia światła, ponadto opracował kalorymetr lodowy i spektroskop.

Dużym ułatwieniem pracy w laboratorium był skonstruowany przez Bunsena w 1850 roku palnik gazowy, nazwany palnikiem Bunsena. W palniku powietrze zasane w dolnej części dyszy miesza się z gazem w kominie dyszy. W zależności od ilości dostarczonego powietrza otrzymuje się odpowiednią temperaturę. Historia palnika była złożona. Jeden z jego studentów, Anglik, Henry Roscoe, przywiózł do Heidelbergu lampę gazową stosowaną w Londynie. Bunsen postanowił ulepszyć spalanie gazu w lampie i wraz ze swoim laborantem znalazł metodą prób i błędów optymalną grubość rury palnika oraz kształt jej otworu.

Bunsen, demonstrując swój palnik słuchaczom, mówił: „O tu, w tym miejscu, proszę panów, gdzie obecnie trzymam palec, temperatura płomienia wynosi około 300°C ”. Od ciągłej pracy z substancjami żrącymi skóra na rękach Bunsena zgrubiała, a on sam mówił, że ma ręce „ogniotrwałe”.

Bunsen prowadził badania nad syntezą związków organicznych zawierających arsen, w 1861 roku zsyntezował arsenoorganiczny związek kakodyl (tetrametylodiarsen). Nazwa związku pochodzi od jego nieprzyjemnego zapachu (*kakodes* w języku greckim oznacza źle pachnący). Podczas tych badań, wskutek wybuchu aparatury, Bunsen utracił wzrok w prawym oku.

Rumuński chemik i wynalazca, Nicolae Teclu (1839–1916), w 1892 roku skonstruował palnik, przypominający palnik Bunsena. Palnik Teclu (*Bac Teclu*) miał zmodyfikowany dopływ powietrza do komina, umożliwiający uzyskanie wyższych temperatur płomienia. Maksymalna temperatura płomienia wynosiła około 1500°C .

Kolejną modyfikacją był skonstruowany w 1903 roku przez francuskiego inżyniera i wynalazcę Georges Mékera (1875–1976) palnik, zwany palnikiem Mékera (Meckera lub Mekera). Na palnik, rozszerzony u góry, nałożona jest nasadka z niklową siatką, która powoduje rozdzielenie płomienia na szereg drobnych płomyków. Palnik pozwala otrzymać temperaturę około 1750°C w przypadku zastosowania jako paliwa mieszaniny gazu ziemnego i powietrza.

W 1888 roku został opatentowany przez niemieckiego chemika, zajmującego się głównie chemią przemysłową, Ernesta Büchnera (1850–1924) porcelanowy lejek, z dnem sitowym, nazwany jego imieniem. Lejek Büchnera stosuje się do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem. Płaskodenna, stożkowa kolba ssawkowa używana w trakcie sączenia też jest pomysłem Büchnera.

Dużym ułatwieniem w pracy w laboratorium było wprowadzenie chłodziń wodnych. Podstawową chłodziłą jest chłodziła Liebiga, służąca do skraplania par o temperaturach nieprzekraczających 150°C.

W XVIII wieku, w związku z rozwojem badań laboratoryjnych w chemii i koniecznością precyzyjnego porównywania wyników tych badań, oczywiste stało się, że niezbędnym działaniem jest między innymi ustalenie jednorodnej skali temperatur.

Pierwszy przyrząd do mierzenia temperatury z zastosowaniem rtęci skonstruował urodzony w Gdańsku, niemiecki fizyk i inżynier, Daniel Gabriel Fahrenheit (1686–1736), który w 1725 roku opracował termometryczną skalę nazwaną skalą Fahrenheita. W skali tej punktami odniesienia były punkt zamarzania mieszaniny wody, lodu i salmiaku (1:1:1), któremu przypisał 0°F, punkt topnienia lodu, któremu przypisał temperaturę 32°F, i punkt wrzenia wody, której przypisał temperaturę 212°F. Pierwotnie ostatnim z wymienionych punktów odniesienia była temperatura ludzkiego ciała definiowana jako trzykrotnie wyższa od temperatury zamarzania wody i wynosząca 96°F. Kilka lat przed swoją śmiercią dokonał jednak modyfikacji, uznając, że bardziej jednoznaczna i istotna w badaniach jest temperatura wrzenia wody. W tej postaci skala Fahrenheita jest używana w niektórych krajach anglosaskich do dnia dzisiejszego.

W 1742 roku szwedzki fizyk i astronom Andreas Celsius (1701–1744) opracował, obecnie stosowaną powszechnie, skalę temperatur nazwaną od jego nazwiska skalą Celsusa lub skalą stustopniową. Na zaproponowanej skali Celsius przyporządkował, w warunkach normalnych, zero temperaturze topnienia lodu, a sto stopni temperaturze wrzenia wody. Aby przejść ze skali Fahrenheita do skali Celsusa, należy od odczytu temperatury odjąć 32 i wynik pomnożyć przez 100/180 (5/9).

W chemii często używa się pojęcia zera bezwzględnego i skali Kelwina. Pojęcie zera bezwzględnego wprowadził w 1848 roku brytyjski fizyk pochodzenia irlandzkiego William Thomson (1824–1907), który zajmował się głównie fizyką doświadczalną i teoretyczną. W 1892 roku, w nagrodę za zasługi dla nauki, uzyskał tytuł lorda Kelvina, pochodzący od rzeki, która przepływała koło uniwersytetu w Glasgow, gdzie mieściło się jego laboratorium. Temperatura zera bezwzględnego, odpowiadająca $-273,16^{\circ}\text{C}$, jest najniższą możliwą do osiągnięcia temperaturą. Nowa skala temperatur została nazwana skalą Kelwina. Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) zaleciła, aby jednostkę w tej skali nazywać „kelwinem”, a nie „stopniem kelwina”. W skali Kelwina temperatura 0°C , w której woda współistnieje we wszystkich stanach skupienia (gazowy, ciekły, para), wynosi 273,16 K. Wielkość stopnia w obu skalach jest taka sama. Natomiast w skali Fahrenheita 1 stopień

odpowiada pięciu dziewiątym stopnia wymienionych skal, co jest związane z samą jego definicją odnoszącą się do zmiany temperatury powodującej zmianę objętości rtęci o 1/10 000 części.

9. PODSTAWOWE PRAWA CHEMICZNE

W XIX wieku zostały sformułowane ważne prawa chemiczne, zasady i reguły opisujące przedmiot badań chemików, materię oraz jej przemiany, czyli prawa leżące u podstaw rozwoju chemii.

9.1. PROUST I BERTHOLLET A PRAWO STAŁOŚCI SKŁADU

Jedno z podstawowych praw chemicznych, prawo stałości składu, sformułował francuski chemik i aptekarz Louis Joseph Proust (1754–1826), znany uczony przełomu XVIII i XIX wieku. W 1799 roku zaobserwował, że podczas otrzymywania węgla-
nu miedzi różnymi metodami, bez względu na ilości użytych substratów, stosunek wagowy miedzi, tlenu i węgla w uzyskanym węglanie był zawsze taki sam i wynosił 5,3 : 4 : 1 oraz był identyczny jak w naturalnie występującym związku. Wnioski z tego odkrycia sformułował i ogłosił jako prawo stosunków stałych albo prawo stałości składu, które zostało nazwane później prawem Prousta. Wynika z niego, że stosunek mas pierwiastków w danym związku chemicznym jest zawsze jednakowy i nie zależy od sposobu jego utworzenia. Związki spełniające prawo stałości składu są określane jako daltonidy. Słuszność tego prawa przez wiele lat kwestionował i zwalczał słynny francuski chemik Claude Louis Berthollet, który twierdził, że skład związku chemicznego zależy od sposobu jego otrzymania. Jako pierwszy prawo Prousta potwierdził doświadczalnie belgijski chemik Jean Stas. Jednak rzeczywiście znane są nieliczne związki chemiczne, które nie posiadają stałego składu ilościowego. Jest to charakterystyczne dla tlenków metali przejściowych, gdy metal w związku występuje nie na najwyższym stopniu utlenienia. Przykładem może być związek FeO. Przyczyną zmiennej zawartości różnych pierwiastków w związku mogą być między innymi defekty sieci krystalicznej lub występowanie nadmiaru atomów jednego ze składników, nietworzących wiązań chemicznych. Te niestechiometryczne związki, w których przedstawione odstępstwo jest mierzalne i wynoszące co najmniej 1% wartości idealnej, nazywane są zwyczajowo bertolidami od nazwiska Bertholleta.

Louis Joseph Proust udowodnił również, że metale mogą tworzyć z tlenem i siarką więcej niż jeden związek. Stwierdził, że ługi to wodorotlenki metali alkalicznych. Zajmował się również chemią spożywczą. Przykładem jest dokonane w 1802 roku

wyodrębnienie z soku z winogron cukru gronowego (glukozy) oraz udowodnienie istnienia innych cukrów prostych i złożonych. Odkrył także aminokwas leucynę.

Jean Stas (1813–1891) zajmował się głównie oznaczaniem ciężarów atomowych pierwiastków. Ponadto prowadził badania związków organicznych. Na podstawie swych prac Stas zaproponował określanie masy atomowej pierwiastków chemicznych względem atomu tlenu. Metoda ta była stosowana w latach 1906–1961. Jak już wspomniano, to on doświadczalnie potwierdził prawo stosunków stałych Prousta. Ponadto obalił hipotezę angielskiego chemika i lekarza Williama Prouta (1785–1850), sformułowaną w 1815 roku, że atomy wszystkich pierwiastków chemicznych są zbudowane z atomów wodoru. Prout prowadził również badania w dziedzinie chemii fizjologicznej, potwierdzając obecność kwasu solnego w soku żołądkowym.

Antagonista Prousta, wybitny francuski chemik Claude Louis Berthollet (1748–1822), współzałożyciel École Polytechnique, znany jest z tego, że określił skład ilościowy amoniaku, siarkowodoru i cyjanowodoru. Odkrył właściwości bielące chloru i opracował sposoby bielenia różnych materiałów. Berthollet był pierwszym, który wprowadził w 1785 roku użycie gazowego chloru w charakterze wybielacza, a w 1789 roku otrzymał podchloryn sodu w wyniku przepuszczania gazowego chloru przez roztwór węglanu sodu, który także zastosował jako środek bielący. Kolejnym silnym utleniaczem i wybielaczem chlorowym, który po raz pierwszy wyprodukował, był chloran potasu, znany jako sól Bertholleta. Dodatkowo zajmował się badaniem różnych produktów żywnościowych. Berthollet był jednym z twórców ogłoszonej w 1787 roku nomenklatury chemicznej (*Méthode de nomenclature chimique*) oraz był współzałożycielem w 1789 roku czasopisma naukowego *Annales de Chimie* (Roczniki Chemii). Uważał, że reakcja chemiczna jest procesem złożonym i zależnym od warunków chemicznych i fizycznych, a więc w konsekwencji skład chemiczny związków zależy od sposobu ich otrzymywania oraz warunków, w których powstają. Wyniki swoich badań przedstawił w 1803 roku w pracy *Essai de statique chimique*. W badaniach składu stopów ołowiu oraz mieszanin tlenków ołowiu otrzymywanych różnymi metodami udowodnił występowanie różnic w ich składzie. Na tej podstawie stwierdził, że pierwiastki mogą łączyć się ze sobą w zmiennych stosunkach ilościowych, co przeczyło prawu stosunków stałych Prousta i stało się podstawą wieloletniego sporu w tym zakresie. Na podstawie analizy wykazał, że w badanych tlenkach ołowiu występują zmienne proporcje tlenu. Prawdziwą przyczyną nieporozumienia był jednak wówczas brak metody rozróżnienia tlenków ołowiu, a w konsekwencji brak wiedzy o ich istnieniu w powstającej mieszaninie. Dziś wiemy, że obydwaj uczeni mieli rację, ale każdy w zakresie, który dotyczył badanych przez nich grup związków chemicznych.

9.2. AVOGADRO, MOL I PRAWO AVOGADRY

Jednym z twórców podstaw molekularnej teorii materii był genialny włoski uczone Amadeo Avogadro (1776–1856), prawnik, który został znanym chemikiem. Choć

ukończył studia prawnicze i zaczął pracować w wyuczonym zawodzie, interesował się naukami ścisłymi, zwłaszcza matematyką, fizyką i chemią. Był samoukiem, mimo to został profesorem fizyki matematycznej na uniwersytecie w Turynie. Zajmował się badaniami elektryczności, budową atomów i cząsteczek oraz nomenklaturą chemiczną.

W 1811 roku Avogadro przedstawił hipotezę, zgodnie z którą mole dowolnych gazów, w tych samych warunkach temperatury i ciśnienia, zajmują jednakowe objętości. Z jego obliczeń wynikało, że dla 1 mola dowolnego gazu, w warunkach normalnych (temp. 0°C, ciśnienie 1 atm.), objętość ta wynosi 22,4 dm³. Prawo to nazwano od jego nazwiska prawem Avogadry. Ponadto wyliczył, że liczba cząsteczek w jednym molu substancji wynosi 6,0221367·10²³. Wielkość tę przyjęto nazywać „liczbą” albo „stałą” Avogadry. Stwierdził także, że molekuly prostych substancji gazowych, takich jak azot, chlor, tlen czy wodór są dwuatomowe. Ponadto wyznaczył lub uściślił podane przez poprzedników wzory sumaryczne wielu związków chemicznych, między innymi wody, tlenku, ditlenku oraz disiarczku węgla, tlenków azotu, ditlenku siarki, chlorowodoru, siarkowodoru i amoniaku, etanolu, chlorku etylu, eteru dietylowego, mocznika, a także różnych związków siarki i fosforu. Avogadro podał również sposób wyznaczania masy atomowej i cząsteczkowej. Podstawowe wyniki swoich badań zawarł w czterotomowej pracy *Fisica de'corpi ponderabilia ossia Trattato della costituzione generale dei corpi* (Fizyka ciał ważkich czy traktat o ogólnym ustroju ciał).

Z jego poglądami nie zgadzały się ówczesne autorytety, a wśród nich John Dalton oraz Jöns Berzelius. Wyjątkiem był fizyk André Marie Ampère oraz włoski chemik Stanislao Cannizzaro, którzy zdecydowanie poparli jego tezy. To właśnie Cannizzaro przedstawił przełomowe znaczenie prac Avogadry, cztery lata po jego śmierci, na I Międzynarodowym Kongresie Chemików w Karlsruhe w Niemczech w 1860 roku i odtąd zostały one w pełni przyjęte.

Stanislao Cannizzaro (1826–1910), profesor uniwersytetów w Alessandrii, Piemontie, Genui, Palermo i w Rzymie, był jednym z najwybitniejszych uczonych XIX wieku. W czasie Wiosny Ludów jako oficer artylerii na Sycylii uczestniczył w antymonarchicznej rewolucji. Zmuszony do emigracji wyjechał do Paryża, gdzie kontynuował studia chemiczne. Aktywnie wspierał powstanie Giuseppe Garibaldiego w 1860 roku, które doprowadziło do zjednoczenia Włoch, a w późniejszych latach został senatorem.

Cannizzaro zajmował się głównie chemią organiczną. Współpracując we Francji z François Stanislasem Cloezem (1817–1883), przeprowadził pierwszą syntezę cyjanamidu, a także jako pierwszy otrzymał z chlorocyjanu szereg amin. W swych badaniach stwierdził, że benzaldehyd pod wpływem wodorotlenku potasowego ulega specyficznej reakcji jednoczesnego utlenienia i redukcji, tworząc kwas benzoesowy oraz alkohol benzyłowy. Odkrył w ten sposób reakcję dysproporcjonowania pewnych aldehydów, nazwaną na jego cześć reakcją Cannizzaro. Reakcji tej ulegają wyłącznie aldehydy niemające atomu wodoru w pozycji α, sąsiedniej do grupy aldehydowej. Dokonał również pierwszej syntezy alkoholu benzyłowego oraz chlorku benzyłu z toluenu, a z niego, przez hydrolizę, można było uzyskać kwas benzoesowy.

Cannizzaro był współtwórcą nowoczesnej atomistyki, a swoimi badaniami potwierdził hipotezy Avogadry. W roku 1858 roku wysunął tezę o niepodzielności atomu i podzielności cząsteczek. Jako pierwszy wprowadził pojęcie gramoatomu, gramocząsteczki i gramorównoważnika, a także wyznaczył masy atomowe wielu pierwiastków. Wyniki swoich badań zamieścił w wydanej w 1858 roku fundamentalnej pracy *Sunto di un corso di filosofia chimica* (Zarys kursu filozofii chemicznej). Teorię atomowo-cząsteczkową przedstawił w 1860 roku na kongresie w Karlsruhe.

W roku 1885 napisał, że „...świat nie ma już dziś dla nas tajemnic”, co było wyrazem przekonania ówczesnych uczonych, że u schyłku XIX wieku w nauce pozostało niewiele do zbadania. Kolejne lata miały jednak dowieść, jak bardzo mylili się w tym stwierdzeniu.

9.3. REGUŁA DULONGA I PETITA

W 1819 roku uczeni z École Polytechnique: chemik Pierre Louis Dulong (1785–1838) i fizyk Alexis Thérèse Petit (1791–1820) sformułowali empiryczną regułę, według której molowa pojemność cieplna pierwiastków w stanie stałym jest wielkością stałą, równą w przybliżeniu $26 \text{ J}/(\text{molK})$. Jest to tak zwana reguła Dulonga i Petita. Od tej reguły znacznie odbiegają przede wszystkim pierwiastki lekkie, takie jak wodór, bor czy węgiel. Ponadto stwierdzili, że ciepła atomowe zależą od temperatury.

Pierre Louis Dulong znany jest z tego, że w 1811 roku odkrył niebezpieczny, spon-tanicznie wybuchowy, oleisty trichlorek azotu, tracąc przy tym dwa palce i oko. Pro-wadził również badania kwasów fosforowych, w wyniku których stwierdził, że to wo-dór, a nie tlen jest podstawowym składnikiem kwasu.

9.4. PRAWA GAZÓW DOSKONAŁYCH

Dostrzeżenie tworzenia się substancji w postaci gazowej, a tym samym określenie jednego z podstawowych stanów skupienia zostało wprowadzone przez flamandzkiego jatrochemika i lekarza Johanna Babtiste van Helmonta (1577–1644). Jako pierwszy zauważył i opisał, że w wielu reakcjach powstają substancje o subtelniejszej naturze niż mgła i równocześnie o większej gęstości niż powietrze. Stan ten nazwał gazem, a jego właściwości określił chaosem, od greckiego słowa *cháos*, które oznaczało bezład, zamieszanie, zionącą, rozwartą otchłąń. W swych badaniach zidentyfikował szereg gazów, w tym dwutlenek węgla. Znamienne jest to, że choć odkrył istnienie ditlenku węgla, nie dostrzegł jego roli w swoim najbardziej znanym eksperymencie z wzrastającą wierzbą, co doprowadziło do mylnych wniosków co do roli wody w przyroście masy drewna tej rośliny. Uprawiając młodą wierzbę w określonej ilości gleby i podlewając ją znaną ilością wody, zbadał, że masa drzewa, po pięciu

latach, wzrosła o 76 kg, podczas gdy masa ziemi zmniejszyła się tylko o 57 g. Uznał więc, że to tylko woda zamieniła się w drewno i korzenie.

W drugiej połowie XVIII wieku irlandzki naukowiec Robert Boyle (1627–1691) sformułował prawo, zgodnie z którym iloczyn ciśnienia i objętości gazu doskonałego jest wielkością stałą, przy zachowaniu stałej temperatury. Niezależnie tę samą zależność opisał francuski fizyk Edme Mariotte (1620–1684) i stąd prawo jest znane jako Boyle’a-Mariotte’a.

Słowo gaz do terminologii chemicznej zostało ponownie wprowadzone w 1787 roku przez XVIII-wiecznego francuskiego chemika Antoine’a Laurenta de Lavoisiera (w dziele *Méthode de nomenclature chimique* (Metoda nomenklatury chemicznej)) i stało się standardowym terminem chemicznym.

Badaniem zachowania gazów w zależności od ciśnienia i temperatury zajmował się Louis Joseph Gay-Lussac (1778–1850), wybitny francuski fizyk i chemik, profesor École Polytechnique i Sorbony w Paryżu. W 1802 roku sformułował prawo dotyczące gazów doskonałych, nazwane prawem Gay-Lussaca, zgodnie z którym przy stałym ciśnieniu objętość danej masy gazu jest wprost proporcjonalna do jego temperatury bezwzględnej. Dwa lata później odbył dwa loty balonem w celu zbadania składu i właściwości powietrza na różnych wysokościach, a także magnetyzmu ziemskiego.

W dalszych pracach nad gazami odkrył różnicę między ciepłem właściwym gazów przy stałym ciśnieniu a ciepłem właściwym przy stałej objętości. W 1808 roku sformułował prawo stosunków objętościowych, z którego wynika, że w reakcji między reagentami gazowymi, objętości substratów i produktów gazowych, mierzone w tych samych warunkach temperatury i ciśnienia, mają się do siebie jak niewielkie liczby całkowite. Na podstawie tego prawa została sformułowana hipoteza znana obecnie jako prawo Avogadra.

Gay-Lussac prowadził również badania nad fermentacją i metodami analizy chemicznej. Wprowadził miareczkowanie do analizy i opracował metodę analizy elementarnej związków organicznych za pomocą tlenku miedzi(II).

Podobne badania wykonał francuski fizyk, Jacques Alexandre Cesar Charles i prawo Gay-Lussaca występuje również pod nazwą prawa Charlesa-Gay-Lussaca.

W roku 1834 Benoît Paul Émile Clapeyron sformułował równanie stanu opisujące związek między temperaturą, ciśnieniem i objętością gazu doskonałego, które opisuje w sposób przybliżony gazy rzeczywiste. Równanie Clapeyrona pozwala obliczyć te wielkości fizyczne w różnych przemianach gazowych.

Badaniami gazów zajmował się także Johannes Diderik van der Waals (1837–1923) holenderski fizykochemik, profesor uniwersytetu w Amsterdamie. W 1873 roku sformułował równanie gazu doskonałego nazwane jego imieniem, które wiązało ciśnienie, objętość i temperaturę układu. Było to rozszerzenie równania stanu gazu idealnego Clapeyrona, do którego van der Waals wprowadził poprawkę uwzględniającą objętość cząsteczek gazu oraz ich wzajemne oddziaływanie. W roku 1910 otrzymał Nagrodę Nobla za badania nad stałym i ciekłym stanem materii, nad

równaniem stanu gazów i cieczy rzeczywistych. Znaczenie prac van der Waalsa dla chemików, zajmujących się zagadnieniami termodynamiki, jest bardzo duże. Dzięki nim możliwe stały się pomiary temperatury w pobliżu zera bezwzględnego.

Na jego cześć słabe oddziaływania między atomami i cząsteczkami, tak zwane siły krótkiego zasięgu, wynikające z istnienia trwałych lub indukowanych momentów dipolowych, nazwano siłami van der Waalsa lub oddziaływaniami van der Waalsa. Natomiast cząsteczka van der Waalsa jest klasterem atomów lub cząsteczek o zamkniętych powłokach, utrzymywanych w spójności siłami van der Waalsa. Dzięki występowaniu sił van der Waalsa zachodzi wiele procesów fizykochemicznych, takich jak adsorpcja, rozpuszczanie, oraz procesów biologicznych.

Badaniem gazów zajmował się również angielski chemik i lekarz William Henry (1775–1836). W 1803 roku odkrył prawo opisujące zależność rozpuszczalności gazu w cieczy od ciśnienia, nazwane prawem Henry'ego. Wynika z niego, że rozpuszczalność gazów rośnie, gdy wzrasta ciśnienie cząstkowe gazu nad roztworem. Dobrą ilustracją tego prawa jest zachowanie się ditlenku węgla rozpuszczonego w szampanie. Po otwarciu butelki ciśnienie spada, w efekcie rozpuszczalność CO_2 maleje, a powstające pęcherzyki wydobywają się z napoju.

10. ROZWÓJ CHEMII FIZYCZNEJ

Pomiędzy zjawiskami chemicznymi i fizycznymi istnieje ścisła współzależność, ponieważ każdej przemianie chemicznej towarzyszy konkretna przemiana fizyczna. Na zależność pomiędzy tymi zjawiskami po raz pierwszy zwrócił uwagę w połowie XVIII wieku Michaił Łomonosow (1711–1765), rosyjski chemik, założyciel uniwersytetu w Moskwie. Jest uważany za ojca chemii fizycznej, ponieważ jako pierwszy użył terminu chemia fizyczna i stwierdził, że chemia jest nauką ścisłą i musi się opierać na konkretnych prawach fizyki oraz matematyki.

10.1. POCZĄTKI BADAŃ NAD ZJAWISKAMI ELEKTROCHEMICZNYMI

Znaczący wkład w rozwój chemii wnieśli swoimi badaniami z zakresu elektrochemii Luigi Galvani, Alessandro Volta, Hans Christian Ørsted, André Ampère, Georges Leclanché, Humphry Davy i Michael Faraday.

Elektrochemia jest obszernym działem chemii zajmującym się procesami chemicznymi i fizycznymi związanymi z elektrycznymi właściwościami jonów i cząsteczek.

10.1.1. ELEKTRYCZNOŚĆ ZWIERZĘCA

Zaczął się od doświadczenia przeprowadzonego w 1786 roku przez włoskiego fizyka, lekarza, profesora uniwersytetu w Bolonii, Luigi Galvaniego (1737–1798), podczas którego zaobserwował pierwsze udokumentowane zjawisko elektrochemiczne na tkance zwierzęcej. Dokonał słynnego odkrycia, że przy jednoczesnym dotknięciu wypreparowanego żabiego udka dwoma różnymi metalami, połączonymi ze sobą jednym końcem, następuje drganie mięśnia. Opublikowanie tego odkrycia nastąpiło dopiero w 1891 roku w *De Viribus Electricitatis in Motu Musculari Commentarius* (O mocach elektryczności w komentarzach dotyczących ruchu mięśni), gdy zebrał więcej wyników potwierdzających jego teorię. Ówczesny ogólny stan wiedzy sprawił, że jego interpretacja nie była w pełni trafna. Zaobserwowane zjawisko przypisywał błędnie tzw. „elektryczności zwierzęcej”, którą zwierzęta miały według niego posiadać w sobie. Uważał, że ta nowa siła jest inną formą elektryczności, oprócz

„naturalnej” wytwarzanej przez piorun oraz „sztucznej” wytwarzanej przez tarcie (tj. elektryczności statycznej).

10.1.2. OGNIWA GALWANICZNE

Odkryte nowe zjawisko zinterpretował poprawnie inny sławny włoski fizyk i wynalazca, profesor fizyki w Como i Padwie, Alessandro Volta (1745–1827), który stwierdził, że impuls elektryczny został wytworzony w wyniku reakcji chemicznej. Stwierdził, że w nodze żaby nie ma elektryczności, a ona ją tylko przewodzi.

Volta zajmował się głównie wytwarzaniem i pomiarem elektryczności. Jego działalność badawcza rozpoczęła się jeszcze w wieku XVIII i tak w 1774 roku skonstruował elektrofor do elektryzowania ciał, w 1781 roku elektroskop do pomiaru elektryczności, a w kolejnym roku kondensator. W 1774 roku odkrył przypadkowo gaz błotny, opływając łodzią porośniętą trzcina brzeg jeziora Maggiore. Zaobserwował, że z błotnistej dna jeziora w wielu miejscach wydostają się liczne pęcherzyki gazu, który na powierzchni wody łatwo zapala się. Dwa lata później udało mu się wyizolować metan z gazu błotnego i oznaczyć jego wartość opałową. Prowadził także eksperymenty nad zapalaniem gazów przy użyciu iskry elektrycznej.

W 1800 roku Volta odkrył, że dwa różne metale zanurzone w odpowiedniej cieczy mogą wytworzyć prąd elektryczny w wyniku reakcji chemicznych. W ten sposób skonstruował pierwsze na świecie ogniwo galwaniczne, składające się z płytek srebra i cynku, zanurzonych w morskiej (słonej) wodzie. W następnym roku zbudował baterię elektryczną, tzw. stos Volty, złożony z wielu krążków cynkowych i srebrnych, rozdzielonych krążkami z płótna nasączonego słabym kwasem. Stos ten zaprezentował cesarzowi Napoleonowi Bonaparte, który, doceniając jego osiągnięcia, nadał mu tytuł hrabiowski i odznaczył Legią Honorową.

Wynalezienie przez Voltę ogniwo, nazwane galwanicznym na cześć Galvaniego, było niezwykle ważne, ponieważ jako źródło prądu elektrycznego umożliwiło w XIX wieku dokonanie wielu ważnych odkryć z zakresu elektryczności i elektrochemii. Nic też dziwnego, że wielki uczyony francuski Dominique Arago (1786–1853), profesor École Polytechnique w Paryżu, stwierdził, że „stos Volty jest najcudowniejszym urządzeniem, jakie umysł ludzki dotąd wytworzył”.

Ponadto Volta uszeregował metale, w zależności od aktywności elektrochemicznej. Szereg Volty rozpoczynał cynk, w środku znajdowała się miedź, a na końcu srebro. Volta nazwał metale przewodnikami pierwszej klasy, a ciecz (elektrolity) przewodnikami drugiej klasy. Na jego cześć jednostkę napięcia elektrycznego nazwano woltem.

Ciekawostką jest fakt, że pod koniec XVIII wieku Volta został zaproszony do objęcia Katedry Historii Naturalnej na uniwersytecie w Wilnie, ale nie skorzystał z tej propozycji.

Zaledwie rok później od wynalezieniu ogniwa dwaj angielscy przyjaciele, chemik William Nicholson (1753–1815) i chirurg Anthony Carlisle (1768–1842),

przeprowadzili przy użyciu zmodyfikowanej wersji ogniwa pierwszą znaną reakcję chemiczną z zastosowaniem energii elektrycznej. Odkryli, że po umieszczeniu platynowych elektrod w wodzie, na każdej z nich zbierają się dwa różne gazy. Do gromadzenia gazów przy każdej elektrodzie zastosowali szklane rurki. Okazało się, że wokół katody wydzielal się wodór, a wokół anody wydzielal się tlen.

Dzięki możliwości wytwarzania prądu elektrycznego za pomocą ogniw, ważnego odkrycia dokonał w 1820 roku duński fizyk i chemik Hans Christian Ørsted (1777–1851). Ørsted stwierdził, że prąd płynący w obwodzie oddziałuje na igłę kompasu, a tym samym wytwarza pole magnetyczne. W tym też roku wybitny fizyk francuski André Ampère (1775–1836) odkrył, że przewodniki, przez które przepływa prąd elektryczny, oddziałują na siebie, w wyniku powstania wokół nich pola magnetycznego. Przyciągają się, jeśli prądy przepływają w nich w tym samym kierunku, a odpychają, jeśli płyną w kierunkach przeciwnych.

Wkrótce po tym, w 1825 roku, angielski inżynier elektryk William Sturgeon (1783–1850) zbudował pierwszy elektromagnes, nawijając uzwojenie z nieizolowanego drutu miedzianego na rdzeniu z miękkiego żelaza, zaizolowanego lakiem. W czasie przepływu prądu układ ten stawał się silnym magnesem.

Pierwsze ogniwo, które można było naładować, skonstruował w roku 1859 francuski fizyk Gaston Planté (1834–1889). Ogniwo składało się z elektrod z ołowiu i tlenku ołowiu, zanurzonych w stężonym kwasie siarkowym. Był to prototyp do dziś stosowanego akumulatora ołowiowego.

Z kolei w 1866 roku francuski chemik Georges Leclanché (1839–1882) wynalazł ogniwo węglowo-cynkowe, zwane ogniwem Leclanchégo. Jako elektrodę dodatnią zastosował pręt węglowy, umieszczony w woreczku wypełnionym sproszkowanym ditlenkiem manganu zmieszany z grafitem. Elektrodą ujemną była płytka cynkowa. Elektrody były zanurzone w wodnym roztworze chlorku amonowego (salmiaku), spełniającego rolę elektrolitu. Ogniwo to znalazło powszechne zastosowanie w postaci zmodyfikowanej jako suche ogniwo Leclanchego. Zazwyczaj składa się z cynkowego płaszczka, stanowiącego anodę, wypełnionego wilgotną masą z ditlenku manganu, nasączoną roztworem salmiaku, w której umieszczona jest grafitowa katoda. Ogniwo to stało się najpopularniejszym ogniwem galwanicznym sprzedawanym w popularnych bateriach.

10.1.3. OGNIWA PALIWOWE

W 1838 roku profesor uniwersytetu w Bazylei Christian Friedrich Schönbein (1799–1868) odkrył zasadę działania ogniwa wodorowego, co umożliwiło stworzenie pierwszych ogniw paliwowych. Jednak twórcą ogniw paliwowych był dopiero brytyjski chemik i wynalazca William Robert Grove (1811–1896), który zbudował w 1842 roku pierwsze działające ogniwo tego typu. Była to tak zwana bateria gazowa Grove'a, będąca ogniwem wodorowo-tlenowym, z elektrodami platynowymi

zanurzonymi w roztworze kwasu siarkowego jako elektrolitu, w którym paliwem był wodór, a utleniaczem tlen. Ogniwo produkowało energię elektryczną w wyniku przekształcenia energii chemicznej z reakcji wodoru z tlenem, tym samym było oparte na zasadzie odwrócenia procesu elektrolizy. Jednak odkrycie i wynalazek Grove'a nie znalazły uznania wśród ówczesnych chemików i inżynierów.

Dopiero po upływie prawie wieku powrócono do pomysłu Grove'a i zaczęto rozwijać wiedzę o tych ogniwach. Ich podstawową zaletą względem ogniw galwanicznych jest to, że ogniwa paliwowe nie muszą być wcześniej ładowane, wystarczy dostarczać do nich paliwo do reakcji chemicznej. W przypadku ogniw wodorowych dodatkową zaletą jest produkt reakcji utleniania, obojętny dla środowiska naturalnego. Pierwsze zastosowanie przemysłowo produkowanych ogniw paliwowych miało miejsce w latach 60. XX wieku i stanowiło wyposażenie statków kosmicznych w programie Apollo. Obecnie ogniwa paliwowe doczekały się swojego miejsca w historii, wyznaczając kierunek rozwoju ekologicznych silników pojazdów powszechnego użytku.

Grove zasłynął nie tylko z opracowania ogniwa paliwowego, prowadził również badania nad katalizą oraz pasywacją metali, szczególnie żelaza.

10.1.4. ELEKTROLIZA WODY

Na początku XIX wieku nie było wiadomo, jakie zjawiska zachodzą w roztworze podczas przepływu prądu elektrycznego i dlaczego podczas elektrolizy na elektrodach mogą wydzielać się różne gazy.

Pierwszą teorię, która próbowała wytłumaczyć przepływ prądu przez ciecze, sformułował w 1806 roku niemiecki chemik i fizyk Christian Johann Dietrich Theodor von Grothhuss (1785–1822). Przedstawił ją w wieku zaledwie 20 lat, w publikacji *Theory of decomposition of liquids by electrical currents* (Teoria rozkładu cieczy przez prądy elektryczne). Zaproponował oryginalne wyjaśnienie przewodzenia prądu podczas elektrolizy wody, nazwane mechanizmem Grothhussa. Wtedy jeszcze błędnie uważano, że cząsteczka wody składa się tylko z jednego atomu wodoru i jednego atomu tlenu, czyli ma wzór sumaryczny OH. Według Grothhussa pod wpływem prądu elektrycznego każda cząsteczka wody (OH) zostaje elektrycznie spolaryzowana w ten sposób, że wodór otrzymuje ładunek dodatni, a tlen ujemny. Każdy dodatni koniec cząsteczki łączy się z ujemnym końcem przylegającej cząsteczki, tworząc łańcuchy. Na elektrodzie ujemnej zachodzi neutralizacja dodatniego końca łańcucha, czyli wodoru i jego uwolnienie. Podobnie na dodatniej elektrodzie jest neutralizowana ujemna część cząsteczki, czyli tlenu. Następnie każda spolaryzowana cząsteczka zmienia partnerów z sąsiednimi cząsteczkami wody, w wyniku czego zachodzi przejście ładunku od jednej elektrody do drugiej. Mimo użycia niepoprawnego wzoru sumarycznego wody idea przedstawiona przez Grothhussa była akceptowana aż do pojawienia się teorii dysocjacji elektrolitycznej.

10.1.5. ELEKTROLIZA WODNYCH ROZTWORÓW I STOPIONYCH SOLI

Elektrolizą wody, roztworów wodnych i stopionych soli zajmował się Humphry Davy (1778–1829), wybitny angielski chemik i fizyk, co przyniosło niespodziewane rezultaty. Prowadząc elektrolizę wody, zauważył, że objętość wodoru wydzielonego podczas elektrolizy wody jest dwukrotnie większa od objętości wydzielonego tlenu. Podczas przepuszczania prądu elektrycznego przez wodne roztwory soli lub wodorotlenków metali aktywnych zaobserwował wytwarzanie gazowego wodoru.

Kolejne eksperymenty Davy'ego miały na celu wydzielenie, w wyniku elektrolizy, wolnego metalu. Pierwsze próby przeprowadził dla wodnego roztworu sody i potażu, które niestety nie przyniosły oczekiwanego rezultatu. Niezrażony porażką doszedł do wniosku, że woda „maskuje” rozkład soli i w związku z tym zdecydował się na elektrolizę stopionego wodorotlenku potasu. Bardzo szybko okazało się, że na katodzie pojawiła się niewielka ilość metalicznej substancji. Podobne doświadczenia przeprowadził z innymi wodorotlenkami metali alkalicznych i za każdym razem obserwował analogiczne zjawisko. W niektórych przypadkach wydzielający się na ujemnej elektrodzie metal zapalał się jasnym płomieniem lub pokrywał jasnym nalotem. Otrzymany metal gwałtownie reagował z wodą, wydzielając wodór, który ulegał zapaleniu.

Elektroliza stopionych soli pozwoliła wyizolować Davy'emu po raz pierwszy czyste metale i w ten sposób otrzymał takie pierwiastki jak potas, sód, wapń, stront i magnez.

Davy był właściwie samoukiem, który ukończył tylko szkołę podstawową. Po nagłej śmierci ojca rozpoczął praktykę u miejscowego aptekarza i lekarza. Tam przypadkowo wpadło mu w ręce dzieło Antoine'a Lavoisiera, *Traite elementaire de chimie* (Podstawowy traktat o chemii), co skłoniło go do rozpoczęcia eksperymentów chemicznych. W 1798 roku zaledwie 17-letni Davy został asystentem znanego chemika i lekarza Thomasa Beddoesa (1760–1808), byłego wykładowcy chemii na uniwersytecie oksfordzkim.

Początkowo Davy zajmował się oddziaływaniem gazów na organizm ludzki i ustalił narkotyczne działanie podtlenku azotu, odkrytego wcześniej przez angielskiego chemika Josepha Priestleya. Badając efekty wdychania podtlenku azotu na sobie, stwierdził krótkotrwałe uśpienie z następującym po nim bardzo wesołym przebudzeniem i z tego powodu nazwał go gazem rozweselającym. Davy także trafnie zauważył, że podtlenek azotu tłumi ból i dlatego można by go stosować podczas operacji chirurgicznych. Jednak praktyczne zastosowanie znalazł dla podtlenku azotu dopiero w 1844 roku amerykański dentysta Horace Wells, który potwierdził przeciwbólowe działanie podtlenku azotu. Po wypróbowaniu na sobie zaczął go używać do znieczulania pacjentów. Z tego powodu Wells uważany jest za pioniera anestezjologii. W takim charakterze podtlenek azotu został również wprowadzony w Polsce w 1895 roku.

Podtlenek azotu znalazł również zastosowanie w motoryzacji jako dopalacz w paliwie samochodowym, pozwalając krótkotrwałe zwiększyć moc silnika o 30–50%.

W kolejnych latach Davy kontynuował swoje niebezpieczne eksperymenty. W czasie jednego z nich, podczas wdychania gazu świetlnego, otrzymanywanego w wyniku przepuszczenia pary wodnej przez żarzący się węgiel, zawierający znaczne ilości wodoru i trującego tlenku węgla, czyli czadu, Davy uległ ciężkiemu zatruciu i ledwo uszedł z życiem.

W 1801 roku znany angielski fizyk Benjamin Thompson hrabia Rumford (1753–1814), poszukując dyrektora laboratorium chemicznego i wykładowcy chemii, dla założonego przez siebie w 1799 roku Royal Institution w Londynie, zaproponował to stanowisko młodemu Davy'emu. Co ciekawe Thompson, podobnie jak Davy, nie miał wyższego wykształcenia, ukończył jedynie wiejską szkołę podstawową. Jednak od wczesnej młodości interesował się przyrodoznawstwem, zajmował się majsterkowaniem i różnymi eksperymentami. W 1769 roku omal nie stracił życia podczas wybuchu sporządzonych przez siebie fajerwerków. Z czasem stał się uznanym fizykiem i wynalazcą. W roku 1786 król Stanisław August Poniatowski nadał mu Order św. Stanisława, a w 1790 roku za zasługi dla elektora Bawarii Karla Theodora uzyskał tytuł hrabiego.

W Royal Institution Davy zajmował się głównie elektrochemią, a do wytwarzania prądu, niezbędnego w doświadczeniach, używał wynalezionych przez Voltę ogniw galwanicznych. Około roku 1800 rozpoczął badania nad wyładowaniem łukowym. Zaobserwował, że po połączeniu obu biegunów baterii ogniw pałeczkami z węgla drzewnego popłynął przez nie prąd o dużym natężeniu, a po rozsunięciu ich na niewielką odległość pojawiło się między pałeczkami wyładowanie elektryczne. W ten sposób udało się uzyskać po raz pierwszy łuk elektryczny o długości kilku centymetrów.

Zasługą uczonego było również odkrycie kilku nowych związków chemicznych, w tym fosgeny, uzyskanego z mieszaniny tlenku węgla i chloru pod działaniem światła słonecznego. Został on nazwany, ze względu na konieczność użycia światła do zainicjowania reakcji, od słów w języku greckim *phos* (światło) i *gene* (urodzony). Fosgen został użyty w czasie I wojny światowej jako gaz bojowy.

W roku 1814 Davy stwierdził, że kwasami są związki zawierające atom wodoru oraz że istnieją kwasy beztlenowe, takie jak kwas solny.

Rok później Davy skonstruował benzynową, górniczą lampę bezpieczeństwa, nazywaną lampą Davy'ego, umożliwiającą wykrywanie metanu. Płomień otaczała podwójna, gęsta siatka druciana, która zapobiegała eksplozji mieszaniny metanu i powietrza oraz uniemożliwiała wydostanie się płomienia na zewnątrz. W celu wykrycia metanu lampę umieszczano wysoko nad chodnikiem w kopalni, gdzie gromadził się ten gaz jako lżejszy od powietrza. W obecności metanu lampy paliły się jaśniej coraz bardziej wysokim niebieskim płomieniem. Umieszczenie lampy nisko nad chodnikiem pozwalało na wykrycie nadmiernych ilości, cięższych od powietrza i gromadzących się nisko, ditlenku węgla lub siarkowodoru, których obecność powodowała przygasanie płomienia. Po raz pierwszy lampy zostały zastosowane w 1818 roku w kopalni Hebburn Colliery w pobliżu Newcastle. Pozostawały w użyciu aż do drugiej połowy XX wieku, kiedy zaczęły wypierać ją elektroniczne detektory gazowe.

Davy znany jest również z tego, że uznał diament za odmianę alotropową węgla.

10.1.6. PRAWA ELEKTROLIZY

Wychowankiem i współpracownikiem Davy'ego był Michael Faraday (1791–1867), również samouk, angielski chemik i fizyk, późniejszy profesor w Royal Institution w Londynie. Gdy sędziwego już Davy'ego zapytano o jego najbardziej wartościowe odkrycia, odparł, że jego największym odkryciem był właśnie Michael Faraday.

Faraday urodził się w rodzinie ubożego kowala w podlondyńskiej wsi. W wieku 13 lat zakończył podstawowe wykształcenie i rozpoczął pracę w warsztacie introligatorskim, będącym jednocześnie lokalną księgarnią. Pracował tam przez siedem lat. Czytał oprawiane przez siebie książki, zwłaszcza z chemii i fizyki. Szczególny wpływ wywarła na niego książka *Conversations on Chemistry* (Rozmowy o chemii) Jane Marcet (1769–1858), znanej i cenionej angielskiej autorki książek popularnonaukowych. Pewnego dnia, oprawiając tom Encyklopedii Britannica, zwrócił uwagę na artykuł o elektryczności ze szkicami prostych przyrządów. Był zbyt biedny, żeby je kupić, ale uskładał kilka pensów na dwa słoje, z których zrobił generator elektrostatyczny i butelkę lejdejską, po czym rozpoczął samodzielne eksperymenty.

W wieku 20 lat Faraday zaczął uczęszczać na wykłady Humphry'ego Davy'ego, do którego zwrócił się z prośbą o umożliwienie pracy w laboratorium. W ten sposób w 1813 roku został asystentem w Royal Institution w Londynie, aby po 20 latach zostać profesorem. Już w 1816 roku Faraday opublikował swój pierwszy artykuł naukowy.

Głównym obszarem zainteresowań Faradaya była jednak elektrochemia, po tym jak został zainspirowany odkryciem Ørsteda, że prąd elektryczny wytwarza pole magnetyczne. W roku 1821 wynalazł pierwsze urządzenie wykorzystujące prąd elektryczny do wprawiania przedmiotów w ruch. Był to pierwszy, prymitywny prototyp silnika elektrycznego.

W 1822 roku, w swoim dzienniku laboratoryjnym, Faraday napisał: „Zamienić magnetyzm w elektryczność”. Poświęcił na rozwiązanie tego problemu blisko 10 lat pracy, ale dopiero w 1831 roku osiągnął sukces, odkrywając zjawisko, któremu nadał nazwę indukcji elektromagnetycznej. Udowodnił nie tylko to, że prąd wpływa na pole magnetyczne, ale również, że pole magnetyczne może generować prąd elektryczny, pod warunkiem, że jest zmienne. Zbudował urządzenie, w którym wytwarzanie prądu elektrycznego następowało w wyniku obrotu miedzianego dysku w polu magnetycznym, wytworzonym przez bieguny dużego podkowiastego magnesu trwałego. Ta pierwotna prądnica, nazwana dyskiem Faradaya od wspomnianego wirującego dysku, wytwarzała prąd stały o dużym natężeniu, lecz niewielkim napięciu.

W późniejszych latach prowadził badania nad elektrolizą, sformułował dwa prawa elektrolizy, nazwane jego imieniem, które dały podstawy elektrochemii. Pierwsze stanowi, że masa substancji wydzielonej w trakcie elektrolizy jest wprost proporcjonalna do natężenia prądu oraz czasu trwania elektrolizy, czyli ilości elektryczności przepływającej przez elektrolit. Z drugiego wynika, że równoważniki elektrochemiczne

pierwiastków wydzielające się podczas elektrolizy są wprost proporcjonalne do ich równoważników chemicznych. To Faradayowi nauka zawdzięcza takie pojęcia jak: elektroda, elektrolit, anoda, katoda, jon, anion, kation, dielektryk, paramagnetyzm, diamagnetyzm, pole elektromagnetyczne i linia sił oraz wiele innych.

Początkowo Faraday zajmował się skraplaniem gazów. Wynałazł metodę skraplania gazów w opracowanej przez siebie prostej aparaturze, za pomocą której, począwszy od 1823 roku, jako pierwszy skroplił chlor, siarkowodór i ditlenek węgla. W 1845 roku powrócił do tych badań i dzięki zastosowaniu metody polegającej na odpompowaniu par zestalonego ditlenku węgla udało mu się uzyskać temperaturę -110°C , co umożliwiło skroplenie większości pozostałych znanych gazów. Jednak nie powiodło się skroplenie wodoru, azotu, tlenu, tlenku węgla, tlenku azotu i metanu.

Faraday opracował sposób wydzielenia cukru z buraków oraz siarki z węgla kamiennego. W 1820 roku otrzymał jako pierwszy tetrachloroetan i heksachloroetan. W 1823 roku odkrył, że z wody chlorowej schłodzonej poniżej temperatury 10°C wytrącają się żółtozielone kryształy, które, jak stwierdził, nie są stałym chlorem, lecz hydratami i określił ich skład jako $\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Obecnie uważa się, że w klatracie występuje 8 cząsteczek wody. W wyniku ogrzania hydratu w zatopionej fiolce uzyskał po raz pierwszy chlor w stanie ciekłym.

W 1825 roku Faraday jako pierwszy odkrył podstawowy węglowodór aromatyczny – benzen, który wyizolował z oleistej pozostałości z lamp ulicznych opalanych gazem oświetleniowym. Stwierdził, że nieznaną dotychczas związek ma taką samą liczbę atomów węgla i wodoru i nazwał go *bi-carburet of hydrogen* (bi-węglik wodoru). W tym samym roku przeprowadził proces suchej destylacji węgla kamiennego z wydzieleniem smoły pogazowej, z której następnie wydzielił czysty benzen i opisał jego właściwości. Przeprowadził również po raz pierwszy reakcję perchlorowania benzenu do heksachlorocykloheksanu, wykorzystując światło słoneczne jako katalizator.

W tym samym roku Faraday zaobserwował, że kwas siarkowy pochłania duże ilości gazu węglowego zawierającego etylen. Roztwór ten przekazał brytyjskiemu chemikowi Henry'emu Hennellowi (1797–1842), który w 1826 roku odkrył w nim obecność wodorosiarczynu etylu (kwasu etylosiarkowego). W dwa lata później Hennell podczas destylacji wodnego roztworu wodorosiarczynu etylu z niewielką ilością kwasu siarkowego stwierdził, że uległ on rozkładowi do etanolu i kwasu siarkowego. Tym samym odkrył pierwszą syntetyczną metodę otrzymywania alkoholu etylowego, która jest stosowana do dzisiaj.

10.2. TERMODYNAMIKA

Prace dziewiętnastowiecznych chemików, którzy niejednokrotnie byli również fizykami, dały podstawę do powstania nowej, interdyscyplinarnej dziedziny nauki, termodynamiki. Termodynamika będąca na pograniczu chemii i fizyki zajmuje się

badaniem efektów energetycznych przemian chemicznych i fizycznych. Analizuje zależność między ciepłem, pracą, temperaturą i energią. Podstawę termodynamiki stanowią dwie zasady termodynamiki.

10.2.1. PRAWO HESSA

Germain Henri Hess (1802–1850), rosyjski chemik i lekarz szwajcarskiego pochodzenia, profesor uniwersytetu w Petersburgu, zajmował się chemią fizyczną. W 1840 roku sformułował prawo, nazwane jego nazwiskiem, w którym wykazał, że ciepło reakcji chemicznej, przebiegającej w stałej objętości lub pod stałym ciśnieniem, nie zależy od drogi, jaką przebiega reakcja, a tylko od stanu początkowego i końcowego. Inaczej mówiąc, ciepło reakcji nie zależy od tego, czy produkty zostały otrzymane z substratów bezpośrednio czy poprzez etapy pośrednie. Korzystając z podanego prawa, można obliczyć efekty cieplne reakcji. Prawo Hessa, będące konsekwencją prawa zachowania energii w reakcjach chemicznych, umożliwiło późniejsze sformułowanie zasad termodynamiki.

10.2.2. I ZASADA TERMODYNAMIKI, DOŚWIADCZENIE JOULE’A

Na istnienie związku pomiędzy pracą mechaniczną a ciepłem zwrócił uwagę już w 1798 roku Benjamin Thompson hrabia Rumford (1814–1814), angielski fizyk, wynalazca, który badał wydzielanie ciepła podczas przewiercania lufy armatniej. Wbrew obowiązującej wówczas teorii, traktującej ciepło jako nieważką substancję, zwaną „cieplikiem”, stwierdził, że ciepło powstaje w wyniku wykonania pracy mechanicznej.

W 1845 roku brytyjski fizyk James Prescott Joule (1818–1819) wykonał doświadczenie, w którym stwierdził, że energia wewnętrzna dostarczona do izolowanego adiabatycznie układu w formie pracy lub, jak się później okazało, w formie innej energii (elektryczna, magnetyczna, świetlna) gromadzi się w nim, zmieniając jego stan. Każda z nich daje się przemienić w pracę i odwrotnie, można je wytworzyć przez nakład pracy. Energia może ulec przetworzeniu z jednej formy w drugą, ale nie może samoistnie powstać i nie może ulec zniszczeniu.

Imieniem Joule’a nazwano w układzie SI podstawową jednostkę pracy, energii oraz ciepła, którą oznaczono literą J.

Równoważność różnych form energii doprowadziła do sformułowania w 1847 roku przez Hermanna Ludwiga von Helmholtza (1821–1894), niemieckiego lekarza, fizyka i filozofa, prawa zachowania energii, czyli I zasady termodynamiki. Uczony wypowiedział tę zasadę następująco: jeżeli znika jakakolwiek ilość energii jednego rodzaju, to równocześnie powstaje równoważna ilość energii innego rodzaju.

Zasadę zachowania energii w formie zgodnej z treścią I zasady termodynamiki wypowiedział już w 1841 roku Julius Robert von Mayer (1814–1878), niemiecki

lekarz i fizyk, następująco: energia nie może być ani stworzona, ani zniszczona. Odkrycie to nie znalazło zrozumienia, co spowodowało u Mayera próbę samobójczą i odniesione w jej wyniku trwałe kalectwo.

W 1862 roku John Tyndall (1820–1893), irlandzki filozof przyrody badacz i odkrywca zjawisk fizycznych, uznał pierwszeństwo Mayera przed Joulem w odkryciu zasady zachowania energii.

Tyndall znany jest przede wszystkim z tego, że zaobserwował i ogłosił zjawisko fizyczne, polegające na rozpraszaniu światła przez koloid z wytworzeniem charakterystycznego stożka świetlnego, tak zwany efekt Tyndalla.

10.2.3. II ZASADA TERMODYNAMIKI

Druga zasada termodynamiki została sformułowana przez Rudolfa Juliusa Clausiusa (1822–1888), niemieckiego fizyka i matematyka, profesora uniwersytetów w Zurychu i Bonn. Clausius prowadził prace z zakresu termodynamiki i kinetyki gazów. W 1850 roku ukazała się jego najslawniejsza praca *Über die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus fuer die Wärmelehre selbst ableiten lassen* (O motorycznej sile ciepła i o prawach, które można wywnioskować stąd na potrzeby teorii ciepła), która zapoczątkowała cykl prac prowadzących do zdefiniowania w 1865 roku pojęcia entropii i ogłoszenia II zasady termodynamiki. Dzięki tym pracom Clausius uważany jest za jednego z twórców nowoczesnej termodynamiki.

Na wiele równoważnych sposobów można sformułować II zasadę termodynamiki. Niekoniecznie wymaga to odwoływania się do pojęcia entropii i tym samym upraszcza zrozumienie fizycznej istoty tego prawa. Clausius sformułował tę zasadę słowami: „Ciepło nie może przechodzić samorzutnie od ciała o temperaturze niższej do ciała o temperaturze wyższej” i właśnie ta forma jest najszerzej znana. Dogodniejsze jest sformułowanie II zasady termodynamiki podane w 1851 roku przez brytyjskiego fizyka pochodzenia irlandzkiego, Williama Thomsona lorda Kelwina (1824–1907) i rozwinięte w 1891 roku przez niemieckiego fizyka Maxa Plancka (1858–1947): „Nie jest możliwy proces, którego jedynym skutkiem byłoby pobranie pewnej ilości ciepła ze zbiornika i zamiana go w równoważną ilość pracy”.

Przepływ ciepła z ciała o wyższej temperaturze do ciała o niższej temperaturze może być wykorzystany do otrzymania pracy, jeżeli użyje się odpowiednich urządzeń, zwanych maszynami cieplnymi.

Równoważność ciepła i pracy wykazał również Francuz Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796–1832), fizyk, matematyk oraz inżynier wojskowy. Jest autorem teorii silników cieplnych, w tym cyklu idealnego silnika cieplnego tzw. cyklu Carnota, który wraz z definicją Clausiusa stanowi drugą zasadę mechanicznej teorii ciepła, czyli II zasady termodynamiki. Dzięki swym pracom Carnot jest również uważany za jednego z twórców współczesnej termodynamiki.

Kolejny z twórców podstaw współczesnej termodynamiki to fizyk i matematyk francuski, profesor uczelni inżynierskich, projektant urządzeń kolejowych Benoît Paul Émile Clapeyron (1799–1864). W 1843 roku Clapeyron zdefiniował pojęcie termodynamicznej przemiany odwracalnej. Definicja ta umożliwiła sformułowanie zasady Carnota (II zasady termodynamiki) w formie prostego wzoru, który można było łatwo wykorzystywać w praktyce.

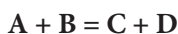
Do chemii fizycznej termodynamikę wprowadził jeden z najwybitniejszych uczonych amerykańskich XIX wieku, fizyk i chemik teoretyk, Josiah Willard Gibbs (1839–1903). Pod koniec lat 70. wyjaśnił zastosowanie zasad termodynamiki w złożonych reakcjach chemicznych. Wprowadził pojęcie potencjału chemicznego, podstawowej wielkości termodynamicznej charakteryzującej właściwości danego składnika w roztworze. Swoje dokonania opublikował w formie monografii *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances* (O równowadze heterogenicznych substancji). Sformułował regułę nazwaną jego nazwiskiem, określającą zależność pomiędzy liczbą faz w układzie wielofazowym, liczbą składników niezależnych, a liczbą stopni swobody tego układu. Gibbs opracował metodę pozwalającą obliczyć stan równowagi procesów chemicznych. Razem z francuskim fizykiem Pierrem Duhemem (1861–1916) opracował równanie Gibbsa–Duhema, określające zależność między temperaturami, ciśnieniami i potencjałami chemicznymi mieszaniny lub układu wieloskładnikowego. Natomiast z Helmholtzem równanie Gibbsa–Helmholtza, które pokazuje, jak zmienia się z temperaturą iloraz energii swobodnej i temperatury.

10.3. RÓWNOWAGI CHEMICZNE

Równowaga chemiczna jest takim stanem reakcji, w którym stężenia substratów i produktów reakcji wyrównują się i przybierają wartości stałe. W tej sytuacji nieskończenie mała zmiana stężenia reagentów lub warunków reakcji powoduje zmianę jej zaawansowania.

10.3.1. PRAWO DZIAŁANIA MAS

Dwaj norwescy chemicy, Cato Maximilian Guldberg (1836–1902) i Peter Waage (1833–1900), ogłosili w 1867 roku prawo działania mas, zwane prawem Guldberga i Waagego, które określa stan równowagi chemicznej w zależności od stężeń produktów reakcji. Wynika z niego, że szybkość reakcji chemicznej jest proporcjonalna do efektywnego stężenia wszystkich uczestniczących w niej reagentów. Chemicy norwescy zaproponowali, w oryginalnej pracy z 1864 roku, aby przedstawioną reakcję rozważać w następujący sposób:



siła działania pomiędzy A i B jest proporcjonalna do *aktywnej masy* A pomnożonej przez *aktywną masę* B. Analogicznie *siła działania* pomiędzy C i D jest proporcjonalna do ich *aktywnych mas*. Mimo że chemicy nie bardzo sobie zdawali sprawę z istoty pojęć *siła działania* i *aktywna masa*, praca miała istotny wpływ na rzeczywisty opis równowagi chemicznej.

W przypadku gazów prawo działania mas może być również wyrażone za pomocą ciśnień cząstkowych.

10.3.2. ZASADA LE CHATELIERA–BRAUNA

Ważnego odkrycia dokonał francuski chemik, Henri Louis Le Chatelier (1850–1936), który sformułował w 1884 roku regułę przekory pozwalającą przewidzieć efekty zakłócenia równowagowego w reakcjach chemicznych. Le Chatelier był jednym z najwybitniejszych chemików europejskich, profesorem École de Mines, College de France i Sorbony, członkiem Polskiego Towarzystwa Chemicznego oraz Polskiej Akademii Umiejętności w Krakowie. Opracowaną przez niego regułę przekory poszerzył w 1887 roku niemiecki fizyk, profesor uniwersytetu w Strasburgu, Karl Ferdinand Braun (1850–1918) i dlatego nazywana jest regułą Le Chateliera–Brauna. Reguła przekory opisuje zachowanie układów w stanie równowagi. Jeżeli na układ będący w równowadze zadziała czynnik zewnętrzny, który zaburzy równowagę, to w układzie zajdzie przemiana zmierzająca do zminimalizowania skutków tego działania i osiągnięcia nowego stanu równowagi. Stan równowagi reakcji chemicznej może być naruszony przez zmianę stężenia substratów i produktów oraz przez zmianę temperatury, a dla reakcji przebiegających w fazie gazowej, również przez zmianę ciśnienia. Reguła pozwala na określenie, w jaki sposób powinno się prowadzić konkretną reakcję chemiczną, aby osiągnąć możliwie największą wydajność produktów.

Le Chatelier prowadził badania z zakresu chemii nieorganicznej i metaloznawstwa. Zajmował się również badaniami fizykochemicznymi z zakresu procesów rozpuszczania ciał stałych, równowagi układów dwu- i trójfazowych, pojemności cieplnej gazów w wysokich temperaturach, teorii reakcji wybuchowych w fazie gazowej, ciekłej i stałej oraz dysocjacji termicznej stałych związków.

Był autorem wielu książek, opracował *Recherches Experimentales Et Theoriques Sur Les Equilibres Chimiques* (Badania eksperymentalne i teoretyczne nad równowagami chemicznymi), *Lecons sur le Carbon. La Combustion, les Lois Chimique* (Wykłady o węglu. Spalanie, prawa chemiczne). Rok po jego śmierci została wydana książka *De la methode dans les sciences experimentales* (Metody w naukach doświadczalnych), encyklopedycznie omawiająca chemię eksperymentalną. W 1904 roku Le Chatelier założył pierwsze we Francji czasopismo metalurgiczne *La Revue de Metallurgie* (Przegląd metalurgiczny). Poza książkami Le Chatelier opublikował około 200 rozpraw w czasopismach naukowych.

Współtwórca reguły przekory Braun przyczynił się również do rozwoju technologii radiowej i telewizyjnej. W 1909 roku, wspólnie z Marconim, otrzymał Nagrodę Nobla za „wkład w rozwój telegrafii bezprzewodowej”.

10.3.3. IZOTERMA VAN'T HOFFA

Badaniami termodynamicznej zależności między ciepłem reakcji a przesunięciem równowagi wskutek zmian temperatury zajmował się holenderski fizykochemik Jacobus Hendricus van't Hoff (1852–1911), profesor uniwersytetów w Amsterdamie i Berlinie. Opracował tzw. izotermę van't Hoffa (izotermę reakcji) pozwalającą przewidywać kierunek samorzutnej reakcji chemicznej dążącej do uzyskania stanu o najniższej energii. W ten sposób np. obniżenie temperatury układu powoduje oddanie ciepła, natomiast jej podwyższenie absorpcję. Ta reguła została dołączona w 1885 roku do obowiązującej reguły przekory Le Chateliera–Brauna. Dziś jest znana jako reguła van't Hoffa–Le Chateliera.

Kilka lat później zaproponował również równanie wynikające z przekształcenia izotermi van't Hoffa, które wiąże temperaturę zmienną stałą równowagi reakcji chemicznej z jej efektami energetycznymi (powinowactwem chemicznym). W zależności od warunków prowadzenia reakcji uproszczone równanie van't Hoffa przyjmuje postać izobary van't Hoffa lub izochory van't Hoffa. Równanie izobary dotyczy reakcji izobaryczno-izotermicznej, w której nie jest wykonana praca z wyjątkiem zmiany objętości, a równanie izochory dotyczy reakcji izochoryczno-izotermicznej, w której również nie jest wykonana praca. Miarą powinowactwa takich reakcji jest w pierwszym przypadku entalpia swobodna, natomiast w drugim energia swobodna reakcji.

Uczony był pierwszym, który sformułował empiryczną regułę dotyczącą kinetyki chemicznej określającą szybkość reakcji w zależności od temperatury. Wynika z niej, że dla reakcji homogenicznych, w temperaturze do 500°C, wzrost temperatury o 10°C powoduje 2–4-krotny wzrost szybkości reakcji. Zależność ta jest znana jako reguła van't Hoffa.

Van't Hoff prowadził również badania nad osmotyczną teorią roztworów, którą przedstawił w 1885 roku w pracy *l'Equilibre chimique dans les systèmes gazeux ou dissous à l'état dilué* (Równowaga chemiczna w gazach lub silnie rozcieńczonych roztworach). Sformułował w niej równanie (prawo) nazwane jego imieniem określające zależność między ciśnieniem osmotycznym a stężeniem substancji rozpuszczonej. Zgodnie z nim w roztworach rozcieńczonych ciśnienie osmotyczne substancji rozpuszczonej, nieulegającej dysocjacji lub asocjacji, jest proporcjonalne do jej stężenia i temperatury bezwzględnej.

Ponadto van't Hoff opracował metodę krioskopową i ebulioskopową oznaczania mas cząsteczkowych. Został pierwszym laureatem nowo ustanowionej Nagrody Nobla w dziedzinie chemii w 1901 roku.

10.4. ROZTWORY

Roztwór to jednorodna mieszanina dwóch lub więcej substancji (składników) tworzących jedną fazę, z których każda wpływa na jego właściwości. W praktyce najczęściej chemicy mają do czynienia z roztworami ciekłymi, stanowiącymi układy dwu- i wieloskładnikowe. Oczywiście istnieją również roztwory stałe (stopy), z którymi mają do czynienia głównie metalurzy. Mówiąc o roztworach ciekłych, bardzo często posługujemy się pojęciami rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej. Odpowiedzią na pytanie, jakie zjawiska występują podczas procesu mieszania składników roztworu, były między innymi prace François-Marie Raoult, Waltera Hermanna Nernsta i Wilhelma Ostwalda.

10.4.1. PRAWO RAOULTA

Badania właściwości fizycznych roztworów prowadził francuski chemik François-Marie Raoult (1830–1901), profesor uniwersytetu w Grenoble. Jego prace przyczyniły się do powstania nowoczesnej teorii roztworów. Pod koniec lat 80. XIX wieku doświadczalnie odkrył i sformułował tzw. prawo Raoult, głoszące, że cząstkowe prężności par poszczególnych składników roztworu są proporcjonalne do ich stężeń w roztworze, wyrażonych w ułamkach molowych. Zgodnie z prawem rozpuszczenie substancji w rozpuszczalniku powoduje obniżenie temperatury krzepnięcia i podwyższenie temperatury wrzenia roztworu w porównaniu z odpowiednimi temperaturami czystego rozpuszczalnika. Prawo Raoult jest spełnione w pełni dla roztworów idealnych. Roztwory rzeczywiste wykazują dodatnie lub ujemne odchylenia. Stosunkowo dobrą zgodność z prawem Raoult wykazują roztwory zawierające składniki o podobnym charakterze, przykładowo benzen z toluenem.

Na podstawie prawa Raoult zostały opracowane dwie metody doświadczalne wyznaczania masy cząsteczkowej różnych substancji na bazie pomiarów temperatury krzepnięcia (metoda krioskopowa) i temperatury wrzenia (metoda ebulioskopowa) ich roztworów.

10.4.2. PRAWO PODZIAŁU NERNSTA

Niemiecki fizykochemik Walter Hermann Nernst (1864–1941), profesor uniwersytetów w Getyndze i Berlinie, sformułował prawo podziału nazwane jego imieniem, dotyczące równowagi fazowej i będące podstawą procesów ekstrakcji. Wynika z niego, że jeśli do układu dwóch niemieszających się cieczy, tworzących dwie warstwy, doda się pewną ilość trzeciej substancji, rozpuszczalnej w obu cieczach, to nastąpi jej podział pomiędzy obie fazy ciekłe, a stosunek stężeń tej substancji w każdej z tych cieczy jest stały w danych warunkach temperatury i ciśnienia. Stosunek ten, nazwany

współczynnikiem podziału, nie zależy od ilości substancji, ale zmienia się ze zmianą temperatury i ciśnienia.

Zainteresowania naukowe Nernsta były rozległe, prowadził badania z zakresu elektrochemii i teorii roztworów, był autorem takich pojęć jak iloczyn rozpuszczalności oraz roztwór buforowy. Opracował teorię osmotyczną ogniw galwanicznych i sformułował równanie Nernsta, wyrażające zależność równowagowego potencjału elektrody od jej potencjału standardowego i stężenia substancji biorących udział w procesie elektrodowym.

W 1906 roku sformułował III zasadę termodynamiki. Zasada mówi, że w dowolnym procesie izotermicznym, przebiegającym w pobliżu temperatury zera bezwzględnego, zmiana entropii układu jest równa zeru, niezależnie od zmiany jakichkolwiek innych parametrów układu. Wynika z tego, że temperatura zera bezwzględnego praktycznie nie jest osiągalna. Nernst prowadził również badania nad reakcją syntezy amoniaku z wodoru i azotu, które później były pomocne w opracowaniu przemysłowej metody syntezy amoniaku przez Habera.

W 1920 roku został uhonorowany Nagrodą Nobla w dziedzinie chemii, a już wiele lat po jego śmierci, w 1992 roku, jego nazwiskiem nazwano jedną z planetoid.

Nernst był jednym ze znanych chemików zaplątanych w agresywną politykę Niemiec. Urodził się na dawnych polskich terenach, w Wąbrzeźnie koło Torunia, a jego matka była Polką. W czasie I wojny światowej pracował nad syntezą gazów bojowych dla armii niemieckiej, które użyte zostały na froncie zachodnim. Chociaż jego dwaj synowie zginęli na froncie, nie zmienił swoich poglądów. Za zasługi został odznaczony przez cesarza Wilhelma II najwyższym pruskim orderem wojskowym *Pour le Mérite* (Za Zasługę). Po zakończeniu wojny alianci uznali Nernsta za zbrodniarza wojennego, przed sądem uratowała go Nagroda Nobla. Mimo wcześniejszych zasług, po dojściu Hitlera do władzy, z powodu udzielenia pomocy w ucieczce z Niemiec rodzinom dwóch córek, których mężowie mieli pochodzenie żydowskie, zakazano Nernstowi opuszczania Niemiec. Resztę życia spędził w areszcie domowym w swoim majątku Ziebelle (obecnie Niwica).

10.5. DYSOCJACJA ELEKTROLITYCZNA

W chemicznym znaczeniu termin dysocjacja określa rozpad cząsteczek na jony. Samo określenie pochodzi z języka łacińskiego od *dissociatio*, co oznacza rozdzielenie.

10.5.1. TEORIA DYSOCJACJI ELEKTROLITYCZNEJ

Jednym z twórców nowoczesnej chemii fizycznej był Svante August Arrhenius (1859–1927), szwedzki fizykochemik i astrofizyk, profesor uniwersytetu w Sztokholmie.

Swoimi badaniami zapoczątkował rozwój chemii roztworów. Obok van't Hoffa i Ostwalda należy do najwybitniejszych twórców nowoczesnej chemii fizycznej.

Arrhenius w 1887 roku, mając 28 lat, sformułował teorię dysocjacji elektrolitycznej, według której cząsteczki zasad, kwasów i soli ulegają rozpadowi na jony w roztworach wodnych. Stwierdził, że kwasy odszczepiają w wodzie jony wodorowe, a zasady jony wodorotlenowe. Początkowo teoria została przyjęta nieprzychylnie, jednak z czasem została zaakceptowana i okazała się pomocna przy wyjaśnieniu natury i właściwości kwasów i zasad. Jako ilościową miarę dysocjacji elektrolitów wprowadził Arrhenius pojęcie stopnia dysocjacji oraz zaproponował sposoby jego wyznaczania. Stopień dysocjacji jest ułamkiem, który określa, jaka część elektrolitu uległa rozpadowi na jony. We wzorze C oznacza liczbę moli cząsteczek danego związku chemicznego, które uległy rozpadowi na jony, a C_0 całkowitą liczbę moli cząsteczek tego związku, znajdującego się w roztworze:

$$\alpha = C/C_0$$

W 1903 roku Arrhenius otrzymał Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii za prace poświęcone elektrochemii. Ogłoszona przez Arrheniusa teoria nie potrafiła jednak wyjaśnić zachowania kwasów i zasad w innych rozpuszczalnikach, jak również w stanie stopionym.

Arrhenius zajmował się również kinetyką chemiczną, formułując wspólnie z van't Hoffem równanie wiążące szybkość reakcji chemicznej z temperaturą, a także właściwościami toksyn i antytoksyn. W 1908 roku ogłosił swoją teorię panspermii dotyczącą pochodzenia życia na Ziemi. Według niej życie na Ziemi jest pochodzenia kosmicznego i dostało się na nią w postaci przetrwalników mikroorganizmów, gdzie ze względu na korzystne warunki zostały ożywione. Zgodnie z hipotezą Arrheniusa organizmy miały być przenoszone wskutek ciśnienia światła (ciśnienia promieniowania). Wczesniejsze wersje hipotezy panspermii znaleźć można między innymi u J.J. Berzeliusa (w 1834 r.) i W. Thomsona (w 1871 r.). Arrhenius prowadził również badania z zakresu astronomii i astrofizyki. Był prekursorem badań efektu cieplarnianego, bo jako pierwszy zauważył, że zmiany w stężeniu ditlenku węgla w powietrzu mogą wpłynąć na temperaturę na powierzchni ziemi.

Wśród szerokich zainteresowań Arrheniusa znalazły się też badania obszaru polarnego. Jedną z anegdot dotyczących okresu prowadzenia tych badań głosi, że Arrhenius tak dobrze znał się na nawigacji, że w czasie wyprawy na Spitsbergen, podczas sztormowej pogody potrafił bez pomocy kapitana doprowadzić bezpiecznie statek do portu.

Arrhenius odznaczał się kręłą budową ciała i rumianą twarzą, zadziwiał witalnością i nie przypominał tradycyjnego wizerunku profesora, co nieraz powodowało wiele komicznych sytuacji. Jedną z nich sam Arrhenius często z upodobaniem opowiadał. Chodziło o to, że podczas zjazdu przyrodzawców w Berlinie szatniarz zwrócił mu uwagę, że skierował się w niewłaściwym kierunku, gdyż sala, w której odbywa się zjazd rzeźników, znajduje się gdzie indziej.

10.5.2. PRAWO ROZCIĘCZEŃ OSTWALDA

Zaproponowana przez Arrheniusa metoda wyznaczania stopnia dysocjacji elektrolitycznej została wykorzystana przez niemieckiego chemika i filozofa, profesora politechniki w Rydze i uniwersytetu w Lipsku, Wilhelma Ostwalda (1853–1932), do wyznaczania stałych równowagi dysocjacji. Ostwald wyprowadził równanie opisujące prawo rozcieńczeń, nazwane jego imieniem. Prawo Ostwalda określa związek pomiędzy stężeniem roztworu elektrolitu a stopniem dysocjacji i definiuje tzw. stałą dysocjacji, zależną wyłącznie od temperatury. Wynika z niego, że w miarę rozcieńczania rośnie stopień dysocjacji. Jednak równanie spełnione jest jedynie w rozcieńczonych roztworach słabych elektrolitów.

Ostwald współpracował z wieloma sławnymi chemikami swoich czasów, między innymi z van't Hoffem nad teorią roztworów, Arrheniusem nad dysocjacją elektrolityczną, Nernstem nad ogniwami galwanicznymi oraz Gibbsem nad regułą faz. Byli wśród nich również Polacy, w tym przyszli wybitni fizykochemicy, Jan Zawidzki (1866–1928) i Mieczysław Centnerszwer (1874–1944).

Ostwald był jednym z twórców nowoczesnej chemii fizycznej, w 1887 roku utworzył pierwszą na świecie katedrę chemii fizycznej na uniwersytecie w Lipsku. Zajmował się równowagami chemicznymi, szybkością reakcji chemicznych i termodynamiką. Zajmował się również zjawiskami elektrochemicznymi, w tym teorią ogniw elektrochemicznych. W 1905 roku wraz z Nernstem zaprezentował teorię działania ogniwa paliwowego.

Ostwald prowadził prace badawcze z dziedziny katalizy i był autorem pierwszej definicji terminu kataliza.

Wspólnie z van't Hoffem i Arrheniusem w 1887 roku założył pierwsze na świecie naukowe czasopismo fizykochemiczne *Zeitschrift für physikalische Chemie* (Czasopismo chemii fizycznej). Był autorem licznych publikacji, książek i opracowań naukowych. Do najważniejszych z nich należy dzieło z 1885 roku *Lehrbuch der allgemeinen Chemie* (Podręcznik chemii ogólnej), w którym przedstawił podstawy nowej dziedziny chemii: chemii fizycznej.

Do 1908 roku Ostwald był jednym z przeciwników teorii atomistycznej Daltona. Uważał, że atomy to niepotrzebnie wymyślone twory. Jednymi z dowodów, które przekonały go o ziarnistej budowie materii, były prace polskiego fizyka Mariana Smoluchowskiego (1872–1917). W 1906 roku Ostwald zrezygnował z pracy na uczelni i przez 26 lat aż do śmierci zajmował się rozważaniami filozoficznymi i pisarstwem.

Za badania został uhonorowany Nagrodą Nobla z chemii w 1909 roku. Jednak uznał, że jego wkład do nauki jest większy i zasługuje jeszcze na drugą nagrodę z fizyki. Aż trzykrotnie osobiście wysuwał swoją kandydaturę, ale nagrody mu nie przyznano.

10.6. KOLOIDY

Koloidy (roztwory koloidalne) są to układy dyspersyjne, zwykle dwufazowe, w których jedna faza jest rozproszona w drugiej. Rozdrobnienie, czyli stopień dyspersji substancji rozproszonej, jest tak duży, że fizycznie mieszanina sprawia wrażenie homogenicznej. W koloidach cząstki substancji rozproszonej mają wielkość od 1 do 500 nm. Jedną z najbardziej charakterystycznych cech układów koloidalnych są ruchy Browna. Ich odkrywca, szkocki botanik Robert Brown (1773–1858), w roku 1827 zauważył, że małe cząstki pyłków kwiatowych, zawieszona w cieczach i gazach, znajdują się w ciągłym nieregularnym, przypadkowym ruchu. Przy czym prędkość poruszania się tych cząstek zależy od temperatury ich otoczenia.

10.6.1. THOMAS GRAHAM – TWÓRCA CHEMII KOLOIDÓW

Badania procesu dyfuzji gazów i cieczy, czyli samorzutnego przenikania cząsteczek jednej fazy układu w głąb fazy drugiej, spowodowane beładnym ruchem cieplnym, doprowadziły szkockiego chemika Thomasa Grahama (1805–1869), profesora Anderson Institution w Edynburgu i University College w Londynie, do stworzenia nowej dyscypliny w ramach chemii fizycznej – chemii koloidów.

W 1829 roku Graham sformułował prawo dyfuzji i efuzji gazów. Zgodnie z nim szybkość dyfuzji gazu jest odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z jego gęstości. Taką samą zależność wykazuje szybkość efuzji, czyli wypływu gazu przez bardzo mały otwór do próżni.

Graham zajmował się również badaniem dyfuzji cieczy. Ze względu na szybkość dyfuzji jednej cieczy do drugiej przez błony półprzepuszczalne wprowadził podział cząstek na szybko dyfundujące, zwane krystaloidami, do których należy sól kuchenna czy cukier, a także wolno dyfundujące, czyli koloidy, takie jak guma arabska czy skrobia. Jako pierwszy wprowadził określenie koloid, od greckiego słowa *kolla* – klej. Graham wynalazł również metodę pozwalającą oddzielić jedne od drugich, zwaną dializą, opartą na różnym przenikaniu substancji przez błony półprzepuszczalne. W 1854 roku skonstruował pierwszy aparat do dializ, czyli dializator. Ponadto wprowadził wiele innych pojęć stosowanych w chemii koloidów. Z racji swoich zasług nazywany jest ojcem chemii koloidów.

Oprócz wymienionych prac Graham zajmował się również badaniami kwasu fosforowego i innych kwasów wielowodorowych, a także badaniami hydratów i alkoholanów. Ponadto opisał wodorek palladu jako pierwszy znany przypadek stałego związku utworzonego z metalu i gazu.

Był współzałożycielem towarzystwa *The Chemical Society* w Londynie, a także jego pierwszym prezesem.

10.6.2. BADANIA NAD KOLOIDAMI NIEORGANICZNYMI

Włoski chemik, profesor farmakologii chemicznej i toksykologii uniwersytetu w Bolonii, Francesco Selmi (1817–1881) wykazał, że roztwory mocnych elektrolitów (soli) wykazują zdolność koagulacji cząstek chlorku srebra, błękitu pruskiego i siarki, różniąc się zdolnością do ich strącania w formie żelu. Selmi opublikował pierwsze wyniki badań nad koloidami nieorganicznymi.

10.6.3. EFEKT TYNDALLA

Irlandzki chemik, filozof przyrody John Tyndall (1820–1893) opisał zjawisko rozpraszania światła na cząsteczkach koloidów nazwane efektem Tyndalla. Jeżeli przez roztwór koloidalny przepuszcza się wiązkę światła, to następuje ugięcie się promieni świetlnych na cząstkach fazy rozproszonej, które są mniejsze od długości fali. W efekcie obserwujemy smugę świetlną zwaną stożkiem Tyndalla. Intensywność efektu zależy od różnicy między współczynnikami załamania światła fazy rozproszonej i ośrodka dyspersyjnego i rośnie, im większa jest ta różnica. Zjawisko to jest odpowiedzialne za błękit nieba, ponieważ docierające do Ziemi promienie słoneczne są rozproszone przez cząsteczki atmosfery.

Swoimi badaniami Tyndall podważył obowiązujący pogląd o możliwości samoródtwa, udowadniając, że w atmosferze wolnej od zarazków żywność nie ulega zepsuciu.

10.6.4. PRACE RICHARDA ADOLFA ZSIGMONDY'EGO

Niemiecki profesor uniwersytetu w Getyndze, specjalizujący się w chemii nieorganicznej, Richard Adolf Zsigmondy (1883–1943), skonstruował ultramikroskop umożliwiający obserwację cząsteczek koloidalnych oraz dializator. Był autorem książek o koloidach, a wśród nich *Kolloid-und dem Ultramikroskop* (Koloidy i Ultramikroskop w 1909 roku), *Kolloidchemie* (Chemia koloidalna w 1912 roku) i *Die Chemie von Kolloiden* (Chemia koloidów w 1917 roku). Zsigmondy był również laureatem Nagrody Nobla w dziedzinie chemii w roku 1925 za prace nad heterogeniczną naturą roztworów koloidalnych.

10.7. KRYSTALOGRAFIA

W XIX wieku nastąpił rozwój krytalografii, nauki, której tematyka pokrywa się częściowo z mineralogią, fizyką, chemią, matematyką i materiałoznawstwem. Nazwa nauki pochodzi od połączenia dwóch słów z języka greckiego *krysallos* oznaczającego początkowo lód, a następnie kryształ górski i inne kryształy, oraz *grapho* oznaczającego pisać.

Określenie mineralogia pochodzi od słowa używanego w średniowiecznej łacinie *mineralis*, które oznaczało kopalny. Mineralami nazywamy pierwiastki i związki chemiczne, które występują w przyrodzie i powstały bez współudziału człowieka.

Minerałami człowiek interesował się od czasów starożytnych. Pierwsze próby ich klasyfikacji brały pod uwagę głównie ich wygląd zewnętrzny, a zwłaszcza barwę. Następnie zaczęto zwracać uwagę na twardość i rodzaj kryształów oraz na ich łupliwość.

Aby szybko i łatwo odróżnić twardość minerału, czyli opór, jaki stawiają przy próbach zarysowania lub ścierania, niemiecki fizyk i chemik Friedrich Mohs (1773–1839) w roku 1812 opracował skalę twardości odpowiadającą 10 minerałom. Skala zwana skalą Mohsa ułożona jest ze wzrastającą twardością minerału. I tak talkowi przypisał twardość 1, gipsowi 2, kalcytowi 3, fluorytowi 4, apatytowi 5, ortoklazowi 6, kwarcowi 7, topowi 9, korundowi 9 oraz diamentowi 10. Mineraly o tej samej twardości niełatwo rysują się wzajemnie.

W 1819 roku znany i ceniony w Europie chemik szwedzki Jöns Jacob Berzelius, w pracy *Nowy System Mineralogii*, podał klasyfikację minerałów opartą na podstawach chemicznych.

Podstawowe klasy minerałów tworzą:

1. Pierwiastki w stanie wolnym, tzw. pierwiastki rodzime
2. Siarczki, selenki, tellurki, arsenki i bizmutki proste i złożone
3. Halogenki
4. Tlenki i wodorotlenki
5. Sole kwasów tlenowych
 - azotany, węglany, borany,
 - siarczany, chromiany, molibdeniany, wolframiany,
 - fosforany, arseniany, wanadiany,
 - krzemiany i glinokrzemiany,
 - pozostałe sole kwasów tlenowych.
6. Związki organiczne i pokrewne

Najliczniejszą grupą minerałów są krzemiany i glinokrzemiany, dlatego dodatkowo podzielono ją na 7 grup na podstawie ich budowy przestrzennej.

Fakt, że wiele kryształów można podzielić na dużą ilość okruchów przez łupanie, z których każdy wykazuje taką samą postać jak kryształ wyjściowy, już w 1784 roku nasunął francuskiemu mineralogowi, honorowemu kanonikowi katedry Notre Dame, René Just Haüy (1743–1822) myśl, że kryształy można rozpatrywać jako materiał złożony z niezmiernie małych elementów. Haüy był profesorem mineralogii w Muzeum Historii Naturalnej w Paryżu i na Sorbonie. Zajmował się budową i klasyfikacją kryształów oraz opracował pierwszą teorię budowy wewnętrznej kryształów. Ponadto badał zjawiska piezoelektryczne w kryształach. Wydana w 1784 roku praca Haüy *Essai d'une theorie sur la structure des cristaux, appliquee a plusieurs genres de substances cristallisees* (Teoria o budowie kryształów zastosowana do wielu rodzajów substancji krystalicznych) miała duży wpływ na rozwój krytalografii.

Podczas Rewolucji Francuskiej Haüy był podobnie jak Lavoisier prześladowany i został uwięziony. Miał jednak więcej szczęścia, gdyż stracił tylko swoją kolekcję minerałów, a nie życie jak Lavoisier, który został zgilotynowany w 1794 roku.

Poglądy Haüy rozwijał w połowie XIX wieku August Bravais (1811–1863), francuski krystalograf, fizyk i matematyk, który stwierdził, że elementami, z których są zbudowane kryształy, są cząsteczki regularnie ułożone w przestrzeni i okresowo powtarzające się, tworzące sieć przestrzenną. Później okazało się, że węzły sieci przestrzennych mogą być obsadzone również atomami i jonami. Bravais przedstawił możliwość występowania 14 odrębnych typów sieci krystalicznych, złożonych z równocennych punktów, które nazwano sieciami przestrzennymi Bravaisa. Symetria tych sieci odpowiada 6 układom krystalograficznym. Pod koniec XIX wieku stwierdzono, że w sieciach przestrzennych oprócz zwykłych osi symetrii i środka symetrii należy uwzględnić osi śrubowe oraz odbicia w płaszczyznach symetrii, połączone z przesunięciem, co prowadzi do 230 możliwych rodzajów sieci przestrzennej.

Krystalografią zajmował także niemiecki chemik Eilhard Mitscherlich (1794–1863), profesor uniwersytetu w Berlinie. W 1819 roku odkrył zjawisko izomorfizmu, a dwa lata później polimorfizmu kryształów. Mitscherlich zaobserwował, że istnieją takie związki jak sole: ałun potasowy i sodowy, które, mając podobną budowę chemiczną, wykazują jednocześnie taką samą postać krystaliczną. Sole te nazwał izomorficznymi. Zjawisko polimorfizmu występuje wtedy, kiedy kryształy stanowią różne fazy układu i przy zachowaniu określonych warunków temperatury i ciśnienia mogą występować obok siebie. Mitscherlich interesował się również chemią organiczną i nieorganiczną, badał połączenia fosforu, arsenu i selenu, zsyntezował wiele związków chemicznych, między innymi: benzen, nitrobenzen, azobenzen i kwasy sulfonowe szeregu benzenowego.

10.7.1. SYNTETYCZNE KAMIENIE SZLACHETNE

Kamienie szlachetne wyróżniają się wśród minerałów pięknem, trwałością i rzadkim występowaniem. Od niepamiętnych czasów były obiektem podziwu i pożądania.

Jeden z najcenniejszych minerałów to diament będący jedną z odmian alotropowych czystego węgla. Nazwa jego pochodzi od greckiego słowa *adamas* oznaczającego niepokorny, niepokonany, niezniszczalny. Kolejne to rubin i szafir, które są odpowiednio zabarwionymi odmianami korundu Al_2O_3 . Chrom barwi korund na czerwono, a żelazo i tytan powodują powstanie barwy niebieskiej. Nazwa rubinu pochodzi z języka łacińskiego, *ruber* oznacza czerwony, rudy, a szafiru z języka starogreckiego, w starożytności wyraz *sappheiros* oznaczał granatowy półszlachetny kamień lapis-lazuli.

Postęp w chemii analitycznej w XIX wieku umożliwił przeprowadzenie pierwszych prób otrzymania syntetycznych kamieni szlachetnych. Ich celem była synteza

rubinu, a trudnością osiągnięcie temperatury 2050°C, w której topi się korund. Stosując specjalne dmuchawy tlenowodorowe, podczas prażenia ałunu i siarczanu potasu otrzymano małe kulki stopionego tlenku glinu, do których dodatek dichromianu potasu dawał zabarwienie czerwone. Otrzymane w ten sposób masy były jednak mętne, w przeciwieństwie do naturalnych kamieni szlachetnych.

Początek syntezie kamieni szlachetnych dały prace Ebelmena. Francuski chemik Jacques Ebelmen (1814–1852), dyrektor fabryki porcelany w Sèvres, zajmował się związkami krzemooorganicznymi. W 1844 roku zsyntezował ester etylowy kwasu ortokrzemowego, a trzy lata później otrzymał białe szafiry. Ebelmen stapiał tlenek glinu w kwasie borowym.

W 1877 roku Francuz Edmond Fremy (1814–1894), stapiając tlenek glinu z tlenkiem ołowiu, otrzymał syntetyczny korund (leukoszafir). Po dodaniu kilku procent soli chromowej powstawał czerwony rubin.

Początkowo kamienie szlachetne były zbyt małe, aby mogły być zastosowane do celów jubilerskich. Dopiero w roku 1888 francuski chemik August Victor Louis Verneuil (1856–1913) uzyskał syntetycznie rubin nadający się do tych celów. Synteza, opracowana w 1902 roku, polegała na stapianiu tlenku glinu z dodatkiem substancji barwiących przy zastosowaniu dmuchawki tlenowodorowej. Taki sposób otrzymywania monokryształów został nazwany metodą Verneuila. Metoda jest w dalszym ciągu stosowana i udoskonalana, dzięki czemu pozwala obecnie uzyskiwać ponad 100 różnych monokryształów o dużych rozmiarach. Bardziej efektywna jest jednak metoda polskiego chemika Jana Czochralskiego opracowana w 1916 roku.

10.7.2. DIAMENT I GRAFIT

Kolejny francuski chemik, toksykolog i farmaceuta Henri Moissan (1852–1907), profesor École de Pharmacie i Sorbony, badał możliwości przeprowadzenia grafitu w diament, w tym celu zbudował elektryczny piec łukowy. Poddawał on stopiony grafit wysokim ciśnieniom, otrzymując w procesie krzepnięcia kryształki, uznane przez niego za małe diamenty. Obecnie powątpiewa się, by rzeczywiście otrzymał diamenty. W efekcie otrzymał syntetycznie wiele węglików, krzemków i azotków metali. Ponadto opracował elektrotermiczne metody otrzymywania wolframu, chromu, molibdenu; prowadził badania z zakresu chemii tlenków żelaza, a także fizjologii roślin. Moissan był pierwszym, który otrzymał w 1889 roku wolny fluor. W 1906 roku został laureatem Nagrody Nobla z dziedziny chemii „w uznaniu wielkich zasług oddanych przez niego w badaniu i wyodrębnieniu pierwiastka fluoru oraz za przyjęcie w służbie nauki pieca elektrycznego zwanego jego imieniem”.

11. ZWIĄZKI ORGANICZNE

11.1. HIPOTEZA VIS VITALIS

W wyniku coraz bardziej powiększającej się różnicy między chemią nieorganiczną a organiczną już pod koniec XVIII wieku nastąpił podział związków chemicznych na nieorganiczne, pochodzenia mineralnego, i organiczne, wyodrębnione z organizmów roślinnych i zwierzęcych. Wkrótce okazało się, że głównym pierwiastkiem występującym w związkach organicznych, wyodrębnionych z organizmów żywych, jest węgiel. Nazwę chemia organiczna jako pierwszy zastosował szwedzki chemik Berzelius w 1808 roku, a w 1848 roku niemiecki chemik, profesor uniwersytetu w Heidelbergu Leopold Gmelin (1788–1853), autor znanego, wielotomowego podręcznika *Handbuch der theoretischen Chemie* (Podręcznik chemii teoretycznej), po raz pierwszy zdefiniował chemię organiczną jako chemię związków węgla. Gmelin zasłynął również innymi osiągnięciami, m.in. w 1822 roku odkrył jasnoczerwoną sól, żelazocyjanian potasowy $K_3[Fe(CN)_6]$, którą stosowano w produkcji barwników.

Pierwszym, który w 1889 roku określił chemię organiczną jako chemię węglowodorów i ich pochodnych, był niemiecki chemik, profesor chemii organicznej na uniwersytecie w Manchesterze Carl Schorlemmer (1834–1892), autor kilku książek z chemii organicznej, w tym *A Treatise on Chemistry* (Traktat o chemii) i *The Rise and Development of Organic Chemistry* (Powstanie i rozwój chemii organicznej).

Pojęcie chemii organicznej pozostało i jest używane na określenie chemii związków węgla, między innymi z powodu ich bardzo dużej liczby. Organiczne związki węgla stanowią bowiem ponad 90% wszystkich znanych związków chemicznych. Oprócz węgla zawierają wodór, bardzo często tlen i azot, a niekiedy siarkę i fosfor czy atomy chlorowca, czasami również i inne pierwiastki. Duża różnorodność związków węgla wynika ze zdolności do łączenia się atomów węgla oraz tworzenia długich łańcuchów prostych i rozgałęzionych.

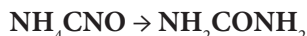
Jednak nie wszystkie związki węgla zalicza się do chemii organicznej. Odrębną grupę stanowią nieorganiczne połączenia węgla, pochodzenia mineralnego, których opisem i badaniem zajmuje się chemia nieorganiczna. Są to tlenki węgla, kwas węglowy i jego sole, węgliki czy disiarczki węgla.

Na początku XIX wieku takie związki jak węglan potasu, amoniak, mocznik czy fosforan wapnia, czyli zgodnie z wiedzą współczesną związki nieorganiczne, zaliczano

do związków organicznych. Ten pierwszy dlatego, że wydobywano go z popiołu roślin, a następne były produktami zwierzęcymi. Błędne przypisanie związków do odpowiedniej grupy miało również miejsce w przypadku związków organicznych. Przykładowo bursztyn, uważany za minerał, zaliczany był do substancji nieorganicznych.

Ze względu na to, że związków organicznych nie potrafiono syntezować, uważano, że do ich powstania konieczna jest bliżej nieokreślona siła życiowa *vis vitalis*, którą dysponowały wyłącznie organizmy żywe. Dlatego związki te mogły być wytwarzane wyłącznie w organizmach żywych, a nie można ich było otrzymać syntetycznie w laboratorium.

Hipoteza *vis vitalis* została obalona dopiero w 1828 roku przez Friedricha Wöhlera (1800–1882), niemieckiego chemika, profesora uniwersytetu w Getyndze. W tymże roku udało mu się, po raz pierwszy na świecie, dokonać przemiany związku nieorganicznego – cyjanianu amonowego w diamid kwasu węglowego, czyli mocznik, w wyniku ogrzania jego wodnego roztworu. Mocznik uzyskiwany dotychczas wyłącznie z moczu uważany był za związek organiczny:



Wöhler sam był zaskoczony swoim odkryciem i tak napisał do swojego nauczyciela, szwedzkiego chemika Berzeliusa: „Jestem w stanie otrzymać mocznik i nie potrzebuję do tego ani nerki, ani zwierzęcia...”. Jednak początkowo to odkrycie nie wzbudziło większego zainteresowania ówczesnych chemików. Dopiero z czasem synteza mocznika stała się zaczątkiem współczesnej syntezy organicznej. W rzeczywistości ta reakcja nie była pierwszym przypadkiem otrzymania związku organicznego z nieorganicznych substratów, ponieważ już cztery lata wcześniej, w 1824 roku, Wöhler otrzymał z dicyjanu w wyniku hydrolizy kwas szczawiowy, substancję organiczną pochodzenia roślinnego, występującą między innymi w szczawiu. Odkrył również węglík wapnia i opracował w 1862 roku metodę otrzymywania z niego acetyleny w reakcji z wodą. Ta synteza stanowiła kolejne potwierdzenie, iż substancje organiczne nie muszą być wytwarzane wyłącznie przez organizmy żywe.

Teżę Wöhlera, że związki organiczne mogą powstawać również z substratów nieorganicznych, bez udziału organizmów żywych, jako pierwszy potwierdził sławny niemiecki chemik Adolph Wilhelm Kolbe (1818–1884), profesor uniwersytetu w Marburgu i w Lipsku. Kolbe zajmował się syntezą związków organicznych, w 1845 roku otrzymał z pierwiastków typowo organiczny związek, jakim jest kwas octowy. W pierwszym etapie z pyłu węglowego i siarki otrzymał disiarczek węgla, który przekształcił w tetrachloroetylen pod działaniem chloru. Następnie, działając na tetrachloroetylen wodą chlorową, uzyskał kwas trichlorooctowy, a ten w ostatnim etapie zredukował amalgamatem potasu do kwasu octowego.

Kolbe znany jest głównie z tego, że opracował syntezę kwasu salicylowego z fenolu, uzyskanego ze smoły węglowej, nazwaną później jego imieniem, która znalazła zastosowanie w przemyśle. Synteza Kolbego, zwana również reakcją Kolbego–Schmitta,

została opisana po raz pierwszy przez Kolbego w 1860 roku, a następnie przez niemieckiego chemika Rudolfa Schmitta (1830–1898) w 1885 roku. W pierwszym etapie pod działaniem ditlenku węgla na fenolan sodu, w temperaturze 125°C i pod ciśnieniem kilku atmosfer, tworzył się salicylan sodu, z którego w drugim etapie po zakwaszeniu np. kwasem siarkowym powstawał wolny kwas salicylowy.

Kolbe opracował także metodę otrzymywania węglowodorów nasyconych w wyniku elektrolizy wodnych roztworów kwasów tłuszczowych. Polega ona na elektrolitycznym, anodowym utlenianiu anionów kwasów karboksylowych z wydzieleniem CO₂ i utworzeniem odpowiedniego węglowodoru. Ponadto opracował metodę przeprowadzania alkoholi w kwasy organiczne.

11.2. OZNACZANIE WZORÓW SUMARYCZNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Duży wkład w rozwój chemii organicznej miał Justus von Liebig (1803–1873), słynny niemiecki chemik, profesor uniwersytetów w Giessen i Monachium. W 1830 roku Liebig opracował metodę analizy elementarnej węgla i wodoru w związkach organicznych. W wyniku utleniającego rozkładu związku zawarte w nim węgiel i wodór całkowicie przechodziły w ditlenek węgla i wodę, a następnie były absorbowane. Zawartość procentową węgla i wodoru określił na podstawie przyrostu ciężaru absorbentów oraz ciężaru próbki wyjściowej. Po ostatecznym opracowaniu metody powiedział: „Teraz każda mała może zostać chemikiem”.

W 1834 roku Liebig wprowadził nowy, obowiązujący do dzisiaj, sposób zapisu sumarycznych wzorów chemicznych, zaproponował określenie liczby atomów danego pierwiastka w cząsteczce przez zastosowanie dolnych indeksów liczbowych. Ponadto określił kwas jako związek zawierający wodór, który można zastąpić metalem, otrzymując odpowiednią sól.

Liebig zajmował się również syntezą nowych związków organicznych. W 1831 roku otrzymał chloroform. Kilka lat później szkocki lekarz, profesor medycyny i położnictwa na uniwersytecie w Edynburgu, James Young Simpson (1811–1870), użył go po raz pierwszy do narkozy. Od tego czasu chloroform stosowano do narkozy przez kolejnych sto lat. W wyniku badań dotyczących oddziaływania związków chemicznych na organizmy żywe okazało się jednak, że chloroform wykazuje również dużą toksyczność i z tego powodu w drugiej połowie XX wieku zaprzestano jego stosowania.

W 1832 roku Liebig otrzymał aldehyd trichlorooctowy (chloral) w wyniku przepuszczania czystego chloru przez alkohol etylowy i następnie przyłączenie do otrzymanego związku wody. Uzyskany przez Liebiga wodzian chloralu jest jednym z najstarszych leków o działaniu uspokajająco-nasennym. Do leczenia został wprowadzony w 1869 roku przez niemieckiego farmakologa, Mathiasa E.O. Liebreicha (1839–1908), który odkrył jego skuteczność w indukcji snu.

W roku 1835 Liebig zsyntezował kolejny związek organiczny, którym był aldehyd octowy.

Liebig uznawany jest za twórcę chemii rolniczej i ojca nawozów sztucznych. Podstawy biochemii i agrochemii przedstawił w 1840 roku w dziele *Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie* (Chemia organiczna w zastosowaniu w rolnictwie i fizjologii). Już w 1846 roku książka ta ukazała się w tłumaczeniu polskim pod tytułem *Chemia z zastosowaniem do rolnictwa i fizjologii*. Opisał w nim teorię mineralnego odżywiania się roślin, twierdząc, że rośliny czerpią z powietrza węgiel w postaci ditlenku węgla, a z gleby pobierają z obecnych w niej soli mineralnych inne pierwiastki, głównie azot, fosfor i potas. Był autorem „prawa minimum”, które mówi, że wielkość plonu zależy nie od całkowitej ilości składników odżywczych, tylko od najmniej dostępnego mineralnego składnika odżywczego w glebie. Zwrócił również uwagę na zjawisko wyjałowienia ziemi i konieczność stwarzania roślinom lepszych warunków wegetacji przez nawożenie. Sam kupił kawałek jałowego gruntu, na którym od kilku lat nic nie chciało rosnąć. Po zastosowaniu nawozu wysiał zboże, a poletko pokryło się bujną roślinnością.

Liebig w 1832 roku założył pismo naukowe *Annalen der Pharmacie* (Kroniki farmacji), które przez wiele lat redagował. Zostało ono przemianowane w 1840 roku w *Annalen der Chemie und Pharmacie* (Roczniki chemii i farmacji), w 1873 roku na jego cześć w *Justus Liebigs Annalen der Chemie und Pharmacie* (Roczniki chemii i farmacji Justusa Liebiga), a po kolejnych dwóch latach w *Liebigs Annalen der Chemie* (Roczniki Chemii Liebiga), wychodzące jeszcze w XX wieku pod tytułem *Liebigs Annalen* (Kroniki Liebiga).

Jako ciekawostkę można tu przytoczyć fakt, że Liebig nie najlepiej uczył się w szkole średniej, a na pytanie nauczyciela wytykające mu lenistwo: „Co z ciebie będzie, Liebig?”, odpowiedział: „Będę chemikiem”.

Duże zasługi dla rozwoju chemii miał także francuski chemik Jean Baptiste André Dumas (1800–1884), profesor Sorbony, który zajmował się głównie analizą i syntezą organiczną, jak również określeniem mas atomowych pierwiastków. W 1833 roku wynalazł metodę, która pozwalała oznaczać zawartość azotu w związkach organicznych, polegającą na ogrzewaniu analizowanej substancji zmieszanej z ditlenkiem miedzi, w atmosferze ditlenku węgla. Powstałe gazy po redukcji na siatce miedzianej do azotu cząsteczkowego mierzono objętościowo. Metoda ta, w połączeniu z odkrytą w 1830 roku metodą Liebiga określania procentowej zawartości atomów węgla, wodoru i tlenu, pozwalała chemikom oznaczyć skład związków organicznych.

Ponadto Dumas opracował metodę wyznaczania masy cząsteczkowej gazów poprzez pomiar ich gęstości oraz masy cząsteczkowej lotnych cieczy na podstawie gęstości ich par. Wyznaczył ciężary atomowe jodu, rtęci, siarki, fosforu i wielu innych pierwiastków. Wspólnie ze swoim współpracownikiem z École Polytechnique, belgijskim chemikiem Jeanem Servais Stasem (1813–1891), określił masę atomową węgla jako 12. Wspólnie z Liebigiem wykazał, że w cząsteczkach organicznych w trakcie

reakcji chemicznych, w tym samym czasie, część cząsteczki ulega zmianie, a część pozostaje niezmieniona. Tym samym zwrócił uwagę ówczesnych chemików na występowanie grup funkcyjnych w związkach organicznych.

Dumas współpracował również z francuskim chemikiem analitykiem Eugène'em Peligotem (1811–1890). Wspólnie otrzymali w 1837 roku metanol jako produkt uboczny destylacji drewna i dokonali jego identyfikacji oraz określili masę cząsteczkową, a następnie przeprowadzili jego utlenianie do kwasu mrówkowego. Otrzymali również gazowy eter dimetylowy oraz wiele estrów. W 1838 roku przekształcili kamforę w *p*-izopropylotoluen pod działaniem pięciotlenku fosforu. Oprócz metanolu Dumas wyodrębnił jeszcze alkohol amyłowy i cetylowy. W 1839 roku otrzymał kwas trichlorooctowy w reakcji chlorowania kwasu octowego, a ponadto chlorał i kwas pikrynowy. W wyniku działania pentatlenku fosforu na amidy lub sole amoniowe kwasów karboksylowych syntezował nitryle. Dumas odkrył reakcje substytucji wodoru w związkach organicznych. Zajmował się również chemią fizjologiczną, m.in. wykazał, że nerki usuwają mocznik z krwi.

Metodę ilościowego oznaczania niektórych postaci azotu w związkach organicznych i w nawozach opracował w 1883 roku duński chemik Johan Gustav Kjeldahl (1849–1900), kierownik działu chemii w laboratorium. Zasadniczo zajmował się badaniami procesów fermentacji. Metoda polegała na rozkładzie próbki za pomocą gorącego, stężonego kwasu siarkowego, a następnie destylacji z parą wodną i miareczkowaniu powstałego amoniaku. Metoda Kjeldahla była przez wiele lat oficjalnym światowym standardem oznaczania azotu w żywności. Ponadto wynalazł specjalną kolbę do mineralizacji o gruszkowatym kształcie i długiej szyi, zwaną kolbą Kjeldahla.

11.3. ODKRYCIE CZYNNOŚCI OPTYCZNEJ ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH

Na początku XIX wieku francuski fizyk Dominique Francis Jean Arago (1786–1853), profesor École Polytechnique, prowadził badania polaryzacji światła w różnych związkach chemicznych i określił jej podstawowe prawa. W 1811 roku zaobserwował po raz pierwszy skręcenie płaszczyzny polaryzacji światła przez kryształ kwarcu, tym samym odkrył zdolność substancji do skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego, czyli czynność optyczną.

Dwa lata później francuski fizyk, matematyk, geodeta i astronom Jean-Baptiste Biot (1774–1862) wykrył, że jedne kryształy kwarcu skręcają płaszczyznę światła spolaryzowanego w prawo, zgodnie z ruchem wskazówek zegara, inne w lewo. W 1815 roku Biot wykazał, że pewne związki organiczne mogą występować w dwóch odmiennych, ale chemicznie identycznych formach, które skręcają światło spolaryzowane w przeciwnych kierunkach. Wyjaśnił, że zjawisko to spowodowane jest różnym kształtem cząsteczek tych związków. W analogiczny sposób zachowywały się również terpentyna i kamfora.

Z kolei René Just Haüy, profesor mineralogii w Muzeum Historii Naturalnej w Paryżu, a następnie profesor Sorbony, który sformułował teorię struktury kryształu zauważył, że istnieją pary kryształów, które nie dają się nałożyć na siebie i są wzajemnymi odbiciami lustrzanymi.

Dopiero w 1860 roku sławny francuski chemik i mikrobiolog Louis Pasteur (1822–1895), profesor fizyki na uniwersytecie w Dijon oraz chemii w Strasburgu, Lille oraz École Normale i Sorbony w Paryżu, stwierdził, że czynność optyczna cząsteczek jest spowodowana przez asymetryczne rozmieszczenie atomów lub grup, z których są one zbudowane. Początkowo Pasteur prowadził badania z zakresu krystalografii i wyjaśnił czynność optyczną kwasu winowego. Pod lupą, za pomocą pęsety, rozdzielił kryształy winianu amonowo-sodowego, udowadniając, że kwas gronowy jest racematem, czyli równomolową mieszaniną dwóch odmian optycznie czynnych kwasu winowego [kwas (\pm) winowy]. Odkrył w ten sposób, w 1848 roku, istnienie enancjomerów. Pasteur stwierdził, że kwas winowy może występować w postaci trzech izomerów optycznych. Jeden z nich skręca płaszczyznę polaryzacji światła w lewo, drugi w prawo, a trzeci, kwas *mezo*-winowy, jest optycznie nieczynny. Formy optycznie czynne są enancjomerami względem siebie i diastereoizomerami w stosunku do formy *mezo*. Z późniejszych badań wiadomo, że podczas ogrzewania w temperaturze około 165°C obie odmiany prawo- i lewoskrętna przechodzą w odmianę *mezo*, a w temperaturze około 175°C dochodzi do utworzenia racematu. Pasteur opracował również metodę rozdzielania racematów opartą na użyciu optycznie czynnych reagentów. W 1858 roku ustalił, że pleśń *Penicillium glaucum* niszczy prawoskrętny izomer winianu amonu, zostawiając niezmienny lewoskrętny enancjomer. Swoimi badaniami zainicjował nowy dział chemii – stereochemię. Jednak termin stereochemia został po raz pierwszy wprowadzony dopiero w 1888 roku przez niemieckiego chemika Victora Meyera (1878–1897).

W latach 1857–1868 Pasteur zajmował się badaniem procesów fermentacji mlekowej, potem masłowej, a następnie alkoholowej oraz octowej. Wykazał, że fermentację, którą uważano dotychczas za proces wyłącznie chemiczny, wywołują różne drobnoustroje, w zależności od typu fermentacji. Opracował metodę konserwowania oraz chronienia wina i innych produktów spożywczych przed zepsuciem poprzez obróbkę termiczną, nazwaną od jego nazwiska pasteryzacją. Najprościej ujmując, polegała ona na podgrzaniu produktu do określonej temperatury, zazwyczaj do 70–100°C, i następnym szybkim ochłodzeniu.

Pasteur prowadził również badania drobnoustrojów występujących w powietrzu, na podstawie których w 1862 roku ostatecznie obalił teorię samoródtwa. Odkrył zjawisko anaerobiozy polegające na tym, że pewne mikroorganizmy mogą żyć bez dostępu powietrza lub wolnego tlenu. W kolejnych badaniach nad chorobami zakaźnymi u zwierząt Pasteur udowodnił, że są wywołane swoistymi dla każdej choroby zarazkami. Stwierdził jednocześnie, że chorobom zakaźnym można skutecznie zapobiegać przez szczepienia ochronne osłabionymi zarazkami, które uodparniają

organizm przed zachorowaniem. Prace z zakresu bakteriologii doprowadziły go do opracowania w 1880 roku szczepionki przeciw cholercie drobiu, w 1881 roku przeciw wąglikowi, a w dwa lata później przeciw różycy świń. W latach 1881–1885 prowadził uwieńczone również sukcesem badania nad wścieklizną. Uzyskana szczepionka przeciw wścieklicznie została 6 czerwca 1885 roku po raz pierwszy podana 9-letniemu chłopcu pogryzionemu przez chorego psa. Dzięki temu uratowano dziecku życie.

Doceniając zasługi Pasteura, w 1888 roku założono w Paryżu instytut nazwany jego imieniem, w którym uczony został pierwszym dyrektorem i był nim aż do śmierci. Pasteur jest autorem wielu znanych powiedzeń, w tym: „Choć nauka nie ma ojczyzny, uczony ją posiada”.

Badania nad wyjaśnieniem czynności optycznej prowadzili również niezależnie od siebie francuski chemik organik Joseph Achille Le Bel (1847–1930) oraz holenderski fizykochemik Jacobus Hendricus van't Hoff (1852–1911), profesor uniwersytetów w Amsterdamie i Berlinie.

Le Bel jako pierwszy przedstawił teorię wyjaśniającą zjawisko aktywności optycznej związków organicznych obecnością asymetrycznego atomu węgla w cząsteczce. Teoria pozwalała przewidzieć, czy związki będą występować w postaci różnych stereoizomerów oraz czy będą wykazywać aktywność optyczną.

Podobną teorię przedstawił van't Hoff, którego zainteresowania naukowe obejmowały nie tylko chemię fizyczną. W 1874 roku, w swoim najważniejszym dziele *Voorstel tot Uitbreiding der Tegenwoordige in de Scheikunde gebruikte Structuurformules in de Ruimte* (Propozycja rozwinięcia trójwymiarowych wzorów chemicznych), przedstawił podstawy stereochemii związków węgla. W publikacji, liczącej zaledwie 12 stron tekstu i jedną z wykresami, opisał koncepcję asymetrycznego atomu węgla, która tłumaczyła możliwość istnienia kilku izomerów, niedającą wytłumaczyć się w oparciu o zwykłe wzory strukturalne. W ten sposób wyjaśnił czynność optyczną związków organicznych, wiążąc ją z chiralnością atomu węgla w cząsteczce. W następnym roku teorię opublikował po francusku w książce *La chimie dans l'Espace* (Chemia w kosmosie), a w 1877 roku po niemiecku.

Zaproponowana przez van't Hoffa teoria nie zyskała od razu aprobaty znaczących ówczesnych chemików. Do jej zajadłych przeciwników należał wpływowy niemiecki chemik Hermann Kolbe, przeciwnik teorii strukturalnej Kekulégo, jak również wybitny francuski chemik, Marcellin Pierre Berthelot.

11.4. BADANIA NAD SYNTEZĄ I BUDOWĄ ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Od połowy XIX wieku nastąpił znaczny postęp w rozwoju chemii organicznej między innymi dzięki pracom Friedricha Augusta Kekulégo (1829–1896), Archibalda Scotta Coupera (1831–1892) i Aleksandra Michajłowicza Butlerowa (1828–1886), dotyczącym budowy cząstek organicznych. Widocznym objawem tego postępu jest choćby

fakt, że w 1884 roku znanych było tylko około dwudziestu związków organicznych, a pod koniec wieku liczba ich wzrosła do siedemdziesięciu czterech tysięcy. Stało się to możliwe między innymi dzięki odkryciu zjawiska izomerii.

Cząsteczki związków chemicznych, które są zbudowane z takich samych atomów, występujących w tych samych ilościach i połączonych w ten sam sposób, są identyczne. Przypadek cząsteczek o tych samych wzorach sumarycznych, a innych wzorach strukturalnych nazwano izomerią. Wyraz izomeria pochodzi z języka greckiego od połączenia słów greckich *isos* – równy i *meros* – część, *isomeres* oznacza równo podzielony. W chemii organicznej występują różnego rodzaju izomerie, między innymi izomeria strukturalna i przestrzenna.

Przestrzenne rozmieszczenie atomów w cząsteczce badał niemiecki chemik Johannes Adolph Wilslicenus (1835–1902). Badając kwas mlekowy, stwierdził, że dwa związki mogą mieć ten sam wzór, ale różne właściwości. Termin izomerii, który nazwał izomerią geometryczną, wyjaśnił różnym rozmieszczeniem w przestrzeni atomów w cząsteczce.

11.4.1. TRWAŁOŚĆ ZWIĄZKÓW ALICYKLICZNYCH

W roku 1885 Wilhelm Adolf von Baeyer, biorąc pod uwagę tetraedryczny układ wiązań atomu węgla, w którym kąty między wiązaniami wynoszą $109,5^\circ$, sformułował teorię naprężeń w pierścieniach węglowych. Zgodnie z przedstawioną teorią w cyklopropanie i w cyklobutanie kąty między wiązaniami C-C-C muszą odchyłać się od swojej normalnej wartości, co powoduje występowanie w nich naprężeń. Odchylenie wiązań jest największe dla pierścienia trójczołowego i zmniejsza się wraz ze wzrostem pierścienia, aby osiągnąć minimum w pierścieniu pięcioczołowym. W przypadku pierścienia sześcioczołowego, odchylenie, ponownie wzrasta. Okazało się, że teoria Baeyra sprawdziła się tylko dla małych pierścieni, co potwierdziły dane termochemiczne z pomiarów ciepła spalania. Jednak w przypadku pierścienia sześcioczołowego, podobnie jak w większych pierścieniach, nie stwierdzono jakichkolwiek naprężeń.

Wyjaśnienia, dlaczego wbrew przewidywaniom Baeyera pierścienie sześcioczołowe odznaczają się tak wielką trwałością, dokonał w 1890 roku niemiecki chemik Hermann Sachse (1862–1893), ogłaszając teorię pierścieni niepłaskich, bez naprężeń. Wykazał, że związki o dużych pierścieniach nie są płaskie, lecz pofałdowane, co zmniejsza możliwość powstawania napięć. Stwierdził, że w związku z tym cykloheksan może istnieć w postaci co najmniej dwóch izomerów: krzeselkowego i łódkowego. Prace Sachse'a rozwinął w 1916 roku niemiecki chemik Ernst Mohr (1873–1926) w teorię pierścieni beznapięciowych, zwaną teorią Sachse'a i Mohra. Przewidział również istnienie dwóch izomerów konformacyjnych dekaliny: *cis* i *trans*. Teorię o istnieniu tych izomerów doświadczalnie potwierdził Walter Hückel (1895–1973), niemiecki chemik, profesor Uniwersytetu Wrocławskiego, dokonując w 1925 roku syntezy *cis* i *trans* dekaliny.

11.4.2. ODKRYCIE STRUKTURY CZĄSTECZKI BENZENU

Odkryty przez Faradaya benzen został po raz pierwszy otrzymany na drodze syntezy chemicznej w 1834 roku przez niemieckiego chemika Eilhardta Mitscherlicha (1794–1863), w wyniku suchej destylacji kwasu benzoowego z wodorotlenkiem wapnia. Ze względu na to, że użył kwasu uzyskanego z żywicy benzoowej (*gum benzoïn*), nazwał go *benzin*, a dalej od tego wywodzi się angielska nazwa *benzene*. Z kolei w 1845 roku brytyjski chemik Charles Mansfield (1819–1855) wyizolował benzen ze smoły węglowej, która już w cztery lata później stała się źródłem otrzymywania benzenu na skalę przemysłową, według opracowanej przez niego metody. Niemiecką nazwę *benzol* wprowadził w 1843 roku Justus von Liebig. Obecnie nazwą benzol określa się mieszaninę BTK (benzen, toluen, ksylen).

Wyjaśnienie budowy benzenu przysporzyło chemikom wiele trudności. Wiadomo było, że ma wzór sumaryczny C_6H_6 , atom węgla jest czterowartościowy, a doświadczenia mające potwierdzić jego nienasycony charakter dawały zaskakujące wyniki. Związek ten zachowywał się zupełnie odmiennie, niż spodziewali się badający go uczeni. Benzen nie ulegał z chlorem lub bromem reakcji addycji, charakterystycznej dla układów z wiązaniem nienasyconym, a na domiar złego zachodziły reakcje substytucji.

Rozpoczęły się poszukiwania przyczyn takiego zachowania się benzenu w budowie samego związku. Szkocki chemik i fizyk James Dewar (1842–1923) w 1867 roku zaproponował jeden ze wzorów chemicznych benzenu (jedna z 7 możliwych struktur dla benzenu), zwany benzenem Dewara. Wyjaśnieniem wzoru strukturalnego benzenu zajmował się również niemiecki chemik organik Albert Ladenburg (1842–1911), który zaproponował model cząsteczki benzenu w kształcie pryzmatu. Rozwiązanie Ladenburga okazało się jednak błędne, a zaproponowany wzór odpowiada zupełnie innemu związkowi. Związek o strukturze benzenu Ladenburga został zsyntezowany dopiero w 1973 roku przez amerykańskiego chemika organika, emerytowanego profesora Columbia University, Thomasa J. Katza jako prizman – tetracyklo(2.2.0.0.0)heksan.

Dewar badał zjawiska zachodzące w niskich temperaturach, a jego prace przyczyniły się do wprowadzenia do laboratorium naczynia próżniowego o podwójnych ścianach, które nazwano na jego cześć. Zasadę działania naczynia Dewara zastosowano w termosach. Dewar był pierwszym, który skroplił i zestalił wodór (1898 i 1899). Odkryta przez niego w 1905 roku możliwość wytwarzania próżni przy udziale schłodzonego węgla drzewnego znalazła zastosowanie w fizyce atomowej.

Dopiero w 1865 roku niemiecki chemik, profesor uniwersytetów w Gandawie, Heidelbergu i Bonn, Friedrich August Kekulé (1829–1896) podał możliwy do zaakceptowania wzór benzenu. W najważniejszej pracy *Sur la constitution des substances aromatiques*, w *Bulletin de la Societe Chimique de Paris* (O składzie substancji aromatycznych), opublikowanej w języku francuskim w 1865 roku, a w rok później w języku niemieckim *Untersuchungen ueber aromatische Verbindungen* w *Liebigs Annalen* (Badania związków aromatycznych w Kronikach Liebiga), Kekulé zaproponował

pierścieniową budowę benzenu i podał jego wzór strukturalny. Stwierdził, że pierścień benzenowy zawiera sześć atomów węgla, połączonych na przemian pojedynczymi i podwójnymi wiązaniami. Ponoć przy opracowywaniu tej struktury pomógł mu sen, w którym widział wirujące atomy, wijące się i skręcające w węzowym ruchu. Nagle jeden z węży zwinął się w pierścień, łapiąc swój ogon w pysk, i zaczął się kręcić. Po obudzeniu doszedł do wniosku, że sześć atomów węgla w cząsteczce benzenu nie łączy się w jednej linii, ale właśnie w formie zamkniętego pierścienia. Niektórzy ze znanych ówczesnych chemików, a zwłaszcza Hermann Kolbe, początkowo krytykowali zaproponowane wzory strukturalne jako niemające poparcia w badaniach.

Ponadto Kekulé w 1857 roku uznał, że wartościowość jest wielkością stałą, charakterystyczną dla danego pierwiastka. Przyjął, że wodór, chlor, brom, potas są pierwiastkami jednowartościowymi, tlen i siarka są dwuwartościowe, a azot, fosfor i arsen są trójwartościowe. W następnym roku stwierdził, że atomy węgla są czterowartościowe i w związkach organicznych mogą tworzyć łańcuchy, co ogłosił w artykule *Ueber die Constitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs* (O budowie i metamorfozach związków chemicznych oraz o chemicznej naturze węgla), który ukazał się w *Annalen der Chemie und Pharmacie* (Roczniki chemii i farmacji) w maju 1858 roku. Kekulé, uważany za współtwórcę teorii budowy związków organicznych, zapoczątkował nowy dział chemii organicznej, chemię związków aromatycznych. To on w 1866 roku po raz pierwszy nazwał związkami aromatycznymi połączenia zawierające pierścień benzenowy.

Kekulé był współautorem podręcznika chemii organicznej *Lehrbuch der Organischen Chemie* (Podręcznik chemii organicznej), który zaczęto wydawać w 1859 roku i rozszerzano jego treść w kolejnych latach. W uznaniu zasług Kekulé został nobilitowany przez cesarza Wilhelma rok przed śmiercią i odtąd do jego nazwiska zostało dodane von Stradonitz.

11.4.3. ODKRYCIA STRUKTUR KOLEJNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Wybitny chemik organik Auguste Laurent (1808–1853), profesor uniwersytetu w Bordeaux, w 1832 roku wyodrębnił ze smoły węglowej naftalen, antracen i inne węglowodory aromatyczne. W cztery lata później otrzymał w wyniku katalitycznego utleniania naftalenu kwas ftalowy oraz bezwodnik ftalowy, ważne substraty organicznego przemysłu chemicznego. W latach 1832–1840 Laurent otrzymał szereg chloro-, nitro- i sulfonowych pochodnych naftalenu. Natomiast w 1841 roku uzyskał izatynę przez utlenianie indygo, a w następnym roku przeprowadził pierwszą syntezę kwasu pikrynowego bezpośrednio z fenolu. W tym samym roku wydzielili ze smoły węglowej całkowicie czysty fenol w postaci białych kryształów i oznaczył jego temperaturę topnienia i wrzenia. Ponadto Laurent był autorem *Méthode de chimie* (Metoda chemii) wydanej w 1854 roku. Sam fakt odkrycia fenolu należy jednak upatrywać w prowadzonych 20 lat wcześniej pracach Rungego.

Laurent był zwolennikiem teorii substytucji zaproponowanej przez Dumasa. Potwierdził ją eksperymentalnie i rozwinął razem z francuskim chemikiem Charles'em Frédériciem Gerhardtem (1816–1856). Laurent wykazał możliwość podstawienia atomów wodoru w cząsteczkach związków organicznych, np. atomami chloru. Ponadto stwierdził, że cząsteczki wodoru, azotu i chloru są dwuatomowe.

Jak już wspomniano, fenol został odkryty i wyizolowany w 1834 roku ze smoły węglowej przez niemieckiego chemika i aptekarza Friedlieba Ferdinanda Rungego (1795–1867), profesora uniwersytetu w Breslau (Wrocław). Runge nazwał fenol *Karbolsäure* (kwasem karbolowym) lub *Kohlenölsäure* (kwasem oleju węglowego). W ten sam sposób odkrył anilinę i nazwał ją *Kyanol*, a także chinolinę i pirol. Do bardzo ważnych prac Rungego należą również badania działania atropiny na oko. Na drodze syntetycznej fenol został otrzymany po raz pierwszy w 1843 roku przez francuskiego chemika Charles'a Frédéric'a Gerhardta (1816–1856) w wyniku ogrzewania kwasu salicylowego z wapnem palonym (tlenkiem wapnia). Otrzymany związek nazwał *phénol*, a nazwa ta przyjęła się na stałe w nazewnictwie chemicznym. Ćwierć wieku później, w 1867 roku, szkocki chirurg Joseph Lister, pracujący w Królewskim Szpitalu w Edynburgu, odkrył właściwości odkażające fenolu i zapoczątkował dezynfekcję nim narzędzi chirurgicznych i rąk. W wyniku jego działań gwałtownie spadła liczba powikłań pooperacyjnych wywołanych infekcjami z 45 do 15%. W latach późniejszych, ponieważ fenol jest toksyczny, a jego stężone roztwory powodowały silne oparzenia, zastąpiono go innymi odkrywaniem antyseptykami.

W czasie II wojny światowej w niemieckich obozach koncentracyjnych, takich jak Auschwitz, Buchenwald i Dachau, więźniów zabijano przez wstrzyknięcie fenolu bezpośrednio do komory serca. Tak też zostali zabici między innymi św. Maksymilian Maria Kolbe, bł. Michał Kozal i bł. Alojzy Andricki. Obecnie fenol jest podstawowym składnikiem używanym podczas produkcji żywic, detergentów, barwników oraz środków ochrony roślin – fungicydów. Jest również ważnym surowcem dla przemysłu farmaceutycznego, do syntezy leków (np. kwasu acetylosalicylowego), stosowany jest także jako konserwant (np. produkcja insuliny) czy jako składnik leków zewnętrznych na skórę.

Niezależnie od Kekulégo podobną teorię dotyczącą struktury i wiązań w chemii organicznej zaproponował szkocki chemik Archibald Scott Couper (1831–1892), pracujący w prywatnym laboratorium Charles'a Wurtza na Wydziale Lekarskim w Paryżu. Couper wprowadził pojęcie czterowartościowych atomów węgla, tworzących długie łańcuchy ze sobą. Swoją teorię opublikował w pracy *Sur une nouvelle théorie chimique* (O nowej teorii chemicznej) najpierw w wersji skróconej, w czerwcu 1858 roku, a w wersji szczegółowej w sierpniu tegoż roku, jednocześnie we Francji i Anglii. Okazało się jednak, że publikacja Kekulégo ukazała się drukiem jako pierwsza, bo już w maju tego samego roku i to jemu przypadło pierwszeństwo autorstwa teorii strukturalnej budowy związków organicznych. Couper był bardzo rozczarowany, stan jego zdrowia zaczął się pogarszać, a w maju 1859 roku przeżył załamanie nerwowe.

Znaczne zasługi dla syntezy organicznej miał urodzony w Alzacji francuski chemik Charles Adolphe Wurtz (1817–1884), profesor École de Médecine i Faculté des Sciences w Paryżu. Wurtz zajmował się głównie badaniami alkoholi, glikoli, fenoli i amin. W 1849 roku przeprowadził syntezę pierwszej organicznej pochodnej amoniaku – etyloaminy. Zsyntezował także cholinę, czwartorzędowy związek amoniowy występujący w przyrodzie w fosfolipidach. Cholina bierze udział w różnych procesach metabolicznych, jest prekursorem acetylocholiny, ważnego przekaźnika impulsów nerwowych w synapsach. Obecnie uważa się, że cholina wykazuje działanie zbliżone do witamin. W 1855 roku opracował syntezę węglowodorów alifatycznych, polegającą na tworzeniu wiązania węgiel–węgiel, w wyniku reakcji halogenków alkilowych z sodem, zwaną jego imieniem. Metoda Wurtza pozwala otrzymać węglowodory o liczbie atomów węgla dwukrotnie wyższej niż wyjściowy rodnik alkilowy. Badając kwasy fosforowe, odkrył tlenochlorek fosforu, który znalazł zastosowanie w syntezie organicznej. Nazwisko Wurtza jest upamiętnione wśród 72 nazwisk sławnych Francuzów na gzymsie wieży Eiffla.

W wyjaśnianiu budowy związków organicznych duże zasługi miał również wybitny rosyjski chemik Aleksander Butlerow (1828–1886), profesor uniwersytetu w Kazaniu i w Petersburgu, odbył staż naukowy u Bunsena, Kekulégo i Wurtza. W ogłoszonej w 1861 roku teorii strukturalnej budowy związków organicznych stwierdził, że właściwości związków organicznych zależą od struktury ich cząsteczek oraz od liczby i właściwości składników. Butlerow jako pierwszy odkrył, że nienasycone związki organiczne zawierają w swojej strukturze wiązania wielokrotne i wykazał istnienie izomerii. Wyjaśnił, że izomery są związkami posiadającymi taki sam podstawowy skład, ale różnią się strukturą chemiczną. W roku 1864 wykazał, że istnieją dwa izomery butanu i trzy izomery pentanu. Zsyntezował wiele związków organicznych, a wśród nich azobenzen, azoksybenzen, benzydynę, jodek metylenu, paraldehyd, paraformaldehyd oraz urotropinę. Butlerow odkrył reakcję tworzenia cukrów z cząsteczek formaldehydu, zwaną od nazw formaldehydy i aldozy reakcją formozową. Ponadto badał olejki eteryczne. Zajmował się również badaniem reakcji polimeryzacji, w których zastosował fluorek boru jako katalizator, oraz hydratacją olefin. W 1873 roku, razem z współpracownikami, dokonał polimeryzacji izobutyleny w obecności fluorku boru do diizobutyleny. W tym samym roku przeprowadził ważną dwuetapową reakcję hydratacji etylenu, katalizowaną kwasem siarkowym. W pierwszym etapie w wyniku przyłączenia kwasu siarkowego do etylenu powstawał kwas etylosiarkowy, z którego w reakcji z wodą powstawał alkohol etylowy. Obecnie tę zmodyfikowaną reakcję wykorzystuje się na skalę przemysłową. Butlerowa interesowały także problemy ekonomiczne, zainicjował założenie pierwszych plantacji krzewów herbacianych na Kaukazie.

Butlerow był autorem cenionego trzytomowego dzieła *Введение к полному изучению органической химии* (Wprowadzenie do całościowych badań w chemii organicznej), wydane w latach 1864–1866. Zyskało ono wielkie uznanie w ówczesnej Europie i zostało przetłumaczone na kilka języków europejskich. Napisał w nim:

„natura chemiczna złożonej cząsteczki uwarunkowana jest naturą jej składników elementarnych, ich liczbą i budową chemiczną cząsteczki...”.

11.4.4. REGUŁY MARKOWNIKOWA I ZAJCEWA

Butlerow wychował takich znanych chemików, jak Władimira Markownikowa i Aleksandra Zajcewa. Władimir Markownikow (1838–1904), profesor chemii na uniwersytecie w Kazaniu, Odessie i Moskwie, najbardziej znany jest ze sformułowania reguły określającej przyłączenie fluorowcowodorów do niesymetrycznych węglowodorów nienasyconych, nazwanej regułą Markownikowa. Zgodnie z nią atom wodoru przyłącza się do atomu węgla bardziej uwodornionego. Ta empiryczna reguła została wyjaśniona dopiero na gruncie teorii elektronowej. Markownikow badał również skład kaukaskiej ropy naftowej, z której wyodrębnił szereg węglowodorów naftenowych.

Aleksander Zajcew (1841–1910), rosyjski chemik organik, profesor uniwersytetu w Kazaniu, w 1874 roku dokonał syntezy kwasu γ -hydroksymasłowego (GHB), występującego naturalnie w ludzkim ośrodkowym układzie nerwowym. GHB jest substancją psychoaktywną, znaną obecnie jako pigułka gwałtu. Do najbardziej znanych osiągnięć Zajcewa należy sformułowanie w 1875 roku reguły Zajcewa, dotyczącej reakcji eliminacji, w której powstają nowe wiązania podwójne węgiel–węgiel. Wynika z niej, że w reakcjach eliminacji cząsteczki wody z alkoholi preferowane jest powstawanie alkenów najbardziej rozgałęzionych przy podwójnym wiązaniu. Reguła, początkowo dotycząca alkoholi, znalazła również zastosowanie w reakcji eliminacji halogenowodorów z halogenków alkilowych. Opracował też metodę otrzymywania alkoholi z użyciem związków fluorowcocyńkoorganicznych. Badał zastosowanie związków cynkoorganicznych do otrzymywania drugo- i trzeciorzędowych alkoholi.

11.4.5. ALEKSANDER BORODIN – CHEMIK I KOMPOZYTOR

Kolejnym wybitnym dziewiętnastowiecznym chemikiem rosyjskim był Aleksander Borodin (1833–1887), który zasłynął również jako muzyk i światowej sławy kompozytor. Z wykształcenia lekarz, po studiach medyczno-chemicznych w Petersburgu, które kontynuował w Europie Zachodniej, został profesorem chemii organicznej w petersburskiej Akademii Medycznej. Zajmował się bromowaniem kwasów tłuszczowych, w tym walerianowego i masłowego, oraz otrzymywaniem innych bromopochodnych. Badał związki fluoru i jako pierwszy otrzymał fluorek benzoilu, a także przeprowadził syntezę kwasu benzyłowego. Szczególnie dużo uwagi poświęcał polimeryzacji i kondensacji aldehydów. W 1872 roku, niezależnie od Charles'a Wurtza, odkrył reakcję kondensacji aldolowej. Określił także budowę hydrobenzamidu oraz przeprowadził syntezę nitrozoamaryny. Ponadto w 1876 roku opracował metodę pomiaru azotu w moczu.

Borodin biegle opanował trzy języki zachodnie, przetłumaczył na język rosyjski wiele podręczników zachodnioeuropejskich, publikował w czasopismach rosyjskich, niemieckich, francuskich i włoskich. Był współzałożycielem Rosyjskiego Towarzystwa Chemicznego.

Jednocześnie Borodin zajmował się muzyką, założył i przez wiele lat prowadził orkiestrę i chór Akademii Medycznej. Największą sławę przyniosła mu działalność kompozytorska. Do jego najwybitniejszych dzieł należą znana opera historyczna *Książ Igor* ze słynnymi *Tańcami połowieckimi*, II Symfonia h-mol oraz poemat symfoniczny *W stepach Azji Środkowej*.

11.5. ANILINA I BARWNIKI SYNTETYCZNE

Świat barw od zawsze fascynował ludzi. Naturalnych barwników używano już od czasów prehistorycznych, zaspokajając potrzebę wyrażania piękna. W Europie, Afryce i Azji można znaleźć na to dowody w postaci malowideł naskalnych. W malowidłach tych używano pigmentów uzyskanych ze startych minerałów określanych jako *earth pigments* oraz sadzy i węgla drzewnego. Badania archeologiczne prowadzone na terytorium starożytnego Egiptu dostarczyły również dowodów na użycie przez ludzi już we wczesnych wiekach różnych naturalnych barwników pochodzenia roślinnego i zwierzęcego. Pośród starożytnych substancji barwiących na uwagę zasługuje indygo, pozyskiwany zarówno z urzetu barwierskiego rdzennie występującego w Europie oraz z indygowca barwierskiego (*Indigofera tinctoria* L.), który jest rodzimą rośliną azjatycką. Również duże znaczenie miała alizaryna pozyskiwana z korzeni marzanny barwierskiej (*Rubia tinctorum* L.), rośliny pochodzącej z Cypru. Ten intensywnie czerwony barwnik był najbardziej popularnym barwnikiem od starożytności aż do XIX wieku.

Naturalne barwniki organiczne pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego były stosowane w malarstwie oraz w przemyśle bawarskim do końca XIX wieku. Były one jednak często trudne w pozyskaniu i zazwyczaj bardzo kosztowne.

Wiek XIX stał się przełomowym w zakresie otrzymywania syntetycznych substancji barwiących. Stało się to ze względu na dynamicznie rozwijającą się wiedzę w zakresie budowy związków chemicznych i poznanie elementów struktury odpowiedzialnych za powstanie barwy oraz umiejętności świadomego i celowego prowadzenia syntez chemicznych. W drugiej połowie XIX wieku wyizolowano oraz określono budowę wielu naturalnych barwników. Udało się również zsyntezować szereg barwników i pigmentów niewystępujących w przyrodzie.

Historia syntetycznych pigmentów sięga jednak około 5000 lat wstecz. W starożytnym Egipcie i Chinach używano najstarszych znanych pigmentów syntetycznych, tj. błękitu egipskiego ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$), a także błękitu chińskiego określanego również jako *Han Blue* ($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$) oraz fioleto chińskiego nazywanego *Han Purple* ($\text{BaCuSi}_2\text{O}_4$).

Duży wpływ na rozwój syntezy organicznej i chemii barwników miało otrzymanie w pierwszej połowie XIX wieku aniliny. Związek ten uzyskało niezależnie od siebie wielu badaczy, w wyniku różnych ścieżek reakcji. Początkowo nie kojarzono nawet, że otrzymywany jest ten sam związek chemiczny. Dopiero przeprowadzone w 1855 roku dokładne badanie właściwości produktu tych reakcji pozwoliło potwierdzić ten fakt.

11.5.1. ANILINA

W 1826 roku niemiecki aptekarz Otto Unverdorben (1806–1873) przeprowadził suchą destylację indygo. Pod wpływem temperatury indygo uległo rozpadowi, a jednym z produktów była oleista ciecz, którą nazwał *crystallin*, jak się później okazało, była to anilina. W 1834 roku również chemik niemiecki Friedlieb Ferdinand Runge (1795–1867) odkrył, że anilina jest jednym ze składników smoły pogazowej, powstającej podczas koksowania węgla kamiennego. W 1841 roku niemiecki chemik Carl Julius Fritzsche (1808–1871), wychodząc z indygo, otrzymał anilinę, działając roztworem wodorotlenku potasu. Fritzsche nadał jej obecną nazwę od arabskiego określenia indygo *an-nil*.

Pierwszą metodę syntezy aniliny, która nadawała się do produkcji na większą skalę, wykonał w 1842 roku rosyjski chemik Nikołaj Nikołajewicz Zinin (1812–1880), profesor Akademii Medyko-Chirurgicznej w Petersburgu. Zinin wynalazł sposób redukcji aromatycznych związków nitrowych pod wpływem siarczków sodu i amonu, nazwany reakcją lub redukcją Zinina. Redukując nitrobenzen siarczkiem amonu w roztworze alkoholowym, uzyskał ciecz o właściwościach zasadowych i nazwał ją *benzydammem*. Dopiero później okazało się, że otrzymanym związkiem była anilina. W ten sam sposób otrzymał również α -naftyloaminę. Dwa lata później podczas badań redukcji nitrobenzenu do aniliny poprzez azoksybenzen i hydrazobenzen odkrył, że hydrazobenzen ulega w środowisku kwasowym przegrupowaniu do benzydyny, ważnego surowca w syntezie barwników azowych.

Dopiero w 1855 roku niemiecki chemik, wychowanek Liebiga, August Wilhelm von Hoffmann (1818–1892) udowodnił, że substancje otrzymane zarówno przez Zinina, jak i Fritzsche są tym samym związkiem.

Niestety otrzymywana wspomnianymi metodami anilina, która znalazła już zastosowanie w produkcji barwników, była drogim surowcem. Sytuacja uległa zmianie dopiero, gdy francuski biolog i farmaceuta Pierre Jacques Antoine Béchamp (1816–1908), profesor chemii medycznej i farmacji na uniwersytecie w Montpellier, wynalazł przydatną przemysłowo metodę redukcji aromatycznych związków nitrowych do odpowiednich amin, za pomocą żelaza i kwasu solnego, którą nazwano redukcją Béchampa. Obecnie anilinę otrzymuje się syntetycznie, redukując nitrobenzen żelazem i kwasem solnym lub katalitycznie gazowym wodorem. Znane są również metody z zastosowaniem gazu syntezy, a nawet samego tlenku węgla.

Już w XIX wieku stwierdzono, że anilina jest związkiem szkodliwym. Grupa aminowa charakteryzuje się dużą aktywnością biologiczną i toksykologiczną. Ma działanie methemoglobinotwórcze, czyli powoduje powstanie utlenionej hemoglobiny w wyniku nieodwracalnej reakcji przyłączenia tlenu. Proces ten pociąga za sobą zmianę stopnia utlenienia żelaza z II na III.

11.5.2. PIERWSZE SYNTETYCZNE BARWNIKI

Przełomowym momentem w historii substancji barwiących było pozyskanie w 1855 roku przez polskiego chemika Jakuba Natansona pierwszego syntetycznego barwnika trifenylometanowego – rozaniliny, nazwanej później fuksyną. Czerwony barwnik powstał w wyniku ogrzewania w zatopionej rurze aniliny z dwuchloroetanem.

Odkrycie Natansona potwierdził w 1858 roku niemiecki chemik August Wilhelm von Hofmann w *Royal College of Chemistry* w Londynie, ogrzewając anilinę i tetrachlorek węgla w temperaturze 170–180°C. W tym samym roku we Francji po raz trzeci zsyntezował fuksynę chemik Francois-Emmanuel Verguin (1814–1864).

Pracując w Lyonie w farbiarni, bracia Francisque i Joseph Renard zaobserwowali, że przy ogrzewaniu aniliny do wysokiej temperatury, w obecności chlorku rtęci lub chlorku cyny, wytwarza się barwnik o wspaniałej czerwonej barwie, który ze względu na podobieństwo do koloru kwiatów fuksji nazwano fuksyną. W odróżnieniu od Natansona i Hofmanna bracia Renard podali praktyczne zastosowanie fuksyny jako barwnika. W 1859 roku sposób otrzymywania fuksyny został opatentowany, a w roku następnym w Lyonie powstała zajmująca się produkcją tego barwnika spółka o nazwie *La Fuchsine*.

Na tym historia fuksyny się nie kończy, ponieważ inny chemik francuski Louis Durand (1837–1901) w tym samym czasie odkrył, że można ją otrzymać przez ogrzewanie aniliny z azotanem rtęci. Już w 1860 roku barwnik został wprowadzony na rynek pod nazwą *azaleine*, po cenie znacznie niższej od fuksyny.

Fuksyna stosowana jest do wyrobu farb i lakierów oraz w mikrobiologii do barwienia bakterii metodą Hansa Christiana Grama (1853–1938). Metoda pozwala odróżnić bakterie Gram (+) od Gram (-).

Drugim historycznie syntetycznie otrzymanym barwnikiem była moweina, zwana również purpurą anilinową, czerwono-fioletowy, zasadowy barwnik azynowy. Została otrzymana przypadkowo, w 1856 roku, przez angielskiego chemika Williama Henry'ego Perkina (1838–1907), ucznia Augusta Wilhelma von Hofmanna. Jako młody, 18-letni asystent w *Royal College of Chemistry* w Londynie podjął próbę syntezy chininy z aniliny, która, jak się później okazało, była zanieczyszczona toluidyną. W wyniku utlenienia dichromianem potasu w obecności kwasu siarkowego uzyskał czarną, smolistą substancję, co uznał za wynik negatywny swojego eksperymentu. Podczas mycia kolby reakcyjnej alkoholem zauważył, że zabarwił się on na silnie fioletowy kolor, od wyflukowanego produktu reakcji toluidyny. Nowemu, nieznanemu

dotąd barwnikowi nadał nazwę moweiny (z języka francuskiego *mauvéine* od *mauve* malwa). W tym samym roku Perkin opatentował swoje odkrycie, dzięki czemu zgromadził duży majątek. Moweina była bardzo tanim barwnikiem stosowanym do barwienia jedwabiu i bawełny. Dokładna budowa tego barwnika pozostawała bardzo długo nieznana. Jej strukturę ustalił dopiero w 1994 roku angielski chemik pochodzenia holenderskiego, Otto Meth-Cohn (ur. 1935). Perkin otrzymał jeszcze inne barwniki syntetyczne, w tym fiolet Brytania i nazwaną od jego nazwiska zieleń Perkina.

Perkin interesował się nie tylko barwnikami, w 1861 roku zsyntezował kwas winowy, a w 1868 roku kumarynę, występujący w przyrodzie lakton o zapachu siana, jeden z pierwszych surowców syntetycznych do produkcji perfum. W 1869 roku Perkin opracował metodę produkcji czerwonego barwnika alizaryny z antracenu, ale ubiegli go niemieccy chemicy koncernu BASF Carl Grabe (1841–1927) i Carl Theodor Liebermann (1842–1914), którzy opatentowali ten sam proces na jeden dzień przed nim. Szerzej kwestię tę przedstawiono w rozdziale „Patent na alizarynę”.

Perkin znany jest również z odkrycia reakcji kondensacji aldehydu aromatycznego z bezwodnikiem kwasowym w obecności octanu sodu, prowadzącej do utworzenia α,β -nienasyconego kwasu karboksylowego, znanej obecnie pod nazwą kondensacji Perkina. W ten sposób otrzymał kwas cynamonowy z benzaldehydu.

Kolejny barwnik trifenylowy, fluoresceina, został otrzymany po raz pierwszy przez Adolfa von Baeyera w 1871 roku w wyniku prażenia bezwodnika ftalowego i rezorcyny w obecności stopionego chlorku cynku. Współczesne metody jej syntezy w dużym stopniu opierają się na tej historycznej reakcji. Użycie silnego kwasu metanosulfonowego ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) zamiast bezwodnego ZnCl_2 umożliwia otrzymanie fluoresceiny i jej pochodnych z wyższą wydajnością oraz w łagodniejszych warunkach.

Fluoresceina w roztworach alkalicznych przyjmuje barwę pomarańczową, a także wykazuje bardzo silną zielonożółtą fluorescencję i stąd pochodzi jej nazwa.

Barwnik ten znajduje szereg zastosowań, m.in. jest stosowany w mikroskopii, laserach barwnikowych, kryminalistyce do stwierdzenia zgonu, medycynie do wykrywania krążenia oraz w okulistyce. Jest również barwnikiem spożywczym. Inne zastosowania obejmują badania geochemiczne, np. wykrywanie cieków wodnych oraz nieszczelności instalacji wodno-kanalizacyjnych. W biologii komórki i biologii molekularnej pochodna izotiocyjanianowa fluoresceiny jest stosowana jako kowalencyjny znacznik biomolekuł (białek, przeciwciał itp.), które po przereagowaniu z aktywną grupą izotiocyjanianową stają się wskutek obecności fluoresceiny fluoryzujące – umożliwiając ich łatwą detekcję z pomocą mikroskopu fluorescencyjnego.

11.5.3. PATENT NA ALIZARYNĘ

Chemią barwników zajmowali się również dwaj wybitni niemieccy chemicy: Carl Theodore Liebermann (1842–1914) i Carl Graebe (1841–1927). Liebermann był profesorem uniwersytetu w Berlinie, uczniem Roberta Wilhelma Bunsena i Adolfa von Baeyera, natomiast Graebe był profesorem chemii w Lipsku, Królewcu i Genewie.

Alizaryna, inaczej czerwień alizarynowa, była barwnikiem znanym już w starożytności. Otrzymywano ją z korzeni marzanny, w której występuje w postaci glikozydu o nazwie kwas ruberytrynowy. Glikozyd podczas ogrzewania rozpada się na alizarynę i glukozę. W postaci czystego związku została ona wyizolowana w 1828 roku przez francuskiego chemika Pierre-Jeana Robiqueta (1780–1840) z korzenia marzanny.

W 1868 roku Liebermann odkrył, że naturalny barwnik alizarynę (1,2-dihydroksy-9,10-antrachinon) można zredukować pyłem cynkowym do antracenu, co ułatwiło drogę do jej syntezy.

W tym samym roku Graebe i Liebermann otrzymali po raz pierwszy alizarynę z dibromoantrachinonu w wyniku stopienia go z wodorotlenkiem potasu. Patent Liebermanna i Graebego na syntezę alizaryny z antracenu został złożony jeden dzień wcześniej przed Perkinem, który również opracował jej syntezę. W roku następnym Graebe, Liebermann i niemiecki chemik Heinrich Caro (1834–1910) opatentowali wspólnie nową metodę otrzymania alizaryny, polegającą na stopieniu kwasu antrachinosulfonowego z alkalią, która znalazła zastosowanie w przemyśle.

Alizaryna jest stosowana jako półprodukt w syntezie barwników antrachinonowych oraz do produkcji farb używanych w malarstwie artystycznym.

Caro otrzymał w 1877 roku błękit metylenowy, a rok później wraz z Baeyerem indygo. Jako pierwszy wyizolował akrydynę oraz otrzymał kwas nadtlenojednosiarkowy H_2SO_5 , nazywany od jego imienia kwasem Caro.

Z kolei Graebe znany jest również z tego, że wprowadził do nomenklatury chemicznej oznaczenia *orto-*, *meta-* i *para-* dla pochodnych z pierścieniem benzenowym.

11.5.4. INDYGO, NAJSTARSZY BARWNIK ŚWIATA

Jednym z najsławniejszych niemieckich chemików był Johann Friedrich Wilhelm Adolf von Baeyer (1835–1917), profesor uniwersytetu w Strasburgu, a następnie w Monachium, jako następca Liebiga, uczeń Bunsena i Kekulégo. Podczas badań nad chlorkiem arsenometylu zatruty oparami stracił przytomność. Od śmierci uratowała go szybka interwencja samego Kekulégo.

Zainteresowania naukowe Baeyera były różnorodne, zajmował się barwnikami ftaleinowymi, indygiem, a także poliacetylenami, solami oksoniowymi oraz związkami nitrozowymi.

W 1863 roku odkrył kwas barbiturowy (*N,N'*-malonylomocznik, 2,4,6-trihydrok-sypiryminy), który później stał się podstawą dużej grupy leków nasennych – barbituranów. Nazwał go prawdopodobnie od imienia swojej ówczesnej sympatii, Barbary.

W tym samym roku Baeyer przeprowadził pierwszą syntezę fenoloftaleiny w reakcji kondensacji bezwodnika ftalowego z fenolem w kwaśnym środowisku. W następnym roku opisał polikondensację fenolu i formaldehydu, prowadzącą do otrzymania fenoloplastów.

Ważnym osiągnięciem Baeyera było otrzymanie syntetycznego indygo. Błękit indygowy, indygo, indygotyna, 2,2'-bis(2,3-dihydro-3-oksoindololiden), jest ciemno-błękitnym barwnikiem występującym głównie w liściach indygowca barwierskiego oraz urzetu barwierskiego, z których był otrzymywany.

W starożytności najwyższej jakości niebieski barwnik był pozyskiwany ze ślimaków morskich z rodziny *Murex* występujących na terenie Morza Śródziemnego, co potwierdzają prace archeologiczne wykonane na terenie Krety świadczące o ekstrakcji indygo ze ślimaków już w 2000 roku p.n.e. W krajach o gorącym i wilgotnym klimacie, tj. Indiach czy Indonezji, barwnik ten był pozyskiwany metodą fermentacji z łodyg i liści roślin z rodziny *Indigofera* (Indygowiec). Technologia fermentacyjna jest jednak znaczną uciążliwością dla środowiska.

Próby syntezy indygo Baeyer rozpoczął już w 1865 roku, ale pierwsze prace nie były zakończone sukcesem. W 1869 roku otrzymał z naturalnego indygo indol i zaproponował jego prawidłowy wzór. Natomiast pierwszą metodę syntezy indygo przez utlenianie izatyny (1*H*-indolo-2,3-dionu) opisał dopiero w 1878 roku. Dziś metodę określilibyśmy jako półsyntetyczną, gdyż izatyna była wówczas otrzymywana z roślin. Ponadto była drogim i trudno dostępnym surowcem. W tym samym roku Baeyer razem ze swoim uczniem, niemieckim chemikiem Adolfem Emmerlingiem (1842–1906), otrzymali izatynę. Bayer prześledził przemiany, jakim podlega indygo naturalne podczas rozszczepienia na szereg prostszych związków (indygotyna – dwuoksyindol – oksyindol – indol), po czym, w 1870 roku, razem z Emmerlingiem, za pomocą trójchlorku fosforu, przeprowadził odwrotnie izatynę w indygo. Wytworzył po raz pierwszy sztuczną indygotynę. W czerwcu 1878 roku Baeyer dokonał ostatecznej syntezy samej izatyny z kwasu fenylooctowego. Nie miało to jednak znaczenia przemysłowego ze względu na małą wydajność reakcji. Pierwsza synteza, która dawała obietnicę zastosowania przemysłowego, została wynaleziona przez Baeyera na początku 1880 roku. Podczas otrzymywania aldehydu o-nitrofenylooctowego Baeyer zauważył tworzenie się indygo. Dokładniejsze zbadanie tej reakcji doprowadziło go do odkrycia kwasu o-nitrofenylopropionowego i do otrzymania żeń indygo. 19 marca 1880 roku powstał pierwszy patent na indygo.

W 1881 roku Royal Society w Londynie przyznał medal Davy'ego za prace nad indygo. W 1883 roku Baeyer ustalił strukturę indygo. Za prace nad barwnikami otrzymał w 1905 roku Nagrodę Nobla.

W pełni przydatną do celów przemysłowych metodę syntezy indygo opracował dopiero niemiecki chemik Karl Heumann (1850–1894) z firmy BASF. W wyniku

ogrzewania *N*-(2-karboxyfenylo)glicyny z wodorotlenkiem sodu do temperatury 200°C otrzymał półprodukt, z którego po dekarboksylacji i następnym utlenieniu na powietrzu uzyskał indygo. Trudnością tej metody było otrzymywanie wyjściowej glicyny i tu pomógł przypadek. Pewnego razu Heumann zajmował się sulfonowaniem naftalenu dymiącym kwasem siarkowym. Podczas eksperymentu, mieszając termometrem w kolbie, niechcący go stłukł, a rtęć utworzyła z kwasem siarkowym siarczan rtęci, który okazał się dobrym katalizatorem utlenienia naftalenu do kwasu ftalowego. Z kwasu ftalowego w reakcji z amoniakiem otrzymał imid, a po jego hydrolizie kwas antranilowy, który z kolei przekształcił w reakcji z glicyną do kwasu *N*-fenyloglicynokarboksyłowego, a ten w warunkach odwadniających cyklizował do indoksyli, ulegającemu utlenieniu do indygo. Otrzymywane w ten sposób syntetyczne indygo firma BASF zaczęła produkować od 1897 roku.

Jak wiadomo, indygo jest nierozpuszczalne i, aby możliwe było użycie go jako barwnika, najpierw trzeba go zredukować łagodnymi reduktorami do rozpuszczalnego i bezbarwnego leukoindygo. Począwszy od 1880 roku, jako reduktor tego przekształcenia zaczęto stosować glukozę. W ten sposób całą procedurę uproszczono, a ze względu na zastosowany czynnik redukujący nazwano ją procesem glukozowym. Obecnie do redukcji w skali przemysłowej używa się ditionianu sodu (podsiarczyny sodu). Stosuje się również metody elektrochemiczne, prowadzone w kadziach farbowniczych. Na jednej z elektrod wytwarzany jest reduktor, a barwnik w roztworze ulega redukcji. Tkaninę zanurza się w bezbarwnym roztworze w kadzi, a następnie wystawia się na powietrze, co powoduje powtórne utlenienie do pierwotnej formy barwnej, już wewnątrz włókien tkaniny.

11.5.5. NIETYPOWE ZASTOSOWANIE BARWNIKÓW

W 1814 roku firma Wilhelm Sattler Dye and White Lead Company w Schweinfurcie wyprodukowała arsenooctan miedzi, barwnik z serii barwników arsenowych, które po raz pierwszy wykrył w 1778 roku Scheele, otrzymując arsenian miedzi. Barwnik zwany *Scheele Green* lub zielenią zamkową był stosowany jako pigment farb i do barwienia tapet. Arsenooctan miedzi, a właściwie sól podwójna, metaarsenianu(III) i octanu miedzi(II) $[3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, którą nazwano zielenią szwajnfurką lub paryską, została zastosowana do barwienia tekstylii, papieru i wyrobów cukierniczych na zielony kolor (nie wiedzano wtedy o jej toksyczności). Z czasem okazało się, że pod tapetami barwionymi tym barwnikiem ginęły pluskwy, a sam barwnik jest toksyczny również dla ludzi. Od 1867 roku zastosowano zieleń szwajnfurką do zwalczania stonki ziemniaczanej, a obecnie stosowana jest w przemyśle stoczniowym jako środek bakteriobójczy do konserwacji drewna.

11.5.6. DIAZOWANIE I BARWNIKI AZOWE

Kolejne odkrycia i rozwój barwników syntetycznych zapoczątkował w 1858 roku niemiecki chemik Peter Johann Griess (1829–1888), który odkrył reakcję diazowania. Odkrycie to było początkiem syntezy licznych barwników azowych.

Griess był uczniem Justusa von Liebiga i Hermanna Kolbego. Z powodów finansowych był zmuszony przerwać studia. Z polecenia Kolbego rozpoczął w 1858 roku pracę w laboratorium Augusta Wilhelma von Hofmanna w Royal College of Chemistry w Londynie, gdzie kontynuował wcześniej rozpoczęte badania nad aromatycznymi diazozwiązkami. W 1858 roku Griess stwierdził, że sole diazoniowe można otrzymywać przez działanie kwasu azotawego na I rzędowe aminy aromatyczne. W odkrytych przez Griessa barwnikach występuje charakterystyczne ugrupowanie zwane grupą azową: $-N=N-$.

Pierwszym syntetycznym barwnikiem azowym wytworzonym przez człowieka była czerwień Kongo opatentowana w 1884 roku przez Paula Böttigera (nieznane daty urodzin i śmierci), pracującego dla firmy Bayer w Elberfeld w latach 1881–1883. Kierunek badań wyznaczony przez tę pierwszą syntezę okazał się słuszną drogą, gdyż w kolejnych latach aż do dnia dzisiejszego otrzymano wiele tysięcy barwników azowych.

11.5.7. SKĄD BIERZE SIĘ BARWA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

W drugiej połowie XIX wieku zaczęto dociekać, dlaczego stosowane barwniki posiadają określone zabarwienie. W 1868 roku Graebe i Liebermann ustalili, że znane im barwniki ulegają odbarwieniu w wyniku redukcji. Stwierdzili, że w takim razie barwa musi być powiązana z budową związku chemicznego. Nad tym zagadnieniem pracował również znany polski chemik Stanisław Kostanecki (1860–1910), profesor uniwersytetu w Bernie, który sformułował teorię barwności związków organicznych, zgodnie z którą barwa zależy od obecności wiązań podwójnych w cząsteczce.

Całościowa teoria barwności związków organicznych została ogłoszona przez Otto Nikolausa Witta (1853–1915), niemieckiego chemika, profesora Politechniki w Berlinie, który prowadził badania barwników organicznych oraz procesu barwienia. W 1876 roku, zaledwie w wieku 23 lat, odkrył chryzoidynę oraz stwierdził, że związek organiczny, żeby był barwny, musi zawierać w cząsteczce określone ugrupowania, potencjalnie niosące barwę, które nazwał chromoforami (z łac. *chroma* – barwa, *foros* – niosący). Są to grupy takie jak: azowa $-N=N-$, azoksowa $-N=NO-$, nitrozowa $-NO$, nitrowa NO_2 , karbonylowa $=CO$, etylenowa $-C=C-$, karboimidowa $=C=N-$, azometynowa $-CH=N-$. Cząsteczkę mającą jeden lub więcej chromoforów nazwał chromogenem. Chromogen staje się barwnikiem, gdy zawiera rodnik, zwany auksochromem, zdolny do tworzenia soli. Typowymi auksochromami są grupy $-OH$ oraz $-NH_2$, a także ich alkilowe i aryłowe pochodne.

Trzy lata później niemiecki chemik, urodzony w Lidzbarku Warmińskim, Rudolf Nietzki (1847–1917) doświadczalnie udowodnił, że kolor barwników ulega pogłębieniu, gdy do cząsteczki wprowadzi się takie grupy jak: metylowa, etylowa czy fenylowa.

W 1882 roku wykazano, że wiele barwników ma budowę chinoidową i do chromoforów zostało włączone ugrupowanie chinoidowe.

Ze względu na budowę chemiczną barwniki dzieli się na szereg klas, zwykle w zależności od posiadanego chromoforu. Wyróżnia się barwniki: azowe, triarylometanowe, antrachinonowe, indygidowe, ksantenowe, ftalocyjaninowe i inne.

Odkrycie reakcji diazowania przez Grießa oraz udana synteza Böttigera czerwieni Kongo z 1883 roku, a następnie opracowana przez Witta metoda diazowania i kolejnego sprzęgania umożliwiła syntezę całej gamy barwników azowych od żółtego do purpurowego.

11.6. ROZWÓJ SYNTEZY ORGANICZNEJ

11.6.1. AMINY I BARWNIKI, AUGUST WILHELM VON HOFMANN – WIELKI KSIĄŻĘ HESJI

Syntezą organiczną, jak też badaniami barwników, zajmował się wybitny niemiecki pracownik uniwersytetu w Giessen August Wilhelm von Hofmann (1818–1892). Był profesorem i dyrektorem Royal College of Chemistry w Londynie, następnie laboratorium na uniwersytecie w Berlinie.

Początkowo zajmował się badaniem smoły uzyskanej z węgla kamiennego, w której w 1841 roku odkrył anilinę i chinolinę. W 1848 roku, wspólnie ze swoim uczniem, angielskim chemikiem Charlesem Blachfordem Mansfieldem (1819–1855), opracował metodę destylacji frakcyjnej smoły węglowej i sposób wydzielania z niej czystego benzenu, toluenu i ksylenu.

Prace Hofmanna obejmowały także badania amin, amidów, nitryli oraz alkaloidów. W 1850 roku Hofmann wykazał, że aminy alifatyczne można wytworzyć bezpośrednio z amoniaku i jodków alkilowych. W ten sposób w reakcji jodku etylu z amoniakiem otrzymał monoetyloaminę, dietyloaminę i trietyloaminę, a z aniliny i jodku etylu otrzymał etyloanilinę i dietyloanilinę. Rok później otrzymał krystaliczne czwartorzędowe sole amoniowe, takie jak jodek tetraetyloamoniowy. Następnie opracował popularną w syntezie organicznej metodę otrzymywania alkenów z amin, nazwaną reakcją eliminacji Hofmanna. Poprzez wyczerpujące metylowanie aminy otrzymuje się czwartorzędowy jodek amoniowy, który przekształca się w czwartorzędowy wodorotlenek amoniowy, ulegający termicznemu rozkładowi z równoczesną eliminacją grupy aminowej. W efekcie powstaje alken. Z niesymetrycznych czwartorzędowych soli amoniowych w wyniku eliminacji powstaje alken o najmniejszej liczbie podstawników. Mechanizm reakcji jest niezgodny z regułą Zajcewa.

Hofmann odkrył także reakcję amin z chloroformem w obecności alkaliów, prowadzącą do odpowiednich izonitryli, zapach powstającego izonitrylu jest testem dla pierwszorzędowych amin.

Jednym z bardziej znanych odkryć Hofmanna jest niewątpliwie przegrupowanie polegające na reakcji przekształcenia pierwszorzędowych amidów do pierwszorzędowych amin, o łańcuchu węglowym krótszym o jeden atom węgla niż wyjściowy amid. Reakcja odkryta w 1881 roku nazywana jest degradacją Hofmanna. Przegrupowanie przebiega wewnątrzcząsteczkowo. Wyjściowy amid pod działaniem bromu w roztworze wodorotlenku sodu, a w rzeczywistości pod wpływem wytworzonego *in situ* podbrominu sodu, ulega przekształceniu w przejściowy izocyjanian, który rozkłada się do aminy z wydzielaniem ditlenku węgla. Przegrupowanie Hofmanna znalazło zastosowanie zarówno w praktyce laboratoryjnej, jak i przemysłowej.

Hofmann otrzymał niższy analog znanego aldehydu octowego, aldehyd mrówkowy, przepuszczając pary alkoholu metylowego zmieszane z powietrzem nad rozżarzoną platyną. To odkrycie posłużyło do przemysłowego otrzymywania formaldehydu.

Opracował również ulepszony proces nitrowania, mieszaniną stężonego kwasu azotowego i siarkowego, który zastosował do otrzymania 1,3-dinitrobenzenu.

We współpracy z francuskim chemikiem Auguste'm Andrém Thomasem Cahoursem (1813–1891) w 1857 roku otrzymał alkohol alilowy, pierwszy alifatyczny nienasycony alkohol. Zajmował się również badaniem alkoholu amyłowego, olejków eterycznych, połączeń tionowych, anetolu, fenetolu i innych związków organicznych. Po raz pierwszy w reakcji PCl_5 z benzaldehydem otrzymał chlorek benzału ($\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_2$), chlorową pochodną toluenu, będącą silnym łakrymatorem (gazem łzawiącym).

W 1858 roku Hofmann otrzymał fuksynę, a wprowadzając następnie do niej różne grupy alkilowe oraz grupę fenyłową, zsyntezował barwniki o intensywnych, purpurowych lub fioletowych barwach, zwane fioletami Hofmanna (trimetylorozanilinę, tryetylorozanilinę, difenylorozanilinę). Określił również budowę żółcieni anilinowej oraz czerwieni i żółcieni chinolinowej. W 1867 roku został współzałożycielem i pierwszym prezesem *Deutsche Chemische Gesellschaft* (Niemieckie Towarzystwo Chemiczne).

11.6.2. ZASTOSOWANIE ZWIĄZKÓW DIAZONIOWYCH W SYNTEZIE ORGANICZNEJ

Duże znaczenie w syntezie organicznej ma reakcja Sandmeyera polegająca na katalizowanej przez sole miedzi(I) wymianie grupy $-\text{N}_2^+$ na nukleofil. Szwajcarski chemik Traugott Sandmeyer (1854–1922) początkowo chciał zostać mechanikiem precyzyjnym, chemią zainteresował się pod wpływem przyjaciela, studenta chemii. Nie mając stopnia naukowego z chemii, Sandmeyer współpracował z Wiktorem Meyerem (1848–1897) przy syntezie tiofenu, odkrytego wcześniej przez Meyera. Odkryte przez Sandmeyera zastosowanie związków diazoniowych jest dogodnym sposobem

syntezy związków trudnych do otrzymania na innej drodze. Przykładem może być synteza jodków lub fluorków aromatycznych czy możliwość bezpośredniego wprowadzenia do pierścienia aromatycznego grupy –OH.

W roku 1888 Sandmeyer zaczął pracować w przemyśle. Razem z właścicielem fabryki chemicznej JR Geigy (obecnie od 1996 roku Novartis) Johannem Rudolfem Geigy-Merianem (1830–1917) zajmował się syntezą barwników, w tym indygo.

Wiktor Meyer (1848–1897), profesor chemii na uniwersytetach w Zurychu, Getyndze i Heidelbergu, zajmował się zarówno chemią nieorganiczną, jak i organiczną. Badał gęstości par i opracował aparat do jej określania, tak zwany aparat Viktora Meyera. Jednak najbardziej znany jest z odkrycia tiofenu, którego dokonał przypadkowo w 1882 roku przy okazji prowadzonych badań benzenu. Benzen otrzymywany ze smoły węglowej zanieczyszczony był tiofenem, o czym wcześniej nie wiedziano i błędnie przypisywano mu barwną reakcję z izatyną i stężonym kwasem siarkowym z dodatkiem śladowej ilości kwasu azotowego. Obecnie wiadomo, że reakcja ta zwana indofeninową, dająca ciemnoniebieskie zabarwienie, jest charakterystyczna dla tiofenu. Nazwa tiofenu pochodzi od połączenia dwóch słów z języka greckiego *theion* – siarka oraz *phaino* – świecenie. Drugie z nich nawiązuje do występowania tiofenu w tej frakcji smoły węglowej, z której wytwarzano gaz świetlny.

Z zastosowania związków diazoniowych w syntezie organicznej znany jest również niemiecki chemik Artur Rudolf Hantzsch (1857–1935), profesor chemii w Zurychu, Würzburgu i Lipsku. Jego badania dotyczyły opracowania syntezy pirydyny i pirolu.

11.6.3. ERLENMEYER I JEGO KOLBA

Badania z zakresu chemii organicznej prowadził wybitny niemiecki chemik i farmaceuta Richard August Carl Emil Erlenmeyer (1825–1909), profesor w Szkole Politechnicznej w Monachium. W swych badaniach głównie zajmował się syntezą związków organicznych. Otrzymał pochodną mocznika guanidynę, która znalazła zastosowanie przy produkcji barwników i leków, aromatyczny białkowy aminokwas tyrozynę oraz kwas 2-metylopropanowy. Erlenmeyer określił budowę naftalenu jako związku złożonego z dwóch pierścieni benzenowych o dwóch wspólnych atomach węgla. W 1880 roku opracował regułę, według której alkohole nienasycone o budowie: $C=CH-OH$ oraz $C=COH-C$ nie mogą istnieć. Została ona nazwana regułą Erlenmeyera i stała się podstawą wyjaśnienia zjawiska tautomerii keto-enolowej. Rodzaju przemiany izomerycznej, w której dany związek zbudowany z tej samej liczby, tych samych atomów występuje w dwóch formach inaczej z sobą połączonych (tautomery).

Przy okazji swych badań stał się również wynalazcą jednej z najbardziej popularnych w laboratorium chemicznych szklanych kolb – kolby stożkowej, tak zwanej erlenmajerki.

11.6.4. EKSPERYMENTY REGNAULTA

Francuski chemik i fizyk Henri Victor Regnault (1810–1878), profesor École Polytechnique, interesował się chemią organiczną, badał alkaloidy, chlorowcopochodne węglowodorów nienasyconych i kwasy organiczne. Zsyntezował chlorek winylu, chlorek winylidenu, dichlorometan i tetrachlorek węgla. W historii chemii zapisał się jego eksperyment z 1835 roku, kiedy to otrzymał chlorek winylu z 1,2-dichloroetanu w wyniku dehydrochlorowania roztworem KOH w etanolu. Uzyskaną lotną ciecz zamknął w buteleczce i pozostawił na parapecie okna, a ta pod wpływem promieni słonecznych uległa zestaleniu. Po kilku dniach w butelce zobaczył brązową, elastyczną masę. Regnault nie zdawał sobie jednak sprawy z wagi tego odkrycia, a przecież w ten sposób jako pierwszy uzyskał polichlorek winylu.

Regnault prowadził także badania właściwości fizykochemicznych szeregu gazów, w tym celu konstruował między innymi higrometr i termometr powietrzny.

Był autorem podręcznika *Cours élémentaire de Chimie* (Podstawowy kurs chemii).

11.6.5. FITTIG I MODYFIKACJA REAKCJI WURTZA

Wilhelm Rudolph Fittig (1835–1910), profesor uniwersytetu w Getyndze, Tybindze i Strasburgu, zajmował się szeroko pojętą chemią organiczną. Zmodyfikował reakcję Wurtza, stosując jako substraty różne mieszaniny aromatycznego i alifatycznego jodku. Tym samym rozszerzył możliwości preparatywne tej reakcji. W obecności metalicznego sodu otrzymał homologi benzenu, jak na przykład etylobenzen z bromobenzenu i bromoetanu. Reakcja została nazwana syntezą Wurtza–Fittiga.

Fittig redukował aldehydy i ketony do drugorzędowych lub trzeciorzędowych glikoli – pinakoli, które następnie podczas destylowania z rozcieńczonym kwasem siarkowym przekształcały się w związki, które nazwał pinakolonami. W 1859 roku z pinakolu, otrzymanego z acetonu, uzyskał pinakolon, nazwany pinakoliną. Nazwa nowo otrzymanych związków pochodzi od greckiego słowa *pinákion*, oznaczającego płytkę, tabliczkę. Mechanizm przegrupowania zachodzącego w syntezach prowadzonych przez Fittiga przedstawił dopiero w 1873 roku Aleksander Butlerow. Przegrupowanie pinakolinowe jest reakcją ogólną dla *vic*-dioli. W praktyce stosuje się go do syntezy wielu związków karbonylowych ze stosunkowo łatwo dostępnych dioli.

Fittig zajmował się także nienasyconymi kwasami, odkrył wewnątrzcząsteczkowe estry hydroksykwasów, nazwane laktonami, wyjaśnił mechanizm reakcji Perkina, potwierdził budowę naftalenu. Badał również węglowodory występujące w wysokowrzącej frakcji destylatu smoły węglowej i określił budowę fenantrenu. Wspólnie ze swoim asystentem, amerykańskim chemikiem Ira Remsenem (1846–1927), ustalili w 1871 roku budowę alkaloidu piperyny. Był współzałożycielem pierwszego amerykańskiego czasopisma chemicznego *American Chemical Journal* (1879–1913).

11.6.6. NIEUMYTE RĘCE I SACHARYNA

Do odkrycia pierwszego syntetycznego słodzika, substancji z powodzeniem zastępującej cukier, doszło, jak to często bywa w chemii, przez przypadek. Dokonali tego Ira Remsen (1846–1927), profesor Johns Hopkins University w USA, oraz niemiecki chemik rosyjskiego pochodzenia Constantin Fahlberg (1850–1910), pracujący w tym czasie w jego laboratorium. W 1879 roku, podczas pracy nad wyodrębnianiem substancji ze smoły węglowej, postanowili w pewnym momencie zrobić sobie przerwę na posiłek, ale nie umyli rąk. Jedząc, poczuli dziwną słodycz. Stwierdzili, że smak ten pochodził od substancji, z którą pracowali, a był to cykliczny imid kwasu *o*-benzenosulfonowego. Opisali jego syntezę oraz właściwości i nazwali sacharyną, od greckiego słowa *sakkaron* – słodki. W ten sposób wynaleźli około 300 do 500 razy słodszy zamiennik cukru, szczególnie ważny dla ludzi chorych na cukrzycę.

Po kilku latach od odkrycia obaj chemicy poróżnili się, ponieważ Fahlberg, bez wiedzy Remsena, opatentował samodzielnie metodę syntezy w kilku krajach, nie dając nic współnikowi. Remsen nazwał go niebezpodstawnie łajdakiem.

W latach 60. i 70. XX wieku nastąpił istotny postęp w dziedzinie toksykologii i wiedzy na temat wpływu substancji chemicznych na organizmy żywe. W okresie tym prowadzono badania kancerogenności wielu substancji dopuszczanych do spożycia. Między innymi badania sacharyny wskazywały, że może ona wykazywać właściwości kancerogenne, o co podejrzewano ją ze względu na jej charakterystyczny gorzkawo-metaliczny posmak. Nigdy jednak nie stwierdzono bezpośredniego związku między jej przyjmowaniem a zachorowalnością na nowotwory u ludzi. Udowodniono natomiast, że nie jest trawiona przez organizm i nie posiada wartości odżywczych oraz że nie reaguje z DNA, przez co nie jest rakotwórcza. Nauczono się również maskować w produktach jej charakterystyczny gorzkawo-metaliczny posmak poprzez dodatek cyklamianów i innych substancji słodzących.

11.6.7. REAKCJE I KATALIZATORY FRIEDELA–CRAFTSA

Uczniem Wurtza był francuski chemik organik i mineralog Charles Friedel (1832–1899), profesor chemii organicznej na Sorbonie, który objął katedrę po jego śmierci. Był również przewodniczącym komisji do spraw reformy nazewnictwa związków organicznych. Zajmował się głównie syntezą związków organicznych. W latach 1874–1891 Friedel współpracował z amerykańskim chemikiem Jamesem Masonem Craftsem (1839–1917).

Crafts był absolwentem Uniwersytetu Harvarda, w kolejnych latach studiował chemię na Akademii Górniczej we Freibergu, pracował jako asystent Bunsena w Heidelbergu, a następnie u Wurtza w Paryżu. To właśnie w Paryżu Crafts po raz pierwszy spotkał Friedela, z którym później przeprowadził badania. Po powrocie do Stanów Zjednoczonych Ameryki w 1865 roku, chociaż nie miał doktoratu, został mianowany profesorem

chemii na Uniwersytecie Cornella w Nowym Yorku, a po czterech latach objął stanowisko profesora jednej z najbardziej prestiżowych uczelni na świecie, Massachusetts Institute of Technology (MIT). W 1874 roku dołączył do Friedela w Paryżu, gdzie razem odkryli w 1877 roku reakcje halogenków alkilowych i kwasowych z węglowodorami aromatycznymi, katalizowane bezwodnym chlorkiem glinu, nazwane na ich cześć reakcjami Friedela-Craftsa. Reakcje te są nadal wykorzystywane do otrzymywania podstawionych związków aromatycznych. Zazwyczaj w reakcjach katalizatorami są kwasy Lewisa AlCl_3 i FeCl_3 , nazwane katalizatorami Friedela-Craftsa.

Po swoim drugim powrocie do Stanów Zjednoczonych, w 1891 roku, Crafts został profesorem chemii organicznej w MIT (1892–1897), gdzie pełnił także funkcję prezydenta w latach 1898–1900. W 1900 roku Crafts zrezygnował z prezydentury i ponownie wrócił do badania problemów w chemii organicznej. Nazwisko Craftsa wiąże się także z pracami z dziedziny chemii fizycznej.

Z kolei Friedel przeprowadził syntezę gliceryny oraz kwasu mlekowego, a także zajmował się ketonami, alkoholami i pinakolem oraz organicznymi związkami krzemu. W 1899 roku Friedel był głównym założycielem francuskiego czasopisma chemicznego *Revue Générale de Chimie* (Ogólny przegląd chemii).

11.6.8. GATTERMANN I CIEKŁE KRYSZTAŁY

Katalizatory Friedela–Craftsa często stosował w swoich badaniach połączeń organicznych niemiecki chemik Ludwig Friedrich August Gattermann (1860–1920), profesor uniwersytetu w Getyndze, Heidelbergu i Fryburgu Bryzgowijskim. Opracował metody otrzymywania aldehydów aromatycznych. Pierwszą z nich była reakcja formylowania związków aromatycznych cyjanowodorem w obecności katalizatora Friedela–Craftsa (AlCl_3), znana jako reakcja Gattermanna lub jako synteza aldehydów Gattermanna. Druga, zwana reakcją Gattermanna–Kocha, wynaleziona wspólnie z niemieckim chemikiem i technologiem Juliušem Arnoldem Kochem (1864–1956), polegała na reakcji różnych związków aromatycznych, w tym pochodnych benzenu i naftalenu, z tlenkiem węgla i kwasem solnym w obecności katalizatora Friedela–Craftsa.

Gattermann przeprowadził również reakcję podstawienia grupy diazowej w sołach diazoniowych, chlorowcami, grupą cyjanową i podobnymi grupami, katalizowaną świeżo strąconym pyłem miedzi. Reakcję, popularną w preparatyce organicznej, nazwano reakcją Gattermanna.

Ponadto Gattermann wykazał, że *p*-azoksyanizol i *p*-azoksyfenetol mają właściwości ciekłych kryształów i zsyntezował pierwszy ciekły kryształ *p*-azoksyanizolu (PAA).

Gattermann był autorem bardzo popularnego podręcznika preparatyki organicznej *Die Praxis des Organischen Chemikers* (Praktyka chemika organicznego) wydane w 1894 roku. Podręcznik został przetłumaczony na wiele europejskich języków, w tym na język polski.

Za odkrywcę ciekłych kryształów uważa się jednak niemieckiego fizyka Otto Lehmana (1855–1922), który w 1877 roku po raz pierwszy zaobserwował pod mikroskopem polaryzacyjnym fazę pośrednią między kryształem i cieczą, którą później nazwał ciekłym kryształem.

Austriacki botanik i chemik Fridrich Reinitzer (1857–1927), profesor na uniwersytecie w Pradze i Grazu, określił tę mętną fazę jako nowy stan skupienia. Odkrył również ciekłe kryształy benzoesu cholesterolu. W temperaturze 145°C kryształ tego związku rozpuszcza się, tworząc mętną ciecz, a w temperaturze 175°C mętna ciecz zmienia się w zwykły płyn. Ciekłe kryształy znalazły szerokie zastosowanie między innymi w pamięciach masowych do komputerów i w optoelektronice.

Obecnie pojęciem ciekłe kryształy określa się fazę pośrednią między ciekłym i krystalicznym stanem skupienia materii. Jest to faza mezomorficzna, która w pewnych kierunkach wykazuje cechy strukturalne cieczy, a w innych ciała stałego.

11.6.9. REAKCJE ESTRÓW I OKSYMÓW

Angielski chemik szkockiego pochodzenia, Alexander William Williamson (1824–1904), prowadząc badania alkoholi i eterów, odkrył różnice w ich budowie. Rozpracował także mechanizm reakcji odwracalnych. Znany jest z syntezy estrów dzięki opracowaniu najważniejszej laboratoryjnej metody otrzymywania niesymetrycznych estrów, zwanej syntezą Williamsona. Metoda składa się z dwóch etapów, w pierwszym alkohol ulega przekształceniu w alkoholany, w drugim między alkoholanem i chlorkiem alkilowym zachodzi reakcja wymiany typu S_N2 . Reakcja przebiega najlepiej wówczas, kiedy w chlorowcopochodnej znajduje się pierwszorzędowy rodnik alkilowy. Ponadto Williamson zsyntezował glikol etylenowy, wyodrębnił krezole ze smół i podał po raz pierwszy mechanizm działania katalizatora.

W drugiej połowie XIX wieku Ernst Otto Beckmann (1853–1923) niemiecki chemik, profesor uniwersytetów w Lipsku i Berlinie, zajmował się badaniami oksymów, związków o budowie $(R)_2C=N-OH$. W 1886 roku odkrył przegrupowanie oksymów w amidy pod wpływem katalizatorów, takich jak H_2SO_4 , PCl_5 , P_2O_5 , RSO_2Cl , nazwane później przegrupowaniem Beckmanna. Przegrupowanie Beckmanna ma duże znaczenie praktyczne w chemii organicznej, służy do otrzymywania wielu amidów. Znalazło również zastosowanie do przemysłowego wytwarzania z oksymu cykloheksanolu ϵ -kapolaktamu, z którego otrzymuje się polimer typu nylonu. Przegrupowaniu Beckmanna obok oksymów ulegają również etery i estry oksymów.

Beckmann zajmował się również kriometrią i ebuliometrią, ulepszył metodę ebullioskopową i krioskopową oznaczania mas cząsteczkowych związków chemicznych. Skonstruował w tym celu bardzo czuły termometr, pozwalający na pomiar zmian temperatury z dokładnością do 0,002°C, nazwany termometrem Beckmanna. Za pomocą tych metod wyznaczył masy cząsteczkowe wielu związków chemicznych.

11.6.10. PRZEGRUPOWANIA

Reakcjami przegrupowania zajmował się również niemiecki chemik Ludwik Claisen (1851–1930). Claisen, absolwent uniwersytetu w Bonn i Getyndze, gdzie doktoryzował się i został pierwszym asystentem Augusta Kekulégo, pracował również w Monachium jako wspólnik Adolfa von Baeyera. W 1890 roku został profesorem chemii na Uniwersytecie Technicznym w Akwizgranie. Ostatecznie przeniósł się na uniwersytet w Kilonii. Claisen opisał przegrupowanie eterów allilowo-arylowych w allilofenole. Przegrupowanie Claisena jest typowym przegrupowaniem wewnątrzcząsteczkowym. Allilowe etery fenoli podczas ogrzewania do 200°C ulegają przegrupowaniu podczas wędrówki grupy allilowej w pozycję *orto*. W przypadku kiedy obie pozycje *orto* są zajęte, grupa allilowa wędruje w pozycję *para*. Claisen przeprowadził też reakcję kondensacji estrów. Mimo iż grupa karbonylowa w estrach nie jest tak reaktywna jak w aldehydach lub ketonach, w reakcji Claisena do tej grupy ulega przyłączeniu karboanion. Reakcja ta jest stosowana do otrzymywania estrów β -ketokwasów.

11.6.11. MARCELLIN PIERRE EUGÈNE BERTHELOT

Znanym, wszechstronnym chemikiem francuskim był Marcellin Pierre Eugène Berthelot (1827–1907), profesor chemii w Collège de France, minister edukacji narodowej, a także spraw zagranicznych. Zainteresowania Berthelota obejmowały szeroki zakres chemii organicznej, z naciskiem na syntezę węglowodorów.

Do jego ważniejszych osiągnięć należała synteza benzenu, przeprowadzona w 1851 roku, polegająca na ogrzewaniu acetyleny w szklanej rurce. Nowatorską w tym zakresie techniką zapoczątkował otrzymywanie innych wielopierścieniowych związków aromatycznych. W 1854 roku zsyntezował metan, przepuszczając mieszaninę siarkowodoru i disiarczku węgla nad rozżarzonymi opiłkami miedzi. Działając kwasem siarkowym na etylen, otrzymał kwas etylosiarkowy, z którego w wyniku hydrolizy uzyskał po raz pierwszy syntetyczny etanol. W analogiczny sposób Berthelot otrzymał alkohol propylowy z propylenu. W 1856 roku otrzymał kwas mrówkowy, ogrzewając tlenek węgla z wodorotlenkiem potasowym w wysokiej temperaturze, pod zwiększonym ciśnieniem. Z wytworzonego mrówczanu potasowego wydzielił wolny kwas za pomocą kwasu siarkowego.

W 1862 roku zsyntezował w łuku elektrycznym acetylen, bezpośrednio z węgla i wodoru. Następnie w wyniku reakcji addycji wodoru do acetyleny otrzymał etylen, a potem etan. Ponadto w wyniku suchej destylacji mrówczanu baru uzyskał metan, etylen oraz propylen. Podobnie na drodze suchej destylacji octanów otrzymał obok metanu, etylenu i propylenu, dodatkowo butylen oraz amylen. Ogrzewając produkty przyłączenia bromu do etylenu i propylenu z jodkiem potasu i wodą, otrzymał etan oraz propan. W wyniku chlorowania metanu uzyskał chlorek metylu, z którego

w reakcji z roztworem wodorotlenku potasu otrzymał alkohol metylowy. Ogrzewając acetylen w retorcie w 550–600°C, otrzymał szereg węglowodorów aromatycznych, w tym benzen i styren. Podczas przepuszczania mieszaniny benzenu z etylenem przez rozżarzoną rurę otrzymał styren i naftalen. Ponadto stwierdził, że zestalenie styrenu jest wynikiem reakcji polimeryzacji. Kiedy namawiano Berthelota, aby opatentował swoje odkrycia z syntezy organicznej, odmawiał i mówił, że „jedynym bogactwem uczonego powinno być posiadanie prawdy”.

W 1855 roku Berthelot rozpoczął badania nad reakcjami gliceryny i stwierdził, że jest alkoholem trójwodorotlenowym. W reakcjach gliceryny z kwasami tłuszczowymi otrzymał po raz pierwszy na drodze syntetycznej tłuszcze naturalne: stearynę, palmitynę i oleinę. Ponadto prowadził również badania smoły węglowej.

Wiele przeprowadzonych syntez przedstawił Berthelot w pracy *Sur la synthèse des carbures d'hydrogène* (O syntezie węglowodorów) oraz *Chimie organique fondée sur la synthèse* (Chemia organiczna oparta na syntezie).

Berthelot zajmował się badaniem szybkości reakcji chemicznych, termochemią i materiałami wybuchowymi. Skonstruował pierwszą bombę kalorymetryczną, wykorzystywaną do oznaczania ciepła spalania i tworzenia związków chemicznych. Prowadził także badania z zakresu chemii nieorganicznej, zidentyfikował bezwodnik kwasu peroksodisiarkowego oraz pentakarbonyłek żelaza.

Berthelot interesował się również zagadnieniami chemii rolnej i fizjologii roślin. Wykazał rolę azotu jako pierwiastka pokarmowego roślin. Stwierdził, że rośliny pobierają azot z atmosfery w drodze utleniania przez bakterie, występujące na korzeniach roślin, szczególnie motylkowych. Podobne wnioski sformułował również polski mikrobiolog Adam Prażmowski (1853–1920), zajmujący się ryzosferą, czyli otoczeniem korzeni roślin.

Berthelot swoimi pracami przyczynił się do ostatecznego upadku teorii witalistycznej. Jednak przez długi okres negował teorię Stanislao Cannizzaro i realność atomów, a swoje przekonania zmienił dopiero po osiągnięciu 50. roku życia.

W uznaniu zasług Berthelot został pochowany w paryskim Panteonie, razem z żoną, którą przeżył zaledwie o kilka godzin.

11.6.12. REAKCJA KUCZEROWA

W drugiej połowie XIX wieku syntezą i badaniem związków organicznych zajmował się rosyjski chemik Michaił Kuczerow (1850–1911). W 1873 roku otrzymał bifenyl i niektóre jego pochodne, a dwa lata później zbadał warunki przemiany bromku winylu do acetyleny. Najważniejszym jego osiągnięciem było odkrycie w 1881 roku reakcji katalitycznej hydratacji węglowodorów acetylenowych do związków karbonylowych, która została nazwana reakcją Kuczerowa. W wyniku przyłączenia wody do acetyleny w środowisku kwasowym, w obecności soli rtęciowych (HgSO_4 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$)

powstaje nietrwały produkt pośredni, alkohol winylowy, z którego po enolizacji powstaje aldehyd octowy. Produkt ten można utlenić do kwasu octowego lub zredukować do alkoholu etylowego. W 1909 roku wykazał, że hydratację węglowodorów acetylenowych katalizują również sole magnezu, cynku i kadmu. Kuczerow zbadał mechanizm tej reakcji i stwierdził, że pośrednio tworzą się kompleksy metaloorganiczne w wyniku wzajemnego oddziaływania atomów soli metalu i atomów węgla wiązania potrójnego. Reakcja Kuczerowa stała się na wiele lat podstawą przemysłowego procesu wytwarzania aldehydu octowego. Obecnie jest to metoda historyczna.

11.6.13. CHINOLINA I METODA SKRAUPA

Badaniem związków heterocyklicznych, węglowodanów i białek zajmował się wybitny chemik czesko-austriacki Zdenko Hans Skraup (1850–1910), profesor politechniki w Grazu, a następnie uniwersytetu w Wiedniu. Najbardziej znany jest z odkrycia w 1880 roku ważnej metody otrzymywania chinoliny, zwanej obecnie reakcją Skraupa. Reakcja polegała na ogrzewaniu aniliny lub jej pochodnych z gliceryną, stężonym kwasem siarkowym i nitrobenzenem jako środkiem utleniającym, który spełniał także rolę rozpuszczalnika. Reakcja przebiega poprzez zamknięcie pierścienia pirydynowego. Z powodu gwałtownego przebiegu w reakcji nie stosuje się bezpośrednio akroleiny, lecz glicerynę, która w środowisku reakcji ulega stopniowemu odwodnieniu pod wpływem kwasu siarkowego. Metoda znalazła zastosowanie do otrzymywania połączeń heterocyklicznych przy użyciu odpowiednich pochodnych aniliny i pirydyny, mających przynajmniej jedną wolną pozycję *orto*- i niemających podstawników silnie dezaktywujących pierścien z α,β -nienasyconymi związkami karbonyłowymi. Wśród innych osiągnięć Skraupa na uwagę niewątpliwie zasługuje odkrycie w 1901 roku celobiozy, dwucukru zbudowanego z dwóch cząsteczek glukozy połączonych wiązaniem β -1,4-glikozydowym (element strukturalny celulozy).

Związkami benzodiazynowymi zajmował się również niemiecki chemik, Kurlandczyk Wiktor von Richter (1841–1891), absolwent uniwersytetu w Dorpacie (Tartu) i Petersburgu, gdzie prowadził zajęcia z chemii analitycznej. Jego późniejsze prace w Instytucie Gospodarstwa Wiejskiego i Leśnictwa w Puławach, w laboratorium Kekulégo w Bonn oraz na uniwersytecie we Wrocławiu związane były z chemią ogólną i organiczną. Jego nazwiskiem została nazwana reakcja otrzymywania cynoliny, heterocyklicznego związku, jednego z diazanaftalenów. Był autorem wielu podręczników. Podstawą jego habilitacji w 1875 roku, uzyskanej na Uniwersytecie Wrocławskim, było niemieckie wydanie podręcznika chemii nieorganicznej *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Był to pierwszy na świecie podręcznik akademicki, którego podstawę stanowił układ okresowy pierwiastków Mendelejewa.

11.7. OTRZYMYWANIE PIERWSZYCH SYNTETYCZNYCH LEKÓW

Początkowo syntetyczne preparaty farmaceutyczne były otrzymywane przeważnie w laboratoriach przyaptecznych. Dopiero w latach 80. XIX wieku, kiedy do produkcji lekarstw włączyły się wytwórnie barwników, takie jak Bayer i Kalle, nastąpił szybki rozwój środków leczniczych, ich badanie i otrzymywanie.

11.7.1. SALICYNA I ASPIRYNA

Od czasów starożytnych jako środki przeciwbólowe, napotne i przeciwgorączkowe były stosowane wyciągi i napary z drzew i krzewów różnych rodzajów wierzby (*Salix*). W 1763 roku angielski pastor Edward Stone (1702–1768) opisał stosowanie sproszkowanej kory wierzby do leczenia gorączki malarycznej. Skłoniło to wielu uczonych do podjęcia badań nad zawartymi w niej substancjami leczniczymi.

W 1828 roku Johann Buchner (1783–1852), profesor farmacji w Monachium, jako pierwszy wyizolował z kory wierzby (*cortex salicis*) niewielką ilość gorzkiego, żółtego, krystalicznego proszku, który nazwał salicyną. Salicynę wyodrębnił również rok później francuski farmaceuta Pierre-Joseph Leroux (1795–1870).

Inną rośliną o znanych w medycynie ludowej właściwościach przeciwgorączkowych, napotnych, moczopędnych i przeciwreumatycznych, wiązówką błotną (*Spiraea ulmaria* L.), zainteresował się szwajcarski farmaceuta Johann Pagenstecher (1783–1856). W 1830 roku wyizolował z jej liści salicynę. Z jego doniesieniem w czasopiśmie naukowym zapoznał się w 1835 roku niemiecki chemik Karl Jacob Lowig (1803–1890), który z ekstraktu z wiązówki błotnej uzyskał kwas, znany później jako kwas salicylowy.

Włoski chemik Raffaele Piria (1814–1865) w 1838 roku wyekstrahował salicynę, którą udało mu się rozłożyć na cukier *D*-glukozę oraz saligeninę, którą następnie utlenił do kwasu salicylowego.

Strukturę kwasu salicylowego ustalił w 1853 roku niemiecki chemik Karl Friedrich Gerhard (1816–1856), profesor chemii na Uniwersytecie w Montpellier we Francji.

Salicyna jest β -glikozydem składającym się z aglikonu będącego alkoholem salicylowym, zwanego saligeniną, i z glukozy, na które się rozpada w wyniku hydrolizy chemicznej bądź enzymatycznej. Saligenina była stosowana jako lek przeciwgorączkowy i przeciwbólowy.

Bezpośrednia metoda syntezy kwasu salicylowego została wynaleziona przypadkowo przez Hermanna Kolbego (1818–1884), który poszukiwał taniej metody otrzymania barwnika indygo. W 1859 roku w wyniku ogrzewania fenolanu sodu z ditlenkiem węgla pod zwiększonym ciśnieniem otrzymał salicylan sodu, z którego po zakwaszeniu zamiast oczekiwanego błękitnego barwnika otrzymał w końcowym efekcie białą substancję, którą był kwas salicylowy. Kwas salicylowy był pierwszym lekiem wytworzonym *stricto* syntetycznie i dlatego syntezę Kolbego uważa się

za początek chemicznego przemysłu farmaceutycznego. Kilkadziesiąt lat później, w 1885 roku, kwas salicylowy został otrzymany również w analogiczny sposób przez niemieckiego chemika Rudolfa Schmitta (1830–1898).

Stosowanie kwasu salicylowego jako leku przeciwgorączkowego i antyreumatycznego zostało zakończone z powodu odkrycia działania ubocznego tej substancji, a mianowicie silnego drażnienia błony śluzowej żołądka. Słabiej drażniąco działała jego sól sodowa i w takiej postaci został wprowadzony do leczenia. Obecnie kwasu salicylowego używa się głównie jako środka dezynfekującego. W leczeniu jako leki przeciwbólowe, przeciwzapalne i rozgrzewające stosowane są również inne pochodne syntetyczne, takie jak salicylan metylu i etylu.

Występujący w roślinach kwas salicylowy pełni ważną funkcję substancji wzrostowej, jest odpowiedzialny za zwiększanie powierzchni liści oraz produkcję suchej masy roślin.

Najważniejszą pochodną kwasu salicylowego jest kwas acetylosalicylowy, znany pod nazwą aspiryny. Po raz pierwszy otrzymał go w 1853 roku francuski chemik Charles Frédéric Gerhardt (1816–1856). Po zmieszananiu chlorku acetylu z salicylanem sodu, w gwałtownie przebiegającej reakcji uzyskał stałą substancję niedostatecznie czystą, którą nazwał błędnie *Wasserfreie Salicylsäure-Essigsäure* (bezwodnik salicylowo-acetylowy). Jego odkrycie nie pociągnęło za sobą dalszych badań i trzeba było kilku lat, by wrócono do tej syntezy. Ponownie kwas acetylosalicylowy otrzymał w formie krystalicznej w roku 1859 austriacki chemik Hugo von Gilm zu Rosenegg (1831–1906) z firmy Bayer, w wyniku reakcji kwasu salicylowego i chlorku acetylu, nadając jej nazwę *Acetylirte Salicylsäure* (acetylowany kwas salicylowy). Również i w tym przypadku synteza i otrzymany związek popadł w zapomnienie na wiele lat. W końcu niemiecki chemik Felix Hoffmann (1868–1946) pracujący w firmie Bayer, chcąc ponoć pomóc ojcu cierpiącemu na silne bóle reumatoidalne, podjął próby nad stosowanym dotychczas kwasem salicylowym, aby stał się lepiej tolerowany, jednocześnie nie tracąc swojej skuteczności. W wyniku acetylacji kwasu salicylowego uzyskał w 1883 roku kwas acetylosalicylowy, taki sam jak otrzymany już wcześniej przez Gerhardta i Gilma. Hoffmannowi udało się uzyskać produkt o wysokiej czystości oraz w kolejnych latach opracować w pełni przydatną przemysłową metodę otrzymywania kwasu acetylosalicylowego w czystej i stabilnej formie, nadającej się do stosowania farmaceutycznego. W 1899 roku opracowana metoda otrzymywania i sam kwas acetylosalicylowy w formie leku został opatentowany i wprowadzony do leczenia przez firmę Bayer pod nazwą *Aspirin* (aspiryna). Niemiecką nazwę *Aspirin-Bayer* utworzono z połączenia elementów: *a* – od acetylosalicylowy kwas, *spir* – od nazwy rośliny wiaźówki błotnej (*Spirea ulmaria*), z której wcześniej pozyskiwano kwas salicylowy, oraz dodanie końcówki *in*, stosowanej w nazwach leków przeciwbólowych.

Aspiryna, zaliczana do grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ), stała się w krótkim czasie najbardziej popularnym lekiem o działaniu przeciwbólowym, przeciwgorączkowym i przeciwzapalnym, a przy długotrwałym stosowaniu również przeciwzkrzepowym i tak jest do dzisiaj.

Niemiecka firma Bayer była monopolistą w produkcji aspiryny i gdy w 1914 roku z powodu wybuchu I wojny światowej nastąpiło zatrzymanie dostaw aspiryny, w Australii władze zawiesiły obowiązywanie niemieckich patentów i umożliwiły badania nad opracowaniem nowej metody syntezy aspiryny. W połowie 1915 roku australijski chemik i farmaceuta George Richard Nicholas (1884–1960) w reakcji kwasu salicylowego z bezwodnikiem octowym uzyskał kwas acetylosalicylowy, który wprowadzono do dystrybucji pod nazwą Aspro.

Trudno uwierzyć, że mechanizm działania aspiryny był nieznan aż do 1971 roku, kiedy to brytyjski farmakolog John Robert Vane (1927–2004) wykazał, że kwas acetylosalicylowy powoduje acetylację enzymu cyklooksygenazy i przez to hamuje syntezę prostaglandyn powodujących gorączkę i stany zapalne. Za to odkrycie w 1982 roku Vane otrzymał Nagrodę Nobla w dziedzinie medycyny, a królowa angielska go nobilitowała.

W USA prowadzone są badania nad kolejnym „szlakiem” działania aspiryny – mechanizmem, który zaburza rozprzestrzenianie się komórek nowotworowych. Badania potwierdziły również korzystny wpływ aspiryny na zwiększanie gęstości mineralnej kości. Już dzisiaj aspiryna znajduje zastosowanie w profilaktyce raka piersi.

11.7.2. LEKI PRZECIWGORĄCZKOWE I PRZECIWBÓLOWE

Pod koniec XIX wieku lawinowo zaczęły się rozwijać badania nad syntezą leków. Najlepiej jest to widoczne na przykładzie niemieckiej farmakopei *Pharmacopoea Germanica*, wydanie z 1872 roku zawiera zaledwie 13 preparatów leczniczych, podczas gdy kolejne wydanie z 1910 roku zawiera ich już ponad 300.

Niemiecki chemik Friedrich Carl Duisburg (1861–1935), jeden z twórców niemieckiego przemysłu barwników organicznych z firmy Bayer, poszukując farmakologicznie czynnych pochodnych acetanilidu, wykorzystał *p*-aminofenol, produkt uboczny przy produkcji barwników. Otrzymał fenacetynę (*p*-oksyetyloacetanilid), która została wprowadzona na rynek farmaceutyczny w 1878 roku. Stosowano ją przez wiele dziesiątek lat jako lek przeciwbólowy i przeciwgorączkowy, miała także działanie przeciwzapalne. Wchodziła w skład często stosowanych mieszanek przeciwbólowych, była składnikiem popularnych tabletek od bólu głowy „z krzyżkiem”. Jak się później okazało, wykazywała również niepożądane działania uboczne, głównie niedotlenienie organizmu wynikające ze zmiany obrazu krwi i zwiększonego tworzenia methemoglobiny, co w konsekwencji powodowało sinicę i hemolizę krwinek. Rozwój toksykologii oraz poszerzenie wiedzy na temat oddziaływania substancji chemicznych na organizm ludzki, jaki nastąpił w połowie XX wieku, sprawił, że udowodniono, iż fenacetyna uszkadza nerki i wątrobę, ma działanie rakotwórcze oraz przy dłuższym stosowaniu powoduje uzależnienie. W Ameryce decyzję o wycofaniu z rynku preparatów zawierających fenacetynę podjęto w 1987 roku, czyli ponad

sto lat po wprowadzeniu jej do lecznictwa. W Polsce została wycofana z użycia dopiero w 1996 roku.

Do poznania działania farmakologicznego acetanilidu doszło, jak w wielu okolicznościach chemicznych odkryć, przypadkowo, ale zapoczątkowało to całą serię kolejnych odkryć. W 1886 roku dwaj młodzi lekarze, Arnold Cahn (1858–1927) i Paul Hepp (?–?), z uniwersytetu w Strasburgu badali możliwość zastosowania naftalenu jako środka odrobaczającego. Po podaniu choremu nie uzyskali oczekiwanego efektu, ale zaobserwowali, że lek znacznie obniżył pacjentowi gorączkę. Wtedy zorientowali się również, że podając preparat choremu, pomylili się i zamiast naftalenu zastosowaną przez nich substancją był acetanilid. Paul Hepp podzielił się informacją na ten temat ze swoim bratem pracującym w firmie farmaceutycznej Kalle Company. Wkrótce też opublikowali swoje odkrycie. Firma nie pozostawiła odkrycia bez dalszych badań, a ponieważ wysoka gorączka była w tamtych czasach nieraz przyczyną śmierci chorych, acetanilid jeszcze w tym samym roku został wprowadzony do lecznictwa jako lek przeciwgorączkowy pod nazwą antyfebryny (*Antifebrin*). Młody chemik Carl Duisberg (1861–1935), pracownik firmy Bayer i późniejszy jej dyrektor, skojarzył, że w jego firmie znajduje się bardzo dużo odpadu z produkcji barwników, którego struktura była zbliżona do acetanilidu. Jego dalsze badania doprowadziły do odkrycia fenacetyny. Tańsza w produkcji fenacetyna szybko zdobyła rynek farmaceutyczny.

Przypadek i pośpiech we wdrażaniu nowych leków nie zawsze są wskazane. Wkrótce okazało się, że acetanilid wywołuje nie tylko uciążliwe efekty uboczne, ale wręcz jest bardzo toksyczny. Skutkiem stosowania acetanilidu jest methemoglobinemia, choroba polegająca na występowaniu w krwi methemoglobiny zamiast hemoglobiny. W methemoglobinie hem zawiera żelazo na III stopniu utlenienia zamiast na II jak w hemoglobinie, co powoduje, że tlen nie może być przyłączany i przenoszony. Lek musiał zostać wycofany z terapii, a chemicy zaczęli poszukiwać mniej toksycznych pochodnych acetanilidu o zbliżonym działaniu przeciwgorączkowym. Alternatywą stała się oczywiście fenacetyna. Mając silniejsze działanie przeciwgorączkowe i przeciwbólowe oraz powodując mniej efektów ubocznych od antyfebryny, była chętnie wybieranym lekiem.

Pod koniec XIX wieku niemiecki lekarz Josef Freiherr von Mering (1849–1908), badając mocz osób, które zażywały acetanilid lub fenacetynę, stwierdził obecność metabolitu tych związków, którym był *p*-hydroksyacetanilid (paracetamol). W przypadku fenacetyny paracetamol był głównym, a zarazem powstającym w największej ilości produktem jej biotransformacji w organizmie. Dalsze badania udowodniły, że ani acetanilid, ani fenacetyna nie wykazują tak naprawdę działania leczniczego. Związki te stanowią jedynie substrat reakcji zachodzącej w wątrobie człowieka, dzięki której wytwarzany jest paracetamol.

Zidentyfikowana substancja (*p*-hydroksyacetanilid) była już wcześniej znana, bo po raz pierwszy otrzymał ją w 1852 roku Charles Frederic Gerhardt, wówczas jednak nie doceniono tego odkrycia i nie zajmowano się określeniem jej właściwości farmakologicznych. Ponowną syntezę paracetamolu przeprowadził w 1878 roku

amerykański chemik Harmon Northrop Morse (1848–1920), pracujący w Uniwersytecie Johnsa Hopkinsa w Baltimore.

Prace nad powstaniem leku, którego substancją aktywną byłby paracetamol, przeszły na dalszy plan. Okres obydwu wojen sprawił, że do tematu leku wrócono dopiero w 1946 roku, a po kolejnych 9 latach opracowano lek Tylenol zawierający paracetamol. Produkcja paracetamolu na skalę przemysłową rozpoczęła się dopiero w 1955 roku.

Paracetamol, będący obecnie jednym z najczęściej używanych leków pierwszego wyboru, działa wyłącznie przeciwbólowo i przeciwgorączkowo. W przeciwieństwie do innych leków z grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych nie wykazuje działania przeciwzapalnego ani przeciwagregacyjnego. Nie istnieją jednak leki idealne. W przypadku paracetamolu wiadomo, że jego przedawkowanie prowadzi do poważnego uszkodzenia wątroby.

W Polsce paracetamol stał się popularny dopiero w latach 90. XX wieku, wypierając z rynku krajowego piramidon, powszechnie wówczas używany lek przeciwgorączkowy, którego historia zaczęła się również w XIX wieku.

Kolejnym po Harmonie Morse chemikiem, który zsyntezował serię leków przeciwzapalnych długo stosowanych w lecznictwie, był niemiecki chemik organik, profesor uniwersytetu w Jenie, Ludwik Knorr (1859–1921). W 1884 roku otrzymał pirazol i jego pochodne, a następnie stwierdził, że 1-fenyl-2,3-dimetylopirazol-5-on ma silniejsze działanie przeciwgorączkowe niż chinina. Związek ten pod nazwami: Fenazon lub Antypiryna został wprowadzony do lecznictwa w 1888 roku jako lek przeciwzapalny, przeciwbólowy i przeciwgorączkowy. Był pierwszym lekiem z grupy pochodnych pirazolonu mających działanie przeciwbólowe, przeciwzapalne i przeciwgorączkowe. Antypiryna jest jedynym lekiem z tej grupy, który nie ma podstawnika przy czwartym atomie węgla, niestety jest również najbardziej toksycznym lekiem w grupie. Wywołuje między innymi zawroty głowy, śpiączkę i wykwity skórne – z tego powodu została wycofana z lecznictwa.

Jedną z ważniejszych pochodnych pirazolonu był Piramidon 4-*N,N*-dimetyloaminofenazon (Aminofenazon), zsyntezowany przez Friedricha Stolza (1860–1936) i Ludwika Knorra (1859–1921). Lek zarejestrowany w roku 1897 okazał się 3–4-krotnie silniejszy niż substancja wyjściowa. Przez wiele lat był najczęściej stosowanym lekiem przeciwgorączkowym. Produkowany był w firmie Hoechsta aż do roku 1978, kiedy z powodu doniesień, że aminofenazon w organizmie tworzy nitrozaminy mogące powodować raka, zaniechano jego produkcji.

Knorr pracował również nad zagadnieniami izomerii strukturalnej, nazwanej później tautomerią (od słów greckich *tauto* – ten sam, *meros* – część), rodzajem dynamicznej izomerii związków ulegających spontanicznej przemianie jednych w drugie. Z współpracownikami odkrył przemianę ketonowo-enolową estru acetylooctowego. Acetylooctan etylu występuje w dwóch formach: ketonowej (93%) i enolowej (7%), przez co w zależności od warunków może reagować bądź jako alkohol, bądź jako kwas. Ester ten znalazł szerokie zastosowanie w syntezie organicznej.

11.8. WĘGLOWODANY

W wieku XIX upowszechniło się wśród chemików określenie „węglowodany”. Nazwa pochodziła z okresu, kiedy jeszcze nie znano budowy cukrów, ale już wiadano, że składają się z atomów węgla, wodoru i tlenu, a stosunek atomów wodoru do tlenu jest taki sam jak w wodzie.

Badania cukrów i stereochemii związków organicznych prowadził niemiecki chemik Viktor Meyer (1848–1897), profesor politechniki w Zurychu oraz uniwersytetów w Getyndze i Heidelbergu. W 1880 roku Meyer stwierdził, że glukoza jest aldehydem, a nie ketonem, jak sądzili Jacobus Hendricus van't Hoff i Adolf von Baeyer. Dwa lata później, w 1882 roku, odkrył również nową metodę identyfikacji aldehydów i ketonów w reakcji z hydroksyloaminą i tym samym syntezę oksymów. To on był twórcą terminu stereochemii i jako jeden z pierwszych wykladał o asymetrycznym atomie węgla. Był autorem *Ergebnisse und Ziele der Stereochemischen Forschung* (Wyniki i cele badań stereochemicznych) wydanej w 1890 roku. Ponadto Meyer jako pierwszy otrzymał alifatyczne związki nitrowe, stwierdził obecność tiofenu w smole węglowej oraz opracował metodę oznaczania mas cząsteczkowych i badania gęstości par i gazów.

Kolejnym niemieckim chemikiem organikiem, który zajmował się badaniami cukrów, był Bernhardt Tollens (1841–1918). W 1881 roku odkrył metodę wykrywania aldehydów i monosacharydów redukujących (aldoz) w amoniakalnym roztworze tlenku srebra, tak zwaną „próbę lustra srebrnego”, nazywaną próbą Tollensa. Głównym obszarem jego działalności naukowej były jednak zagadnienia chemii produktów spożywczych. W 1888 roku opublikował *Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate* (Krótki podręcznik węglowodanów).

11.8.1. EMIL HERMAN FISCHER, NOBEL ZA BADANIA CUKRÓW I PURYN

Badaniami z zakresu chemii cukrów oraz pochodnych puryny, a także syntezą różnych związków organicznych zajmował się niemiecki biochemik Emil Herman Fischer (1852–1919), profesor uniwersytetów w Würzburgu i Berlinie. Będąc jeszcze studentem, w 1875 roku, odkrył fenylhydrazynę i zastosował ją jako odczynnik analityczny do wydzielenia cukrów. W 1891 roku Fischer dokonał syntezy wielu prostych cukrów, w tym glukozy, fruktozy i mannozy, wyjaśniając różnicę w ich strukturze. Wprowadził do nomenklatury chemicznej konfigurację absolutną *D* i *L* cukrów, stosując aldehyd glicerynowy jako wzorzec. Zupełnie dowolnie założył, że prawoskrętny aldehyd glicerynowy ma w tej konwencji grupę –OH po stronie prawej i określił go jako *D*. Fischer przyjął, że jeśli na ostatnim centrum chiralnym grupa OH jest skierowana w prawo, to związek ma konfigurację *D*, jeśli w lewo, to *L*. W ten sposób ustalił konfigurację absolutną szesnastu aldoheksozowych cukrów, w tym *D*-glukozy. Opracował symboliczny sposób zapisu przestrzennych cząsteczek optycznie czynnych

związków organicznych na płaszczyźnie, zwany projekcją Fischera. Wzbogacił także słownictwo chemiczne węglowodanów, wprowadzając takie nazwy jak pentozy, heksozy, ketozy. Założenie Fischera zostało zweryfikowane po przeprowadzeniu badań rentgenograficznych w 1952 roku.

W 1884 roku Fischer odkrył purynę i określił budowę wielu jej pochodnych takich jak kofeina i teobromina. Wykazał podobieństwo w budowie kofeiny i kwasu moczowego, udowodnił, że kofeina jest trimetylokantyną. Przeprowadził syntezę adeniny i guanidyny, najważniejszych puryn występujących w przyrodzie. Puryny są zasadami azotowymi zawierającymi skondensowane pierścienie imidazolu i pirymidyny.

Fischer badał również enzymy, proponując analogię „zamka i klucza” do wyjaśnienia specyfiki ich działania w reakcji z substratem. W 1902 roku był współtwórcą syntezy dietylowej pochodnej kwasu barbiturowego (malonylomocznika), która pod nazwą weronalu była pierwszym lekiem uspokajającym z grupy barbituranów, wprowadzonym do lecznictwa. Przy syntezie leku współpracował ze znanym niemieckim lekarzem Josefem von Meringiem (1849–1908). W 1912 roku wynalazł inny lek z tej grupy, o podobnym działaniu, luminal będący etylofenylopo pochodną kwasu barbiturowego.

Mering, pracując na uniwersytecie w Strasburgu, razem z Oskarem Minkowskim (1858–1931), lekarzem niemieckim o korzeniach żydowskich, urodzonym na Litwie, odkrył, że trzustka produkuje insulinę. Odkrycie to okazało się przełomowym w poprawnym ukierunkowaniu badań cukrzycy, które doprowadziły do wyizolowania w 1921 roku insuliny przez kanadyjskich naukowców Fredericka Bantinga (1891–1941), Charlesa Besta (1899–1978) oraz Jamesa Collipa (1892–1965). Jak już wcześniej wspomniano, Mering brał również udział w syntezie i testowaniu paracetamolu.

Fischer zajmował się także badaniami białek, syntezą peptydów oraz właściwościami i budową aminokwasów, odkrył kilka nowych i ustalił charakter występującego w nich wiązania peptydowego. W 1914 roku uzyskał pierwszy syntetyczny peptyd, a w 1917 roku zsyntezował polipeptyd zbudowany z 18 aminokwasów, który poddał procesowi „trawienia” enzymatycznego, naśladującego procesy rozpadu białek zachodzące w organizmach żywych.

W 1902 roku Fischer otrzymał Nagrodę Nobla za syntezę związków z grupy cukrów i puryn. Jest uważany za jednego z największych chemików organików swoich czasów. Być może byłby twórcą kolejnych wielkich odkryć, gdyby nie to, że po śmierci dwóch synów w czasie I wojny światowej popadł w depresję i w 1919 roku popełnił samobójstwo.

11.8.2. GLUKOZA

Najważniejszym i najbardziej znanym przedstawicielem cukrów prostych (monosacharydów) jest glukoza zwana dawniej dekstrozą i cukrem gromowym. Nazwa glukozy pochodzi z języka greckiego, słowo *glèukos* oznacza moszcz winny, słodkie wino.

Glukoza występuje we wszystkich żywych organizmach albo w postaci wolnej, albo związanej w formie glukozydowej. Bogate w nią są winogrona, figi i daktyle, znajduje się również w nektarze kwiatów, skąd przedostaje się do miodu. W mniejszych ilościach jest obecna w owocach krajowych. Jest źródłem energii dla organizmu.

D-(+)-Glukoza jest aldoheksozą, która występuje w dwóch odmianach izomerycznych, oznaczonych α i β . Izomery różnią się konfiguracją przy anomerycznym atomie węgla C1. Reszty glukozy wchodzi w skład szeregu polisacharydów. Ze względu na łatwą przyswajalność jest stosowana w stanach wyczerpania, w leczeniu chorób serca i wątroby.

Do wykrywania glukozy często używa się odczynnika Fehlinga w reakcji stosowanej również do jakościowego oznaczania aldehydów i cukrów prostych – aldoz. Próba opracowana przez niemieckiego chemika Hermanna von Fehlinga (1812–1885) polega na działaniu na cukier kationami miedzi(II) kompleksowanymi anionami winianowymi. Pozytywny wynik próby uwiadcza się pojawieniem czerwonego osadu tlenku miedzi(I) (Cu_2O).

11.8.3. FRUKTOZA

Fruktoza jest cukrem prostym z grupy ketoheksoz. Jest izomerem glukozy, różniącym się położeniem grupy karbonylowej. W stanie wolnym występuje w owocach, miodzie i nektarze kwiatów. Podobnie jak w przypadku glukozy wchodzi w skład wielu sacharydów. Jest bardzo słodka, łatwo przyswajalna, można ją stosować jako środek słodzący dla osób chorych na cukrzycę.

Fruktoza została odkryta w 1847 roku przez francuskiego chemika Augustin-Pierre'a Dubrunfauta (1797–1881). Nazwę, pochodzącą z języka łacińskiego, w którym *fructus* oznacza owoc, nadał jej angielski chemik William Allen Mille (1817–1887).

11.8.4. SACHAROZA

Sacharoza $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ jest disacharydem, stanowiącym zasadniczy składnik cukru trzcinowego i cukru buraczanego. Nazwa sacharoza wywodzi się od nazwy cukru otrzymanego z trzciny cukrowej, nadanej ze względu na jego wygląd i pochodzącej z sanskrytu, *sakkharā* oznaczającej żwir. Naturalnie występująca (+)-sacharoza zbudowana jest z fruktozy (β -*D*-fruktofuranozy) oraz glukozy (α -*D*-glukopiranozy), połączonych wiązaniem α,β -1,2-glikozydowym.

W organizmach żywych pod wpływem kwasu solnego i odpowiednich enzymów sacharoza ulega hydrolizie do glukozy i fruktozy.

Sacharoza, która zastąpiła używany w starożytności miód, jest najbardziej rozpowszechnionym cukrem słodzącym na świecie. Do początków XVIII wieku sacharozę

otrzymywano z trzciny cukrowej. W czasie wojen napoleońskich, ze względu na blokadę brytyjskich dostaw z zamorskich kolonii, w Europie zaczęło brakować cukru i koniecznością stało się znalezienie rodzimego surowca. Poszukiwania zamiennika rozpoczęto znacznie wcześniej, bo jeszcze w czasach początków importu cukru z Nowego Świata (w 1516 roku z Karaibów wyruszyła do Europy pierwsza wysyłka cukru). W 1575 roku agronom francuski Olivier de Serres odkrył i opisał w swej pracy *Théâtre d'Agriculture* (Teatr rolniczy), że buraki posiadają dużą zawartość cukru, lecz jego obserwacje pozostały bez echa ze względu na brak metody pozyskiwania cukru w większej skali. Na dalsze odkrycia trzeba było poczekać aż do połowy XVIII wieku, kiedy to w 1747 roku pruski chemik Andreas Sigismund Marggraf (1709–1782) z Akademii Berlińskiej wyodrębnił cukier znajdujący się w korzeniach niektórych roślin okopowych i wskazał, że burak jest surowcem najbogatszym w tę substancję. Niestety i te badania nie trafiły w odpowiedni moment historyczny i nie wzbudziły większego zainteresowania. Czterdzieści lat minęło nim uczeń Marggrafa, Franz Karl Achard (1753–1821), Francuz mieszkający w Prusach, w 1786 roku opracował procedurę na przemysłową produkcję i rafinerię cukru z buraka. Swoją metodą wzbudził zainteresowanie Fryderyka Wilhelma III, który chcąc uniezależnić się od zamorskich dostaw, zapewnił pomoc finansową dla badań. W 1801 roku, dzięki uzyskanej pożyczce, Achard nabył majątek Kunern (obecnie Konary) na Dolnym Śląsku, w którym urządził pierwszą cukrownię. Rok później ruszyła w Konarach pierwsza kampania buraczana. Kiedy Anglicy, kontrolujący w tamtych latach handel z Nowym Światem, dowiedzieli się o wynalazku, zaofiarowali Achardowi prawdziwą fortunę za to, by się osiedlił na stałe w Anglii, opatentował wynalazek i zagwarantował tym wyłączność na nową metodę elitarnemu gronu. Achard jednak pozostał obojętny na te namowy.

Prawdziwy rozkwit przemysłu cukrowego zawdzięczamy Napoleonowi Bonaparte. W 1806 roku podjął decyzję o blokadzie kontynentalnej, mającej na celu wykluczenie Brytyjczyków z europejskiego rynku. W 1811 roku wydał dekret o uprawie buraków na terenie obejmującym 32 000 hektarów. Dzięki własnej produkcji cukru Francja miała się całkowicie uniezależnić od kolonii i handlu zamorskiego. Aby wzmocnić produkcję, imperator zwolnił przemysłowców od podatków przez cztery lata. W 1812 roku Napoleon wydał drugi dekret z rozporządzeniem o utworzeniu zakładów naukowych zajmujących się procesem produkcji buraków cukrowych, a w 1813 roku w Passy powstała pierwsza francuska cukrownia. Od tej daty rozpoczął się szybki rozwój produkcji cukru z buraków cukrowych, zwłaszcza we Francji, gdzie w 1826 roku pracowały już 103 cukrownie. Po upadku Napoleona Brytyjczycy starali się zniszczyć europejską produkcję cukru, do Europy znowu zaczął napływać cukier trzcinowy w dużych ilościach. Spekulacja cenami sprawiła, że większość cukrowni buraczanych w zachodniej części Europy nie wytrzymała presji i prawie wszystkie zamknięto z powodu bankructwa. Brytyjczykom wydawało się, że cukier buraczany przeszedł do historii. Jednak metoda opracowana przez Acharda cieszyła się dalej zainteresowaniem. Inne kraje, takie jak: Austria, Czechy, Węgry, Polska i Włochy, rozpoczęły własne produkcje cukru

z buraków. W 1826 roku została uruchomiona pierwsza w Królestwie Polskim cukrownia w Częstocicach. Nie dość tego metoda przeniosła się także do kolonii, gdzie w 1838 roku powstała pierwsza cukrownia buraczana w Ameryce Północnej.

W międzyczasie zaczęto krzyżować rośliny tak, aby uzyskać coraz lepsze wydajności cukru z buraków cukrowych. Od około 1850 roku produkcja cukru w Europie centralnej na tyle się poprawiła, że zaczęła zagrażać produkcji cukru z trzciny. Wstrząsnęło to ekonomią kolonii, szczególnie ucierpiały Antyle i Brazylia. Okazało się, że w Europie można produkować cukier taniej. Od końca XIX wieku kraje o klimacie umiarkowanym mogły sobie same zapewnić cukier niezbędny do własnej konsumpcji. W 1880 roku światowa produkcja cukru buraczanego przekroczyła po raz pierwszy światową produkcję cukru trzcinowego. W 1900 roku światowa produkcja roczna cukru osiągnęła 11 milionów ton, z czego cukier buraczany stanowił dokładnie 50%.

11.8.5. BRACONNOT I WSZECHOBECNE POLISACHARYDY

Polisacharydami zajmował się francuski chemik i farmaceuta Henri Braconnot (1780–1855), dyrektor Ogrodu Botanicznego Akademii Nauk w Nancy. W 1811 roku Braconnot odkrył w grzybach chitynę, najwcześniej poznany polisacharyd. W 1818 roku odkrył kwas galusowy, elagowy i pirogalusowy (pirogalol), które później znalazły zastosowanie w fotografii. W następnym roku jako pierwszy opublikował pracę na temat konwersji drewna, słomy i bawełny do cukru pod działaniem kwasu siarkowego. Ten sam cukier otrzymał w podobny sposób ze skrobi, celulozy oraz z miodu. Dopiero 24 lata później Jean Dumas (1800–1884) zaproponował dla otrzymywanego przez Braconnota cukru nazwę glukoza. W ten sam sposób Braconnot otrzymał z żelatyny słodką substancję i określił ją mianem „cukier żelatynny”. Znacznie później stwierdzono, że substancją tą okazał się aminokwas – glicyna. Wyodrębnił również leucynę z włókien mięśniowych.

Braconnot był pierwszym chemikiem, który opisał szczegółowo pektyny, substancje szeroko rozpowszechnione w świecie roślinnym. Wprowadził dla nich nazwę nawiązującą do ich właściwości zastygania w postaci galaretek, pochodzącą od greckiego słowa *pektos* – galaretowaty, skrzepnięty.

Pektyny są polisacharydami o masie cząsteczkowej 200 000–400 000 u, które stanowią główny składnik ścian komórkowych, spełniający rolę międzykomórkowych substancji wiążących. Występują również związane z celulozą jako nierozpuszczalne w wodzie protopektyny, które w wyniku enzymatycznej hydrolizy przechodzą w rozpuszczalne w wodzie pektyny. W sposób naturalny proces ten zachodzi w trakcie dojrzewania owoców. Pektyny mają zdolność pochłaniania wody, przez co młoda tkanka roślinna pozostaje odpowiednio uwodniona.

Pod względem chemicznym pektyny są liniowymi polimerami kwasu pektynowego (*D*-galaktopiranouronowego), które są połączone ze sobą wiązaniami

α -1,4-glikozydowymi. W łańcuchu polimerowym niektóre monomery mogą być zastąpione resztami ramnozy połączonej wiązaniem α -1-2-glikozydowym, mogą także występować rozgałęzienia zbudowane z cukrów prostych, takich jak galaktoza, arabinoza, ksyloza i fukoza. Wolne grupy karboksylowe, przy atomie węgla C6, są w różnym stopniu zestryfikowane alkoholem metylowym (SE 20–60%). W zależności od stopnia zestryfikowania pektyny dzielimy na wysokoestryfikowane (WE) o SE powyżej 50% i niskoestryfikowane (NE) o SE poniżej 50%. Pozostałe wolne grupy karboksylowe tworzą sole wapnia, magnezu lub sodu, potasu, względnie amonu. W zależności od rodzaju surowca rozróżnia się pektyny jabłkowe, cytrusowe i cytrusowo-jabłkowe.

Pektyny mają zdolność wytwarzania żeli w środowisku kwasowym oraz w obecności cukru. Dzięki temu są stosowane także jako koloidy ochronne, emulgatory w przemyśle kosmetycznym i farmaceutycznym. W Unii Europejskiej są określane symbolem E 440 jako stabilizator i emulgator. Wchodzą również w skład dietetycznych środków wspomagających odchudzanie.

W medycynie pektyny z marchwi i jabłek wchodzą w skład leczniczej diety pektynowej, stosowanej w biegunkach niemowląt. Podawanie pektyn może również podwyższać tolerowanie cukru i stabilizować poziom insuliny u chorych na cukrzyce, a także obniżyć poziom frakcji cholesterolu o niskiej gęstości (LDL). Właściwości adsorpcyjne powodują usunięcie z organizmu różnych toksyn oraz pierwiastków radioaktywnych, takich jak stront i kobalt. Wykazano również, że pektyny mogą aktywować śmierć komórek nowotworowych, mogą więc znaleźć zastosowanie, w leczeniu pewnych typów nowotworów.

W 1811 roku Braconnot wyizolował chitynę, która po celulozie jest najbardziej rozpowszechnionym biopolimerem w przyrodzie. Wyodrębnioną z grzybów substancję, która nie rozpuszcza się w kwasie siarkowym, nazwał *fungine*. Fungina została przemianowana kilka lat później na chitynę, od greckiego słowa *chiton* – tunika, po odkryciu przez francuskiego chemika Auguste'a Odiera (1802–1870), że jest substancją podporową w komórce, wytwarzaną głównie przez stawonogi, skorupiaki, owady i pajęczaki. Znaleziona została również w ścianach podporowych niektórych grzybów i bakterii. Wiąże się z białkiem, tworząc okrywy, które mogą być twarde jak u chrząszczy lub miękkie jak u gąsienic. Nie rozpuszcza się w wodzie i jest odporna na działanie kwasów i zasad. Jej poprawna budowa została opisana dopiero w 1930 roku w pracy doktorskiej szwajcarskiego chemika Alberta Hofmanna (1906–2008), odkrywcy LSD.

Chityna jest liniowym polisacharydem utworzonym z jednostek *N*-acetyloglukozaminy połączonych wiązaniami β -1,4-glikozydowymi, podobnie jak w celulozie. Obecność atomów azotu w chitynie powoduje występowanie silnych międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, przez co chityna wykazuje większą wytrzymałość mechaniczną od celulozy.

Ważną pochodną chityny jest chitozan, otrzymany po raz pierwszy przez francuskiego fizjologa Charles'a Rougeta (1824–1904) w wyniku ogrzewania chityny do wrzenia ze stężonym roztworem wodorotlenku potasu. Chitozan może być

wyekstrahowany również bezpośrednio z muszli skorupiaków, w wyniku deacetylacji chityny, z zastosowaniem wodorotlenku sodu.

Zarówno chityna, jak i chitozan znalazły szerokie zastosowanie w XX i XXI wieku w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym i w bioinżynierii, dzięki właściwościom bakteriobójczym, biodegradowalności i braku toksyczności.

Chitynę stosuje się w dietetyce jako nierozpuszczalny błonnik, który korzystnie wpływa na pracę układu pokarmowego oraz reguluje przemiany tłuszczowe w organizmie.

Z kolei chitozan znajduje coraz większe zastosowanie w kosmetyce i medycynie. Jest między innymi stosowany jako składnik przeciwbakteryjny bandaży i opatrunków. W preparatach kosmetycznych wykorzystuje się zjawisko nawilżania skóry i tworzenia przez chitozan warstwy ochronnej. Dodatek soli chitozanu do szampoonów nadaje włosom połysk i wytrzymałość, ze względu na oddziaływania jonowe pomiędzy białkami chitozanu i włosów. Chitozan ma też inne zastosowania, przykładowo może być składnikiem powłok nasion uprawnych, zwiększającym odporność na choroby, lub stanowić składnik środków zapobiegających psuciu się wina.

Braconnot był również odkrywcą pierwszego tworzywa sztucznego wytworzonego przez chemika. W 1833 roku, działając stężonym kwasem azotowym na drewno lub bawełnę, otrzymał łatwopalny produkt – *xyloidine* (prekursor kolodiu i nitrocelulozy), z którego można było uzyskać szklisty lakier.

11.8.6. SKROBIA I ODKRYCIE ENZYMÓW

Jednym z najważniejszych polisacharydów roślinnych, magazynującym energię, jest skrobia ($C_6H_{10}O_5$)_n, stanowiąca główny składnik m.in. zbóż i ziemniaków. Powstaje w roślinach z glukozy produkowanej w procesie fotosyntezy i służy roślinom jako substancja pokarmowa. Ziarna skrobi nie rozpuszczają się w zimnej wodzie, a w cieplej pęcznią, tworząc kleik skrobiowy.

Skrobia nie jest związkiem jednorodnym. Badając strukturę skrobi, szwajcarski botanik Karl Wilhelm von Nägeli (1817–1891) stwierdził, że ziarna składają się z trudno rozpuszczalnej w wodzie i odpornej na działanie czynników hydrolizujących skrobi celulozowej i z części rozpuszczalnej w wodzie, łatwo hydrolizującej. Z kolei francuski chemik i fizjolog Léon-Gervais-Marie Maquenne (1853–1925) nazwał część rozpuszczalną skrobi amylozą, a nierozpuszczalną amylopektyną. Wprowadzone przez niego nazwy przetrwały do dnia dzisiejszego.

Obydwa składniki skrobi różnią się budową i właściwościami. Amyloza (10–20%) znajduje się we wnętrzu ziarenek skrobi, natomiast amylopektyna (80–90%) tworzy zewnętrzną otoczkę ziarenka. Udział poszczególnych składników jest jednak cechą gatunkową i w konkretnym przypadku może być różny od podanego. Istotne różnice widoczne są w budowie obydwu składników. Amyloza jest polisacharydem o spiralnie

skręconym w helisę nierozgałęzionym łańcuchu, składającym się z 300–600 reszt glukozowych połączonych wiązaniami α -(1,4)-glikozydowymi. Amylopektyna jest polisacharydem rozgałęzionym, zawierającym około 2500 reszt glukozowych. Łańcuchy amylopektyny są wielokierunkowo rozgałęzione, rozgałęzienia występują średnio co 25 reszt glukozowych, a każdy zawiera od 20 do 25 jednostek *D*-glukozy. W łańcuchu głównym i bocznych powiązane są wiązaniami α -(1,4)-glikozydowymi, natomiast w rozgałęzieniach wiązaniem α -(1,6)-glikozydowym. Przedstawione różnice w budowie odpowiadają za wiele różnic we właściwościach i reaktywności tych biopolimerów. Warto zwrócić uwagę np. na to, że tylko amylopektyna ma właściwości klejotwórcze.

W 1812 roku rosyjski chemik pochodzenia niemieckiego, Gottlieb S. Kirchoff (1764–1833), przeprowadził pełną hydrolizę skrobi. Podczas ogrzewania zawiesiny skrobi w wodzie stwierdził, że w temperaturze wrzenia nie zachodziła żadna zmiana skrobi. Po dodaniu kilku kropli stężonego kwasu przed wrzeniem skrobia uległa rozzerwaniu z wytworzeniem glukozy, a kwas, który wyraźnie ułatwił zajście reakcji, nie uległ zmianie. W 1814 roku Kirchoff uzyskał również inny produkt hydrolizy skrobi, disacharyd glikozydowy, maltozę. Zastosowana przez niego metoda, jak znacznie później stwierdzono, była metodą enzymatyczną.

W 1835 roku szwedzki chemik Jöns Berzelius (1779–1848) nazwał, zaobserwowany przez Kirchoffa, proces z użyciem substancji ułatwiającej zajście reakcji i nieulegającej w wyniku zajścia tej reakcji żadnej zmianie procesem katalitycznym, od greckich słów *kata* (w dół) i *lyein* (poluzować). W przypadku procesu prowadzącego do otrzymania maltozy znany francuski chemik Louis Pasteur nazwał katalizatory tego typu, jakie zastosował Kirchoff, fermentami i określił je jako odrębne żywe organizmy. W 1897 roku niemiecki biochemik Eduard Buchner (1860–1917) wyizolował katalizatory, które wywołują fermentację alkoholową, i ustalił, że są to substancje chemiczne. Wydzielił inwertazę, zymazę i laktazę, a niemiecki fizjolog Willy Kühne (1837–1900) zaproponował dla takich związków nazwę enzymy, która pochodzi z połączenia dwóch słów greckich *en* – w i *dzýmē* – zaczyn, czyli „w zaczynie”.

Również francuski chemik Anselme Payen (1795–1878), w 1833 roku, określił, że skrobia jest zbudowana z cząsteczek glukozy i wyizolował z ekstraktu słodowego substancję katalizującą konwersję skrobi do cukru. Nazwał ją diastazą. Obecnie diastaza nazywana jest amylazą. Jest więc pierwszym odkrytym enzymem. To właśnie Payen wprowadził końcówkę *-ase* (w języku polskim *-aza*) używaną do określenia enzymów i *-ose* (w języku polskim *-oza*) dla nazw węglowodanów. Payen znany jest również z tego, że jako pierwszy wyizolował z drewna substancję, dla której wprowadził nazwę celuloza.

W 1862 roku niemiecki botanik Julius von Sachs wykazał, że skrobia powstaje w procesie fotosyntezy.

11.8.7. CELULOZA

Kolejnym produktem naturalnym, którym zainteresowano się w XIX wieku, była celuloza, czyli błonnik, naturalny polisacharyd występujący na ziemi w największej ilości. Na przykład bawełna jest prawie czystą celulozą, a drewno zawiera jej do 50%. Celuloza, po raz pierwszy wyizolowana w 1839 roku przez francuskiego chemika Anselme Payena (1795–1871), jest głównym składnikiem roślinnych błon komórkowych, stąd też pochodzi jej nazwa, od łacińskiego słowa *cellula* – komórka. Powstaje w zielonych częściach roślin w wyniku biosyntezy, przez polikondensację cząsteczek β -glukozy. Jest związkami wielkocząsteczkowym ($C_6H_{10}O_5)_n$, gdzie n wynosi od 2500 do 10 000. Celuloza jest nierozgałęzionym polimerem glukozy połączonej wiązaniami β -(1,4)-glikozydowymi. W środowisku kwasowym lub pod wpływem enzymów ulega hydrolizie, początkowo do celobiozy, a produktem końcowym jest β -D-glukoza. Pod wpływem działania kwasów, alkaliów i związków utleniających zachodzi stopniowa degradacja celulozy aż do glukozy.

Celuloza jest istotnym składnikiem pokarmowym roślinożernych zwierząt. U przeżuwaczy znajdujące się w przewodzie pokarmowym bakterie wytwarzają enzym celulazę, niezbędny do rozłożenia celulozy i dlatego zwierzęta te są w stanie trawić trawę i inne rośliny. Jednak większość ssaków, w tym ludzie, nie wytwarza celulazy, a co za tym idzie, nie trawi celulozy. W układzie pokarmowym człowieka znajdują się enzymy mogące hydrolizować tylko wiązania α -glukozydowe. Problem trawienia celulozy dotyczy nie tylko ssaków, przykładowo w świecie owadów żywiące się drewnem termyty mogą trawić celulozę wyłącznie dzięki żyjącym z nimi w symbiozie bakteriom.

Celuloza charakteryzuje się dużą wytrzymałością mechaniczną, nie rozpuszcza się w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych. Rozpuszcza się natomiast w tak zwanym odczynniku Schweizera ($[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2](OH)_2 \cdot H_2O$, odkrytym w 1857 roku przez profesora chemii uniwersytetu w Zurychu – Mathiasa Eduarda Schweizera (1818–1860). Odczynnik ten otrzymał przez rozpuszczenie wodorotlenku miedzi w stężonym wodnym roztworze amoniaku.

Hilaire Bernigaud de Chardonnet (1839–1924), chemik i przemysłowiec pochodzenia francuskiego, w 1884 roku otrzymał z celulozy najstarszy sztuczny jedwab (tzw. jedwab nitrocelulozowy lub jedwab kolodionowy). Jedwab kolodionowy otrzymywany jest z roztworu nitrocelulozy (azotan celulozy) w mieszaninie alkoholu etylowego z eterem. W metodzie opracowanej przez Chardonnetta ciecz do przędzenia (tzw. kolodium) przetłaczana jest przez dysze o niewielkiej średnicy do osrodka, w którym ulega ona koagulacji, tworząc pojedyncze włókno. Kilka takich włókien spleta się razem, by utworzyły nić. Sam pomysł wytworzenia syntetycznej nici, zastosowane kolodium (nitroceluloza) i użyta zasada wytwarzania nici nie były nowatorskie, bo opisywane wcześniej przez innych, ale dopiero hrabia de Chardonnet potrafił te pomysły połączyć w całość i niezależnie od innych opracował metodę produkcji oraz zastosował ją w praktyce. Swoje opracowanie opatentował w 1884 roku w Akademii Nauk w Paryżu.

W 1889 roku, na międzynarodowej wystawie w Paryżu, zaprezentował aparat przędzalniczy własnej konstrukcji, na którym wytwarzał z nitrocelulozy nici i rozdawał je zwiedzającym. Wreszcie na przełomie 1890 i 1891 roku jako pierwszy na świecie założył fabrykę jedwabiu sztucznego w Kessel Spreitenbach w Szwajcarii. W 1895 roku uruchomiona została kolejna fabryka w rodzinnym mieście de Chardonneta w Besancon we Francji. Produkcja sztucznego jedwabiu jego metodą została zaniechana dopiero około 1930 roku, kiedy zastąpiły ją inne metody syntezy włókien celulozowych.

W wyniku przetłaczania roztworu celulozy w odczynniku Schweizera przez wąskie dysze do zakwaszonej wody otrzymywano jedwab miedziowy, będący włóknami czystej celulozy. Proces ten, nazwany metodą miedziową, opracowany został w 1890 roku przez francuskiego chemika, L. Despaissisa. Autorowi nie udało się jednak doprowadzić do przemysłowego wdrożenia swej metody. Dopiero chemik Max Fremery i inżynier Johann Urban, pracujący w nadreńskiej fabryce żarówek Dr. Max Fremery & Co. w Oberbruch, opracowali przemysłowe rozwiązanie dla metody miedziowej i w 1897 roku złożyli wniosek patentowy, firmując go, ze względów ekonomicznych, nazwiskiem niemieckiego chemika Hermanna Pauly'ego. W 1899 roku założyli w Elberfeld w Niemczech Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG, a w 1900 roku uruchomili w siedzibie w Oberbruch halę z 18 przędzalniami produkującymi włókna tą metodą. Od tego momentu produkcja włókien metodą miedziową stała się poważnym konkurentem dla jedwabiu kolodionowego. Obecnie proces ten również jest rzadko stosowany.

Sposób wytwarzania wiskoidu (cieczy przędzalniczej do otrzymywania sztucznego jedwabiu) przez rozpuszczenie w ługu sodowym związku zmerceryzowanej celulozy z siarczkiem węgla opracowali i opatentowali w 1891 roku chemicy angielscy Charles Frederick Cross (1855–1935), Edward John Bevan (1856–1921) oraz Clayton Beadle (1868–1917). Wkrótce potem pojawiło się wiele patentów Charlesa Henry'ego Stearna (1844–1919) na metodę otrzymywania nici z wiskoidu w wyniku koagulacji w roztworze soli amonowych. Powstały fabryki w Anglii, Niemczech i Francji, a po zmianie receptury cieczy koagulacyjnej w 1905 roku metoda opanowała niemal cały przemysł sztucznego jedwabiu.

Charles Frederick Cross i Edward John Bevan wynaleźli jeszcze kolejną modyfikację produkcji włókien sztucznych w 1894 roku. Pamiętając o tym, że obecność trzech grup hydroksylowych w każdym merze celulozy powoduje, że celuloza jest bardzo reaktywna chemicznie, ulega stosunkowo łatwo eteryfikacji, estryfikacji i acylowaniu, przeprowadzili estryfikację celulozy bezwodnikiem octowym, otrzymując acetylocelulozę. Po rozpuszczeniu acetylocelulozy w mieszaninie acetonu i alkoholu etylowego otrzymali nowy roztwór przędzalniczy. Roztwór ten przeciskali przez dysze przędzalnicze do komory, w której zamiast cieczy koagulacyjnej zastosowali ciepłe powietrze. Po odparowaniu rozpuszczalnika powstawała bardzo cienka nitka jedwabiu octanowego, charakteryzująca się większą elastycznością i wytrzymałością od włókien wiskozowych. Wyprodukowane z włókien octanu celulozy tkaniny trudno jest odróżnić od tkanin otrzymanych z jedwabiu naturalnego.

11.8.8. BRACIA HYATT I CELULOID

Koniec XIX wieku zaznaczył się również pojawieniem się braków surowców pochodzących z rabunkowej gospodarki prowadzonej na terenie państw kolonialnych. Przykładem mogą być trudności z pozyskaniem kości słoniowej, stosowanej m.in. do produkcji kul bilardowych. W 1862 roku Michael Phelana ustanowił nawet nagrodę w wysokości 10 000 \$ dla wytwórcy odpowiedniego materiału mogącego zastąpić kość słoniową.

John Wesley Hyatt (1837–1920), przemysłowiec amerykański, spędził wraz z bratem Isaiahem kilka lat na poszukiwaniu takiego materiału. Swoje poszukiwania rozpoczęli od utwardzonej formy nitrocelulozy (Parkesine), wynalezionej i opatentowanej w 1856 roku przez angielskiego metalurga i wynalazcę, Alexandra Parkesa (1813–1890), a po raz pierwszy zaprezentowanej szerszemu gronu na międzynarodowej wystawie w Londynie w 1862 roku, oraz ciekłej nitrocelulozy (kolodion) otrzymanej w 1851 roku przez Fredericka Scotta Archera (1813–1857), wynalazcę procesu fotograficznego na mokrym kolodionie. W wyniku tych poszukiwań odkryli rozpuszczające działanie kamfory na azotan celulozy w procesie prowadzonym w umiarkowanej temperaturze i ciśnieniu. A końcowym rezultatem było opracowanie opłacalnego sposobu produkcji stabilnej nitrocelulozy. W 1869 roku na tej podstawie opatentował (patent USA 50359) Celluloid. Produkcję celuloиду, pierwszego termoplastycznego tworzywa sztucznego, rozpoczął w 1870 roku, kiedy to uruchomił fabrykę Albany Dental Plate Company. Początkowo planował produkcję galanterii imitującej wyroby z kości słoniowej, klawiszy do pianina i sztucznych zębów, ale omal nie zbankrutował. Zaczął zarabiać dopiero po tym, jak w 1872 roku doszedł do porozumienia z producentami kul bilardowych i założył Hyatt's Celluloid Manufacturing Company.

Celuloid znalazł również inne zastosowania. Ponieważ można go było barwić przez niewielki dodatek barwników w czasie wytwarzania oraz był łatwy do formowania przy podwyższonej temperaturze (ok. 90°C), były z niego wykonywane m.in. elementy lalek, artykuły użytku codziennego, obudowy piór wiecznych oraz taśmy filmowe i błony fotograficzne. Wadą tworzywa jest niewątpliwie jego łatwopalność, a także niska odporność na działanie związków chemicznych i światła. Wady te sprawiły, że obecnie prawie całkowicie tworzywo to zostało zastąpione przez inne tworzywa termoplastyczne.

Hyatt miał na swoim koncie 238 patentów, w tym pierwszą wtryskarkę do przetwórstwa tworzyw sztucznych, metody ulepszenia młynów do trzciny cukrowej i urządzeń do filtracji wody.

Ze względu na wcześniejsze odkrycia Alexandra Parkesa i jego współpracownika Daniela Spilla (1832–1887) oraz tymczasowy patent braci Spill i Thomasa Jamesa Briggsa z 1863 roku, dotyczący praktycznego zastosowania Parkesine „ulepszeń w produkcji pasków lub opasek napędowych oraz elastycznych rur lub węży”, rozpoczął się spór o pierwszeństwo odkrycia celuloidu. Ów spór pomiędzy brytyjczykami a Hyattem znalazł finał w sądach. Początkowo procesy zakończyły się przyznaniem

w 1880 roku pierwszeństwa odkrycia Aleksandrowi Parkesowi i Danielowi Spillowi, ale w 1884 roku, po rewizji procesu, metoda produkcji i nazwa Celluloid pozostały jednak nadal przy Hyattcie.

11.8.9. GLIKOGEN

Francuski fizjolog Claude Bernard (1813–1878), profesor Collège de France i Sorbony, wykrył w wątrobie zwierząt glikogen. Glikogen, polimer *D*-glukozy zwany „skrobią zwierzęcą”, jest zapasowym materiałem energetycznym w komórkach zwierzęcych. Powstały z glukozy znajdującej się w pożywieniu gromadzi się w wątrobie i mięśniach. Mimo że jego stężenie w wątrobie jest większe, to ze względu na dużą masę mięśni w całym organizmie, zapas glikogenu mięśniowego jest większy. Budową swoją przypomina amylopektynę, ponieważ reszty glukozy połączone są wiązaniami α -(1,4)- oraz α -(1,6)-glikozydowymi, ale ma krótsze łańcuchy i jest bardziej rozgałęziony. Rozgałęzienia w tym przypadku występują co 8 do 12 cząsteczek glukozy. Glikogen może zawierać do 100 000 jednostek glikozydowych i ma masę cząsteczkową większą od skrobi. Występuje w formie ziaren o średnicy 10–40 μm , w których znajdują się enzymy zarówno syntezujące jak i hydrolizujące. Glikogen jest magazynowany w ustroju i wydzielany do krwi pod wpływem insuliny, kiedy komórki wykazują zapotrzebowanie na energię. Ten enzymatyczny proces zwany glikogenolizą zachodzi w wątrobie i mięśniach.

Glikogen występuje również w bakteriach, grzybach i w ziarnach niektórych gatunków kukurydzy.

11.9. TŁUSZCZE I WYNALEZIENIE MARGARYNY

Za pioniera badań nad tłuszczami uważany jest francuski chemik organik, członek francuskiej akademii nauk Eugène Chevreul (1786–1889), który w 1813 roku wyizolował z tłuszczu zwierzęcego kwas margarynowy. Jego badania skupiały się na tłuszczach, wyjaśnił ich budowę oraz zasadę procesu zmydlania. Wyodrębnił kwas stearynowy i oleinowy, a także cholesterol z kamieni żółciowych. W 1823 roku opublikował wyniki swoich badań nad tłuszczami zwierzęcymi, wyjaśnił ich budowę, stwierdził, że są pochodnymi gliceryny i kwasów tłuszczowych. W 1825 roku opatentował otrzymywanie stearyny na drodze hydrolizy łożu. Interesował się również barwnikami roślinnymi, z których wiele wyizolował. W 1861 roku stworzył system barw stosowany w malarstwie, dzielący je na barwy zimne i ciepłe. Prowadził także badania fizykochemiczne. Pod koniec swojego długiego życia zajmował się historią chemii i alchemii. Jego nazwisko, wśród 72 wybitych francuskich naukowców, inżynierów i przemysłowców, zostało umieszczone pod pierwszym balkonem na wieży Eiffla.

Czterdzieści lat po wyizolowaniu kwasu margarynowego, w 1853 roku, niemiecki chemik Wilhelm Heinrich Heintz (1817–1880) z uniwersytetu w Berlinie przeprowadził analizę kwasu margarynowego i stwierdził, że jest mieszaniną kwasu stearynowego i palmitynowego.

11.9.1. MASŁO CZY MARGARYNA?

Po raz pierwszy zamiennik masła wyprodukował w 1869 roku francuski chemik, technolog i specjalista od środków spożywczych, Hippolyte Mège-Mouriès (1817–1880). Ze względu na wygląd otrzymanego produktu, przypominający „perły tłuszczu”, nazwał go oleomargaryną, od greckich słów *márgaron* oznaczającego perłę i *óleo* oznaczającego ciekły tłuszcz, olej. Wkrótce nazwa została uproszczona i skrócona do wyrazu „margaryna”. Pracę wykonał na konkurs ogłoszony przez cesarza Napoleona III, którego celem było otrzymanie tłuszczu alternatywnego dla drogiego masła, nadającego się do wykorzystania przez armię i uboższe klasy społeczne. Margarynę otrzymał z lżejszej frakcji łoju wołowego uzyskanej w wyniku krystalizacji frakcyjnej łoju, a następnie przeprowadzonej w emulsję z wodą i mlekiem. Początkowo sposób otrzymywania margaryny zbliżony był do produkcji masła. Mège-Mouriès po opatentowaniu wynalazku uruchomił produkcję w Passy pod Paryżem. Tym samym przyczynił się do uruchomienia produkcji margaryny we Francji, potem w Europie i Stanach Zjednoczonych Ameryki. W 1871 roku Mège-Mouriès odsprzedał patent na produkcję margaryny holenderskiej spółce Jurgens. W tym samym roku niemiecki farmaceuta Benedykt Klein z Kolonii uruchomił pierwszą fabrykę margaryny Benedykt Klein Margarinewerke.

Również w 1871 roku Henry W. Bradley z Nowego Jorku uzyskał patent na proces wytwarzania margaryny z mieszaniny olejów roślinnych, głównie otrzymywanych z nasion bawełny, z tłuszczami zwierzęcymi. Utrudnienia w dostawach odpowiednich ilości tłuszczu wołowego oraz osiągnięcia Paula Sabatiera (1854–1941) w dziedzinie uwodornienia olejów roślinnych przyczyniły się do wdrożenia metody Bradleya. Z czasem tłuszcz zwierzęcy został całkowicie wyeliminowany z receptury.

Wspomniany Paul Sabatier, francuski profesor chemii uniwersytetu w Tuluzie, prowadził badania uwodorniania związków węgla w obecności stałych katalizatorów w postaci rozdrobnionych metali (Fe, Cu, Co, Ni, Pt), które doprowadziły do opracowania teorii procesów katalitycznych. W 1912 roku otrzymał Nagrodę Nobla. Był również autorem monografii *La Catalyse en Chimie Organique* (Kataliza w chemii organicznej) wydanej w 1913 roku.

Proces otrzymywania margaryny usprawnił na przełomie XIX i XX wieku chemik niemiecki Wilhelm Normann (1870–1939), opracowując patent na sposób katalitycznego uwodorniania tłuszczów. Metoda Normanna polegała na przepuszczaniu wodoru przez ogrzany olej zawierający katalizator, najczęściej mrówczan niklu, i prowadziła do otrzymania tłuszczów typu *trans*.

Wzrastająca popularność margaryny sprawiła, że jej produkcja osiągnęła w latach 30. XX wieku 2 miliony ton dziennie w skali światowej. Stało się tak również z powodu zastępowania tłuszczów zwierzęcych tańszymi olejami roślinnymi, np. w okresie międzywojennym popularny był tzw. Kunerol, wytwarzany z oleju kokosowego.

Obecnie margaryna produkowana jest w margarynowniach przeważnie z oleju arachidowego, kokosowego, rzepakowego i sojowego. Lepsze gatunki margaryny zawierają składniki pochodzące z tłuszczów zwierzęcych (łój wołowy, oleomargaryna, tran). Uwodornienie oleju prowadzi się do uzyskania konsystencji masła, czyli utwardzenie wynosi około 80–85%, następnie dodaje się wodę lub mleko, dodatki smakowe, barwniki naturalne, oleje, emulgatory. Ponieważ trwałość margaryny wodnej wynosi około 40 dni, a mlecznej około 14 dni (w warunkach suchego i ciemnego pomieszczenia, w temperaturze poniżej 10°C), konieczne jest dodanie konserwantów, najczęściej w postaci benzoesu sodu. Podsumowując, całość produkcji polega na wymieszaniu stopionego tłuszczu z mlekiem lub wodą i dodatkami, a następnie zemulgowaniu mieszaniny w emulsorze. Wytworzoną emulsję poddaje się chłodzeniu na bębnach obrotowych oziębianych od wewnątrz. Zestaloną emulsję wyrabia się w gniotownikach i następnie pakuje.

Od wielu lat bardzo często zadawane jest pytanie masło czy margaryna? Jedno i drugie ma zarówno swoich zwolenników, jak i przeciwników. Zwolennicy masła zarzucają margarynie obecność tłuszczów *trans*, natomiast przeciwnicy masła mówią o obecnym w nim cholesterolu, którego nie zawiera margaryna. Receptura margaryny wciąż ulega modyfikacjom mającym na celu usunięcie lub niewytwarzanie w czasie produkcji niepożądanych składników. Niewątpliwą zaletą margaryny jest łatwość jej przyswajania przez organizm wynosząca 95,5% oraz jej wysokokaloryczność (7900 kcal/kg).

11.10. CHOLESTEROL

Ważnym związkiem odkrytym w XIX wieku był cholesterol. W 1770 roku lekarz i chemik francuski François Poulletier de La Salle (1719–1788) wyizolował z kamieni żółciowych kryształy cholesterolu. Nazwę cholesterol wprowadził w 1815 roku chemik francuski Eugène Chevreul (1786–1889). Utworzył ją od greckich słów: *cholé* – wątroba oraz *steros* – ciało stałe. Cholesterol jest związkiem endogennym, w postaci wolnej lub w formie estrów występuje praktycznie we wszystkich organizmach zwierzęcych i roślinnych. Jest ważnym składnikiem fizjologicznym komórek, uczestniczy w budowie błon komórkowych, jest prekursorem w syntezie witaminy D oraz hormonów steroidowych. Jego obecność we krwi stwierdzono w pierwszej połowie XIX wieku. Cholesterol występuje również w pożywieniu, w przeciętnej dziennej diecie znajduje się go od 1 do 2 gramów.

Cholesterol (cholest-5-en-3-β-ol) zaliczany jest do steroidów, czyli grupy związków chemicznych, których szkieletem jest 1,2-cyklopentanoperhydrofenantren (steran).

Prawidłowy wzór stechiometryczny cholesterolu $C_{27}H_{45}O$ podany został w 1888 roku przez austriackiego chemika Fridricha Reinitzera (1857–1927). Określenie wzoru strukturalnego cząsteczki nie było łatwe i wynikało między innymi z jej rozmiaru i obecnych w strukturze 8 centrów chiralnych, co pociąga za sobą teoretycznie możliwość występowania 256 izomerów. Prawidłową przestrzenną budowę cząsteczki wyjaśniono dopiero w 1955 roku, co dało początek szybkiemu rozwojowi chemii sterydów. Cholesterol zbudowany jest z czterech skondensowanych w konfiguracji *trans* pierścieni, w tym trzech sześciocłonowych i jednego pięciocłonowego. Pierścienie te są oznaczone kolejnymi literami alfabetu łacińskiego: A, B, C i D. Jest alkoholem steroidowym (sterolem) posiadającym wiązanie podwójne między 5 a 6 atomem węgla, w położeniu 3 znajduje się grupa hydroksylowa, a przy 17 atomie węgla występuje ośmiowęglowy łańcuch.

Cholesterol, poprzez odkładanie się na ściankach naczyń krwionośnych, powoduje zmniejszenie ich światła i elastyczności. Ze względu na charakter diety mieszkańców krajów rozwiniętych jest on odpowiedzialny za choroby takie jak: miażdżycę, dolegliwości układu krążenia oraz kamica żółciowa.

Różnorodne działanie cholesterolu zależy od rodzaju białka, z którym się wiąże. Razem z triacyloglicerolami transportowany jest w krwi za pomocą kilku rodzajów lipoprotein. Rozróżniamy następujące rodzaje lipoprotein:

LDL (*Low-Density Lipoprotein*) – lipoproteiny o niskiej gęstości, tak zwany „zły” cholesterol, przenoszą około 60% zawartości cholesterolu we krwi i po połączeniu z innymi substancjami powodują powstawanie blaszek miażdżycowych na ściankach tętnic.

VLDL (*Very Low-Density Lipoprotein*) – lipoproteiny o bardzo niskiej gęstości, przenoszą około 15% zawartości cholesterolu we krwi i są substratem do produkcji frakcji LDL cholesterolu, przez co także zwiększają ryzyko miażdżycy.

HDL (*High-Density Lipoprotein*) – lipoproteiny o wysokiej gęstości, tak zwany „dobry” cholesterol, przenoszą około 20% zawartości cholesterolu we krwi, zawierają w swoim składzie głównie lecytynę, która działa jak detergent, dzięki czemu rozpuszcza blaszki miażdżycowe na ściankach tętnic.

W organizmie największe ilości cholesterolu zużywane są w wątrobie do wytwarzania kwasów żółciowych i ich soli, związków odgrywających ważną rolę w procesie trawienia. Stężenie cholesterolu w osoczu jest zmienne i wynosi około 130–260 mg/dl.

O znaczeniu i roli cholesterolu w organizmie świadczy fakt, że w latach 1927–1985 przyznano 11 razy Nagrodę Nobla z dziedziny chemii i medycyny za prace z nim związane.

11.11. FOTOSYNTeza I CHLOROFIL

W XIX wieku nastąpił dalszy rozwój badań, zapoczątkowanych jeszcze w poprzednim wieku, nad procesem asymilacji ditlenku węgla przez rośliny oraz występującym w nich zielonym barwnikiem i jego rolę.

W 1771 roku Joseph Priestley, chemik, fizyk i odkrywca tlenu, stwierdził, że przyswajaniu ditlenku węgla przez rośliny towarzyszy wydzielanie tlenu. Dwa lata później francuski chemik Hilaire Martin Rouelle (1718–1779) wyekstrahował alkoholem etylowym z materiału roślinnego zielony barwnik. Z kolei holenderski fizjolog, biolog i chemik Jan Ingenhousz (1730–1799) stwierdził w 1779 roku, że odpowiedzialne za wytwarzanie tlenu są zielone części roślin i do zachodzenia tego procesu konieczne jest światło. Odkrył, że w obecności światła rośliny wydzielają tlen, a w ciemności ditlenek węgla oraz że ilość wydzielanego tlenu jest większa niż wytwarzanego ditlenku węgla.

Dalszych ważnych odkryć dokonali szwajcarscy botanicy, Jean Senebier (1742–1809) i Nicolas Théodore Saussure (1767–1845), którzy stwierdzili, że rośliny zielone syntezują związki organiczne z ditlenku węgla i wody. W 1796 roku Senebier, autor pierwszego podręcznika o fizjologii roślin *Physiologie végétale*, wykazał, że oświetlane rośliny pochłaniają ditlenek węgla i wydzielają tlen. Pięć lat później Saussure powtórzył doświadczenie Senebiera i udowodnił, że rośliny pobierają azot nie z powietrza, lecz z gleby oraz potwierdził udział wody w procesie. Wyniki tych badań Saussure opublikował w 1804 roku w dziele *Recherches chimiques sur la végétation* (Badania chemiczne roślinności).

W 1817 roku doszło do wyizolowania chlorofilu, najważniejszego związku obecnego w roślinach zielonych, bez którego nie może zachodzić fotosynteza, a tym samym podtrzymującego życie na ziemi. Dokonali tego sławni francuscy farmaceuci i chemicy, Pierre Joseph Pelletier (1788–1842) i Joseph Bienaimé Caventou (1795–1877), współpracujący ze sobą w Paryżu nad wyodrębnianiem substancji czynnych z surowców roślinnych. Jako pierwsi wyizolowali z liści zielony barwnik i nazwali go chlorofilem, od greckich słów *chloros* – zielony i *phylon* – liść. Z Pelletierem, w czasie swojego pobytu w Paryżu, współpracował i publikował znany polski chemik Filipe Walter (1810–1847). Pelletier i Caventou zasłynęli również z odkrycia w 1818 roku strychniny i w 1820 roku chininy oraz syntezy pierwszego związku polijodkowego – trójjodku strychniny. Ich osiągnięcia uhonorowano pomnikiem z brązu w Paryżu, który podczas II wojny światowej niestety został przetopiony przez niemieckich okupantów na amunicję.

Pomimo że już na przełomie XVIII i XIX wieku wiedziano, że zielone części roślin muszą brać udział w przyswajaniu ditlenku węgla z powietrza i że niezbędnym czynnikiem tego procesu jest światło, nie kojarzono tego z wyizolowanym przez Pelletiera i Caventou chlorofilem. Dopiero francuski lekarz, botanik i fizjolog René Joachim Henri Dutrochet (1776–1847) w 1837 roku jako pierwszy uznał, że chlorofil musi brać udział w procesie fotosyntezy. Prace Dutrocheta potwierdził niemiecki lekarz i fizyk Julius Robert von Mayer (1814–1878), stwierdzając, że rośliny za pomocą chlorofilu konwertują energię światła słonecznego w energię chemiczną.

W 1865 roku niemiecki botanik i fizjolog Julius von Sachs (1832–1897) wykazał, że chlorofil nie jest rozproszony w całej komórce roślinnej, ale znajduje się w specjalnych strukturach zwanych chloroplastami. Sachs był profesorem w Würzburgu, a następnie we Fryburgu. Zajmował się fizjologią, głównie zaś działaniem światła i ciepła

na rośliny, m.in. procesem asymilacji ditlenku węgla. Główne jego prace dotyczyły fotosyntezy, ponadto dowiódł powstawanie skrobi w chloroplastach w obecności ditlenku węgla. W 1865 roku dowiódł, że w czasie ekspozycji słonecznej chlorofil znajdujący się w chloroplastach katalizuje reakcje fotosyntezy.

Wpływ długości fali świetlnej na efektywność fotosyntezy stwierdził w 1882 roku niemiecki botanik i fizjolog Theodor Wilhelm Engelmann (1843–1909) i doświadczalnie udowodnił, że konwersja energii świetlnej w energię chemiczną zachodzi tylko przy świetle czerwonym i niebieskim. Rok później wykonał po raz pierwszy widmo absorpcyjne chlorofilu.

Nazwę fotosynteza dla procesu syntezy związków organicznych w obecności chlorofilu i światła zaproponował po raz pierwszy, dopiero w 1893 roku, amerykański botanik Charles Reid Barnes (1858–1910). Wcześniej proces pochłaniania CO₂ przez rośliny w obecności światła nazywano asymilacją.

Początkowo zakładano, że chlorofil jest pojedynczym związkiem, lecz irlandzki fizyk George Gabriel Stokes (1819–1903) z Cambridge wykazał na podstawie badań spektroskopowych, że jest mieszaniną dwóch form. Potwierdził to angielski geolog Henry Clifton Sorby (1826–1908), który zajmował się również badaniami spektroskopowymi substancji organicznych pochodzenia naturalnego. Dokonał rozdzielania chlorofilu na dwa barwniki między niemieszające się rozpuszczalniki.

Współpracujący ze sobą w latach 1897–1901 dwaj polscy uczeni, profesor chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego Leon Marchlewski (1869–1946) oraz lekarz, chemik i fizjolog, profesor Marceli Nencki (1847–1901), odkryli chemiczne podobieństwo w budowie chlorofilu i heminy, czerwonego barwnika krwi.

Badaniami procesu asymilacji węgla oraz pobierania i rolą azotu w roślinach zajmował się również francuski chemik, specjalista z zakresu chemii rolniczej, Jean Baptiste Boussingault (1802–1887), profesor Uniwersytetu w Lyonie, Konserwatorium Sztuki i Rzemiosła w Paryżu, a następnie Uniwersytetu Paryskiego. Wykazał, że rośliny pozyskują węgiel z ditlenku węgla z atmosfery. Jeszcze przed Liebigiem sformułował mineralną teorię odżywiania roślin. Boussingault jako pierwszy zwrócił uwagę na krążenie pierwiastków w przyrodzie. Twierdził, że azot jest niezbędny dla roślin i zwierząt oraz że rośliny absorbują go nie z atmosfery, ale z azotanów obecnych w glebie.

Boussingault znany jest z odkrycia i wyodrębnienia z owoców jarzębiny (*Sorbus aucuparia*) sorbitolu, alkoholu sześciowodorotlenowego. Ze względu na słodki smak i brak toksyczności, sorbitol znalazł zastosowanie jako stabilizator oraz środek do utrzymywania wilgotności i tekstury produktu, zwłaszcza w wyrobach dla diabetyków. Dodatkowym jego atutem jest fakt, że nie jest pożywką dla mikroorganizmów. Sorbitol tworzy związki kompleksowe z metalami takimi jak Fe, Co, Mo i Cu, dzięki czemu zapobiega samoutlenianiu tłuszczów, które jest katalizowane przez jony tych metali. W wykazie numerów Europejskiego Urzędu do Spraw Bezpieczeństwa Żywności sorbitol ma symbol E 420. W przemyśle jest surowcem do produkcji witaminy C.

Boussingault był również autorem 8-tomowego dzieła *Agronomie, chimie agricole et physiologie* (Agronomia, chemia rolnicza i fizjologia).

11.12. KAROTENOIDY

Ważną grupę wśród substancji barwnych stanowią karotenoidy, czyli żółte, pomarańczowe lub czerwone barwniki roślinne. Biosynteza karotenoidów zachodzi na tak zwanym szlaku izoprenoidowym, a produktem pośrednim jest polienowy węglowodór alifatyczny fitoien $C_{40}H_{64}$.

Po raz pierwszy termin karoten zaproponował w 1831 roku niemiecki chemik Heinrich Wilhelm Ferdinand Wackenroder (1798–1854) dla substancji w postaci rubinowoczerwonych kryształów, którą wyodrębnił z korzenia marchwi zwyczajnej *Daucus carota* L. – stąd ich nazwa.

Karotenoidy dzieli się na dwie podstawowe grupy. Pierwszą z nich stanowią układy węglowodorowe, czyli karoteny, drugą ich tlenowe pochodne znane jako ksantofile. Karotenoidy są szeroko rozpowszechnione w przyrodzie zarówno w świecie roślinnym, jak i zwierzęcym, spotykane są również w grzybach i bakteriach. Organizmy zwierzęce nie posiadają zdolności endogennej syntezy karotenoidów, pobierają je wraz z pokarmem roślinnym. Przyjmuje się, że człowiek przyswaja i metabolizuje około 50 z nich.

Pod względem chemicznym karotenoidy są tetraterpenami, które zawierają osiem jednostek izoprenowych. Układ wielu sprzężonych wiązań podwójnych, będący chromoforem, odpowiada za ich intensywne zabarwienie. Obok flawonoidów nadają barwę kwiatom, owocom i liściom. W większości roślin karotenoidy są zwykle niedostrzegalne w zielonych liściach z powodu dominującej obecności chlorofilu. Dopiero w okresie jesieni, wraz ze stopniowym rozkładem chlorofilu, pojawia się charakterystyczny żółto-pomarańczowy kolor pochodzący od karotenoidów. Związki te, choć nie są produkowane przez zwierzęta, odpowiadają także za barwę piór ptaków, muszli skorupiaków oraz skóry niektórych ryb.

Funkcje biologiczne karotenoidów związane są ze zdolnością pochłaniania światła, spełniają rolę barwników wspomagających chlorofil podczas fotosyntezy. W organizmach ludzi i zwierząt zapobiegają wielu chorobom, w tym chorobie wieńcowej serca, wykazują również działanie ochronne w stosunku do szkodliwego wpływu światła. Są antyutleniaczami, mają również działanie antykancerogenne w wyniku efektywnego wygaszania aktywnego tlenu w postaci rodników 1O_2 . Niektóre z nich można bowiem traktować jako prekursorzy retinolu, czyli witaminy A.

11.12.1. KAROTENY

Do najważniejszych karotenów należą α -, β - i γ -karoten oraz likopen. Budowę chemiczną β -karotenu ustalił po prawie 100 latach od odkrycia tego związku, w 1930 roku, szwajcarski chemik Paul Karrer (1889–1971). β -karoten jest jednym z najaktywniejszych prekursorów retinolu (witaminy A) oraz jednym z najbardziej cennych antyutleniaaczy. Mimo że w organizmie z jednej cząsteczki β -karotenu mogą powstać teoretycznie dwie cząsteczki witaminy A, to jednak biokonwersja jest znacznie niższa i zależy od źródła prowitaminy, i tak z liści szpinaku wynosi 27:1, a z marchwi 15:1.

W przyrodzie β -karotenowi towarzyszy α -karoten oraz w małym stężeniu γ -karoten, który występuje w ilościach śladowych, zwłaszcza w organizmach grzybów i bakterii. W α -karotenie występują na końcach łańcucha dwa różne pierścienie α - i β -jononu, natomiast w γ -karotenie występuje tylko jeden układ cykliczny, pierścień β -jononu.

Wszystkie naturalne karotenoidy można traktować jako pochodne likopenu – czerwonego barwnika pomidorów (*Solanum lycopersicum* L.). Źródłem likopenu są również inne czerwone owoce, takie jak grapefruit, dzika róża, gujawa.

Likopen jest tak zwanym $\psi\psi$ -karotenem, symetrycznym tetraterpenem, złożonym z 8 jednostek izoprenowych, zawierającym 40 atomów węgla, o budowie polienowej (11 wiązań sprzężonych i 2 izolowane), podobnej do kauczuku naturalnego. Likopen może występować w 72 różnych konfiguracjach geometrycznych, ale w świeżych pomidorach znajduje się głównie *all-trans*-likopen. Po wystawieniu na działanie światła lub ciepła likopen może ulegać izomeryzacji do każdego z wielu izomerów *cis*.

Likopen w odróżnieniu od β -karotenu nie ulega przekształceniu w organizmach do witaminy A. Jego znaczenie wynika przede wszystkim z silnych właściwości antyoksydacyjnych. Znany jest z tego, że skutecznie hamuje procesy nowotworowe, zwłaszcza przewodu pokarmowego, prostaty oraz piersi u kobiet. Ponadto zapobiega rozwojowi miażdżycy i chorób sercowo-naczyniowych, w tym choroby wieńcowej i zawałowi mięśnia sercowego.

Podczas utleniającej degradacji karotenów powstają jonony, trimetylocykloheksenylo-3-buten-2-ony, które są szeroko rozpowszechnione w przyrodzie, między innymi w olejkach eterycznych. Charakterystyczny fiołkowy zapach jononów jest wykorzystywany w perfumerii, a β -jonon jest substratem w syntezie witaminy A.

Wkrótce po odkryciu karotenów nastąpił żywiołowy rozwój badań w tej dziedzinie, co najlepiej obrazuje fakt, że w latach 30. XIX wieku znano tylko 7, w latach 60. XX wieku około 70, a obecnie już kilkaset związków należących do tej grupy.

11.12.2. KSANTOFILE

W 1837 roku Berzelius zidentyfikował w jesiennych liściach żółte barwniki niebędące karotenami, które nazwał ksantofilami (od greckich słów: *ksantos* – żółty, *phyllon* – liść).

Ksantofile są tlenowymi pochodnymi karotenów. Do najważniejszych zalicza się luteinę, kryptoksantynę i zeaksantynę. Związki te spełniają również rolę pomocniczych barwników w fotosyntezie. Luteina i zeaksantyna są silnymi antyoksydantami, korzystnie wpływają na tkanki gałki ocznej i zmniejszają ryzyko powstawania zwyrodnienia płamki w wieku starszym. Luteina jest istotna dla prawidłowego funkcjonowania narządu wzroku, gdyż chroni go przed uszkodzeniami powodowanymi przez wolne rodniki.

11.13. ALKALOIDY

Odkrycia geograficzne przyczyniły się do wzbogacenia ziołolecznictwa europejskiego i rozwoju fitochemii. Poznano, a także przywieziono do Europy wiele cennych roślin, które od wieków stosowano do zwalczania chorób w wielu regionach świata. W pierwszej połowie XIX wieku wyizolowano z surowców roślinnych ważną i liczną grupę związków organicznych o silnym działaniu biologicznym, które nazwano alkaloidami. Termin ten wprowadził w 1819 roku niemiecki aptekarz Carl Friedrich Wilhelm Meissner (1792–1853) do określenia związków o charakterze alkalicznym występujących w roślinach. Nazwa *alkaloid* oznacza podobny do alkaliów i pochodzi z połączenia dwóch słów: arabskiego *al kali* – zasada i greckiego *eidos* – podobny. Większość alkaloidów wykazuje aktywność biologiczną. Od dawna rośliny zawierające alkaloidy i uzyskane z nich wyciągi oraz preparaty były stosowane jako leki lub trucizny. W tym ostatnim zastosowaniu stanowiły olbrzymi problem dla dziewiętnastowiecznej kryminalistyki, gdyż przez długi czas nie potrafiono jednoznacznie identyfikować ich obecności, a tym samym udowodnić, że były narzędziem zbrodni. Stąd często były stosowane przez trucielei, zastępując królujący wcześniej arsenik.

Zasadniczo alkaloidy charakteryzują się obecnością jednego lub więcej atomów azotu w cząsteczce, które nadają im charakter zasadowy. Jednak znane są też alkaloidy o charakterze obojętnym lub lekko kwaśnym.

Alkaloidy występują w komórkach roślinnych głównie w postaci soli kwasów organicznych, takich jak kwas cytrynowy, jabłkowy czy szczawiowy, znacznie rzadziej kwasów nieorganicznych. Ich obecność stwierdzono również u niektórych zwierząt, jak na przykład bufotoniny w jadzie ropuch, kynuryny u niektórych owadów. Obecnie znanych jest około 10 000 alkaloidów naturalnych i syntetycznych.

Alkaloidy klasyfikuje się albo na podstawie pochodzenia: alkaloidy opiumowe, sporyszu, łubinowe, albo na podstawie budowy chemicznej, jak przykładowo purynowe, chinolinowe czy tropanowe.

11.13.1. ALKALOIDY OPIUMOWE

Bogatym źródłem alkaloidów jest opium, które zawiera ich około czterdziestu. Opium otrzymuje się z maku lekarskiego (*Papaver somniferum*), należącego do najstarszych znanych, leczniczych roślin w historii. Roślina ta pochodzi najprawdopodobniej z Azji Mniejszej, obecnie nie występuje w stanie dzikim i jest rośliną uprawową. To właśnie z jego niedojrzałych makówek po nacięciu otrzymuje się mleczny sok, z którego po skrzepnięciu i wysuszeniu na powietrzu uzyskuje się substancję zwaną opium, od greckiego słowa *opion* – sok roślinny.

Opium znali i cenili starożytni Grecy i Rzymianie jako lek nasenny i narkotyczny. W XVI wieku Paracelsus stosował leczniczo alkoholowy ekstrakt opium, który nazwał *laudanum* (łac. *laudare* – chwalić). Opium było również składnikiem uniwersalnego leku na wszystkie dolegliwości o nazwie teriak (w znaczeniu farmakologicznym teriakiem nazywano mieszaninę ziół i różnych substancji chemicznych, której przypisywano bardzo szerokie działanie lecznicze). Preparat ten opisywany był w wielu farmakopeach europejskich. Tym samym mianem określano również roślinę driakiew (*Scabiosa* L.), którą stosowano na różne dolegliwości. Jednak już w XVIII wieku Albrecht von Haller (1708–1777), szwajcarski lekarz, fizjolog, botanik i poeta zaczął przestrzegać przed możliwością uzależnienia się od opium. Szczególnie silne uzależnienie zaobserwowano w XVIII wieku w Chinach, do tego stopnia, że w 1729 roku kupowanie i zażywanie opium zostało zakazane. Wkrótce potem wprowadzono kary także za wwóz i uprawę maku. Niedługo potem nastąpiła słynna wojna opiumowa (1839–1842), w wyniku której Anglicy w obawie o utratę dużych zysków z handlu opium zmusili Chiny do zniesienia zakazu jego importu. W efekcie na początku XX wieku ponad ¼ dorosłych Chińczyków była uzależniona od narkotyku, co doprowadziło do osłabienia państwa, i to nie tylko pod względem gospodarczym.

Skład opium jest zmienny i zależy od pochodzenia surowca. Zawiera takie alkaloidy jak: morfina (3–23%), narkotyna (5%), kodeina (0,2–6%), papaweryna (1%) oraz w mniejszych ilościach: tebaina, laudanozyna, retykulina, narceina, narkotolina. Psychoaktywne alkaloidy opium nazywane są opiatami.

Wyodrębnienia morfiny w stanie czystym dokonał w 1804 roku niemiecki aptekarz Friedrich Wilhelm Adam Sertürner (1783–1841). Morfina była pierwszym odkrytym alkaloidem w historii. W następnych latach Sertürner badał jej działanie na psach i myszach, a także na swoim organizmie, przez co stał się morfinistą. Pozostawił po sobie wyczerpujący opis ujemnych skutków zażywania morfiny „ku przestrodze następnych pokoleń...”.

Nazwę nawiązującą do Morfeusza, greckiego boga snu, nadał morfinie Gay-Lussac, a wzór sumaryczny $C_{17}H_{19}O_3N$ określił Justus Liebig. Budowę i wzór strukturalny morfiny zaproponował dopiero w 1923 roku brytyjski chemik Robert Robinson (1886–1975).

Morfina jest alkaloidem o szkielecie morfinanu, niewystępującego w naturze czteropierścieniowego węglowodoru o rdzeniu izochinolinu. Dlatego morfinę i jej pochodne zalicza się do alkaloidów izochinolinowych.

Już w 1853 roku francuski lekarz ortopeda Charles Gabriel Pravaz (1791–1853), po wynalezieniu metalowej strzykawki, będącej prototypem współcześnie używanych strzykawek, zaczął aplikować chorym pierwsze iniekcje morfiny. Jako środek przeciwbólowy morfina była stosowana podczas wojny secesyjnej w Stanach Zjednoczonych Ameryki (1861–1865), a następnie w czasie wojny francusko-pruskiej (1870–1871).

Morfina szybko zyskała sławę jako lek przeciwbólowy i nasenny, łatwiejszy w użyciu niż opium, mający działanie depresyjne na ośrodkowy układ nerwowy (OUN). Okazało się jednak, że organizm szybko rozwija tolerancję na morfinę i konieczne są coraz większe dawki, co prowadzi do uzależnienia. Doświadczyły tego setki tysięcy żołnierzy podczas I i II wojny światowej.

Badaniem morfiny zajmował się również brytyjski chemik Charles Romley Alder Wright (1844–1894), pracujący w Mary's Hospital Medical School w Londynie. W wyniku długotrwałego gotowania morfiny z bezwodnikiem octowym, w 1874 roku po raz pierwszy otrzymał diacetylmorfinę, nazwaną później heroiną. Jego odkryciem zainteresował się niemiecki chemik Heinrich Dreser (1860–1924), kierownik laboratorium farmakologicznego firmy Farbenfabriken Bayer & Co w Wuppertalu. To właśnie tu w 1897 roku podwładny Dresera, Felix Hoffmann, znany również jako twórca metody produkcji aspiryny, opracował przemysłową metodę syntezy heroiny, w wyniku acetylowania morfiny bezwodnikiem octowym.

Związek przetestowano na pracownikach laboratorium, którzy czuli się po jego zażyciu, jak to określili, heroicznie (niem. *heroisch*), dlatego też nazwano go heroiną. Już w rok później heroina została zarejestrowana jako lek, „nieuzależniający substytut morfiny”. Heroina była szeroko reklamowana, jej próbki rozsyłano lekarzom na całym świecie, nawet lekarzom chińskim. Opracowany środek przeciwkaszlowy, w skład którego wchodziła heroina, uważano za tak bezpieczny, że w postaci syropu podawano go niemowlętom.

Jak to już nieraz bywało, dążność do szybkiego zysku zasłaniała oczy producentom heroiny na skutki uboczne zawierających ją preparatów. Heroina, dzięki grupom acetylowym, szybciej niż morfina pokonuje barierę krew–mózg, przez co jest od niej bardziej niebezpiecznym narkotykiem. Już w roku 1902 francuscy i amerykańscy lekarze zaczęli donosić o przypadkach uzależnienia, a firma Bayer zaprzestała produkcji heroiny w 1913 roku. Obecnie wiadomo, że heroina ulega w organizmie szybko biotransformacji pod wpływem enzymów esteraz do aktywnego metabolitu 6-monoacetylmorfiny (6-MAM). To właśnie jemu przypisuje się głównie odpowiedzialność za narkotyczne skutki zażywania heroiny.

Drugi ważny alkaloid opiumowy, kodeinę, 3-metylmorfinę (eter metylowy morfiny) wyizolował w 1832 roku francuski chemik Pierre-Jean Robiquet (1780–1840). Nazwa alkaloidu pochodzi od greckiego słowa *kodeia*, oznaczającego makówkę.

Kodeinę można również otrzymać syntetycznie z morfiny drogą *O*-metylowania. Metylacja grupy fenolowej powoduje, że kodeina działa słabiej przeciwbólowo, ale jest także mniej toksyczna niż morfina. Stosuje się ją w leczeniu jako środek przeciwkaszlowy w postaci fosforanu.

Kolejnym alkaloidem otrzymanym z opium była tebaina, eter dimetylowy morfiny (*O,O'*-dimetylmorfina), wyizolowana w 1835 roku przez francuskiego chemika Pierre'a Josepha Pelletiera. Alkaloid występuje w małych ilościach w opium (około 0,4%), ale jak się okazało, w znacznie większych ilościach jest obecny w korzeniach maku przykwiatkowego (*Papaver bracteatum* Lindl.), który jest podstawowym źródłem jej pozyskiwania. Stwierdzono, że w biosyntezie tebaina jest prekursorem morfiny. Można ją również otrzymać syntetycznie przez wyczerpujące metylowanie morfiny.

Tebaina posiada słabe właściwości narkotyczne, lecz nie powoduje uzależnienia, jest toksyczna i wywołuje silne skurcze. Nie znalazła szerszego zastosowania w medycynie, natomiast jest wykorzystywana jako surowiec do produkcji innych opioidów, między innymi kodeiny i naloksonu, ważnych związków używanych do produkcji leków przeciwbólowych i przeciwkaszlowych.

W ramach walki z narkomanią Światowa Organizacja Zdrowia (World Health Organization, WHO) proponuje rozszerzenie upraw maku przykwiatkowego, co powinno doprowadzić do ograniczenia upraw maku lekarskiego.

Z opium wyizolowana została również w 1848 roku papaweryna (0,5–1%) przez niemieckiego chemika Georga Mercka (1825–1873), który podał jej wzór empiryczny. Strukturę alkaloidu określił austriacki chemik Guido Goldschmiedt (1850–1915). Papaweryna, czyli 1-[(3,4-dimetoksyfenylo)-metylo]-6,7-dimetoksyizochinolina, jest środkiem silnie rozkurczającym mięśnie gładkie narządów wewnętrznych i z tego powodu jest szeroko stosowana w przypadku kolek przewodu pokarmowego, zaburzeń pracy dróg żółciowych i moczowych.

W 1819 roku z owoców pieprzu czarnego (*Piper nigrum*) został wyizolowany alkaloid o nazwie piperyna. Dokonał tego duński fizyk, syna aptekarza, Hans Christian Ørsted (Oersted) (1777–1851). Pieprz czarny jest krzewem uprawianym w krajach obszaru okołorównikowego. W medycynie azjatyckiej stosowano go w leczeniu różnego typu dolegliwości trawiennych, a także w przypadku bólu stawów, chorób serca, a nawet anginy i gangreny. W krajach europejskich nasiona pieprzu są stosowane prawie wyłącznie jako przyprawa.

Syntetycznie piperynę otrzymał po raz pierwszy, prawie 70 lat później, niemiecki chemik organik Leopold Rügheimer (1850–1917), działając chlorkiem piperoylu na piperydynę. Piperyna (1-piperoilopiperodyna) jest amidem kwasu piperynowego i piperydyny. Nie posiada charakteru zasadowego i nie tworzy soli z kwasami, działa drażniąco na błony śluzowe, a ostry smak pieprzu pochodzi właśnie od niej.

Piperyna wzmacnia wydzielanie soków trawiennych i ułatwia wchłanianie różnych witamin, w tym A, C oraz B₆, ponadto β-karotenu, koenzymu Q, selenu, a także kurkumy i zawartej w niej kurkuminy (około 2000%).

Z badań opublikowanych w 2012 roku wynika, że piperyna może blokować powstawanie nowych komórek tłuszczowych oraz obniżać poziom tłuszczów we krwi. To sprawiło, że zaczęto ją uważać za cudowny środek w walce z otyłością. Stwierdzono również, że hamuje mutacje komórek. Z badań *in vitro* prowadzonych na komórkach myszy i szczurów wynika, że może ona hamować rozwój guzów nowotworowych.

11.13.2. ALKALOIDY Z KORZENIA IPEKAKUANY I KŁĄCZA KURKUMY

W 1817 roku dwaj współpracujący ze sobą francuscy chemicy i farmaceuci profesorowie w Szkole Farmaceutycznej w Paryżu, Pierre Joseph Pelletier (1788–1842) i Joseph-Bienaimé Caventou (1795–1877), wyodrębnili alkaloid emetynę z korzenia ipekakuany (*Carapichea ipecacuanha* (Brot.) L.Andersson), zwanej wymiotnicą prawdziwą. Wymiotnica jest wiecznie zielonym krzewem występującym w stanie dzikim w wilgotnych lasach Ameryki Środkowej i Południowej, od Panamy i Nikaragui po Brazylię.

Obok emetyny korzeń zawiera w mniejszych ilościach inne alkaloidy, między innymi cefalinę, która różni się od emetyny ilością grup metoksylowych. Oba związki należą do grupy alkaloidów izochinolinowych i zawierają w cząsteczce jeszcze drugi układ chinolizydynowy.

Preparaty z korzenia ipekakuany wzmagają czynność wydzielniczą w oskrzelach i działają wykrztuśnie, a w większych dawkach działają wymiotnie. Razem z kodeiną wchodzi w skład preparatu przeciwkaszlowego Tussicodin. Natomiast chlorowodorek emetyny jest lekiem o działaniu przeciwpierwotniakowym, między innymi zabija pełzaka czerwoni. Nowsze badania wskazały, że emetyna powoduje cytotoksyczną apoptozę (naturalny proces zaprogramowanej śmierci komórek) wielu rodzajów ludzkich nowotworów.

Na początku XIX wieku chemicy europejscy zainteresowali się kurkumą. Kurkuma jest kłączem tropikalnej byliny z rodziny imbirowatych, ostryżu długiego (*Curcuma longa* L.), zwanej także szafranicą lub żółcieniem. Ojczyzną kurkumy jest Azja Południowo-Wschodnia, a tradycja uprawy sięga pięciu tysięcy lat wstecz. Do Europy trafiła z Indii. Stosowana jest w kuchni azjatyckiej, a obecnie również na całym świecie, głównie jako składnik znanej przyprawy curry. Ponadto powszechnie jest stosowana jako żółto-pomarańczowy barwnik spożywczy. Kłącze kurkumy ma intensywnie żółte zabarwienie, pochodzące od barwników, kurkuminoidów, do których należą takie związki jak kurkumina (ok. 70%), demetoksykurkumina (ok. 15%) i bis-dimetoksykurkumina (ok. 3%).

Najbardziej znaną substancją aktywną kurkumy jest kurkumina (diferuloilometan), która jest zbudowana z dwóch reszt kwasu ferulowego (kwasu 4-hydroksy-3-metoksy-cynamonowego) połączonych atomem węgla. Otrzymana została metodą ekstrakcyjną z kłączy ostryżu długiego. Po raz pierwszy została odkryta w 1815 roku przez Heinricha

Augusta Vogela (1778–1867) i Pierre'a Josepha Pelletiera, którzy nazwali ją kurkumina. W 1842 roku syn H.A. Vogela, August Vogel Jr. (1817–1889), profesor chemii rolnej Uniwersytetu w Monachium, uzyskał czysty preparat kurkuminy, ale nie ustalił jej wzoru. Strukturę kurkuminy wyjaśnili dopiero w 1910 roku polscy chemicy Stanisław Kostanecki (1860–1910), Janina Miłobędzka (?–?) i Wiktor Lampe (1875–1962) i stwierdzili, że jest to dimeryczna pochodna kwasu ferulowego (diferuloilometan).

Kurkumina jest silnym przeciwutleniaczem polifenolowym, o właściwościach przeciwzapalnych, przeciwbakteryjnych, a także przeciwwirusowych. Ponadto działa żółciopędnie, obniża poziom cukru oraz cholesterolu we krwi, przyspiesza gojenie ran, jak również korzystnie wpływa na układ nerwowy. Okazało się również, że ma właściwości inhibicyjne w stosunku do wirusa HIV oraz spowalnia rozwój nowotworów. Kurkumina badana jest także jako potencjalny środek zapobiegający demencji i chorobie Alzheimera. Badania przeprowadzone na Uniwersytecie Kalifornijskim w Los Angeles wykazały, że kurkumina pobudza organizm do niszczenia białek odpowiedzialnych za chorobę Alzheimera.

Kurkumina jest indykátorem alkacymetrycznym (pH 8–9), przyjmującym w środowisku kwasowym barwę żółtą, a w środowisku alkalicznym brązowoczerwoną.

11.13.3. STRYCHNINA, BRUCYNA I KOLCHICYNA

W 1818 roku Pelletier i Caventou wyizolowali strychninę z nasion fasoli św. Ignacego (*Strychnos Ignatia* Lindl.), drzewiastego krzewu pochodzącego z Filipin oraz Chin. Rok później wyodrębnili kolejny alkaloid brucynę, 2,3-dimetoksystrychninę z kulczyby wronie oko (*Strychnos nux-vomica* L.). Oba związki są alkaloidami indolowymi.

Wzór sumaryczny strychniny określił w 1838 roku francuski chemik Henri Victor Regnault (1810–1878). Skomplikowaną siedmiocykliczną strukturę ustalił dopiero ponad 100 lat później brytyjski chemik Robert Robinson (1886–1975) na podstawie przeprowadzonych reakcji systematycznej degradacji. Prace Robinsona potwierdził badaniami rentgenograficznymi soli strychniny holenderski chemik Johannes Martin Bijvoet (1892–1980). Z kolei syntezę totalną, składającą się z około 30 etapów, przeprowadził w 1954 roku Robert Burns Woodward (1917–1979). Absolutną konfigurację strychniny ustalił w 1956 roku holenderski chemik, profesor Antonius F. Peerdeman (1921–?) na podstawie badań krystalograficznych promieniami X, a metodami chemicznymi potwierdził w 1963 roku niemiecki chemik Hans Eduard Schmid (1917–1976).

Strychnina jest silną trucizną, wywołuje skurcze mięśni i śmierć poprzez uduszenie w następstwie skurczu mięśni oddechowych. Wiadomo, że w 1993 roku strychniną został otruty prezydent Turcji Turgua Ozal. Odtrutką w zatruciach strychniną są barbiturany. Obecnie rzadko bywa stosowana w lecznictwie pod postacią azotanu jako środek pobudzający w zaburzeniach krążenia, oddychania i osłabienia. Dimetoksy pochodna strychniny – brucyna, o bardzo gorzkim smaku, ma działanie około 50-krotnie słabsze

niż strychnina. Wykorzystywana jest jako wzorzec do oznaczania goryczy surowców. Ponadto w chemii organicznej obydwa alkaloidy znalazły zastosowanie w charakterze zasad chiralnych do rozdzielania mieszanin racemicznych kwasów na enancjomery.

W 1818 roku z wysuszonych zmielonych mszyc (*Dactylopius coccus*), żyjących na kaktusach z rodzaju Opuncja w Meksyku, Pelletier i Caventou wyizolowali ciemnoczerwony barwnik – koszelinę. Warto wiedzieć, że do połowy XIX wieku w Polsce barwnik ten pozyskiwano z innego owada, czerwca polskiego (*Porphyrophora polonica*), pasożytującego na korzeniach niektórych roślin. Zbiór owadów odbywał się w czerwcu i stąd wywodzi się polska nazwa owada. W tym samym roku francuscy chemicy wyizolowali z wysuszonych, zmielonych owadów *Dactylopius coccus* (czerwce kaktusowe) barwnik koszenilę, czyli kwas karminowy. Natomiast w 1900 roku Carl Theodor Libermann (1842–1914) i P. Hörnig ustalili budowę strukturalną tego związku. Koszenila jest stosowana w przemyśle farbiarskim, kosmetycznym i spożywczym.

Dwa lata później Pelletier i Caventou odkryli w zimowicie jesiennym (*Colchicum autumnale* L.) kolejny alkaloid – kolchicynę. Zimowit występuje w południowej, środkowej i zachodniej Europie. W średniowieczu był już uważany za roślinę trującą oraz magiczną, noszono jego bulwy w kieszeniach, co miało zapobiegać bólom zębów i chorobom. Okazuje się, że zimowity są toksyczne dla bydła i koni, ale nie są toksyczne dla kóz i owiec. Udowodniono jednak, że mleko kóz i owiec spożywających tę roślinę jest toksyczne dla ludzi. Ponownie ten sam alkaloid wyizolował w 1833 roku i nazwał kolchicyną niemiecki farmaceuta i chemik, profesor uniwersytetu w Heidelbergu, Philippe Lorenz Geiger (1785–1836). Jednak do ustalenia jej struktury doszło dopiero w 1945 roku, kiedy szkocki chemik Michael Dewar (1918–1997) stwierdził, że cząsteczka kolchicyny składa się z trzech pierścieni, jednego aromatycznego sześcioczołowego i dwóch nieznananych siedmioczołowych, z których jeden o strukturze aromatycznej określił terminem tropolonu.

Kolchicyna jest zaliczana do tak zwanych „pseudoalkaloidów” lub „protoalkaloidów”, ponieważ w szkielecie jej cząsteczki nie występuje atom azotu charakterystyczny dla alkaloidów. Jest ona trucizną mitotyczną (hamuje podziały komórek), wykazuje również dość silne działanie przeciwreumatyczne o nieznanym mechanizmie. Stosowana jest w leczeniu dny moczanowej. Jest także badana możliwość zastosowania kolchicyny w terapii przeciwnowotworowej.

11.13.4. KAWA, HERBATA I KOFEINA

Jednym z najbardziej znanych alkaloidów jest kofeina, występująca głównie w owocach krzewu kawowego, którego ojczyzną jest najprawdopodobniej region Kefa położony w górskim obszarze Etiopii, a nazwa pochodzi od słowa arabskiego *quahwah*. Kawowiec arabski (*Coffea arabica*) jest zimozielonym drzewem lub krzewem. Obecnie największe uprawy kawy znajdują się w Brazylii.

Alkaloid z nasion kawy po raz pierwszy wyodrębnił niemiecki chemik Friedrich Ferdinand Runge (1795–1867) w 1819 roku i nazwał go *Kaffebase*. Jak sam powiedział, zrobił to na prośbę sławnego niemieckiego poety Johanna Wolfganga von Goethego. Runge znany jest również z opracowania jednej z metod uzyskiwania cukru z buraków cukrowych. W dwa lata później Pelletier i Caventou ponownie wyizolowali i opisali kofeinę. W tym samym roku, niezależnie od nich, inny francuski chemik i farmaceuta Pierre-Jean Robiquet (1780–1840) także wyizolował i opisał właściwości czystej kofeiny. Robiquet już wcześniej zasłynął z innych odkryć. W 1806 roku, wraz z Louisem Nicolasem Vauquelinem (1763–1829), wyizolował ze szparagów pierwszy aminokwas białkowy – asparaginę, w 1810 roku opisał kantarydynę, w 1817 roku odkrył narkotyne. W kolejnych latach zajmował się również izolacją barwników naturalnych. W 1826 roku, razem z Jean-Jacques'em Colinem (1784–1865), wyizolował czystą alizarynę i purpurynę. Istotnym osiągnięciem było również dokonane w 1832 roku odkrycie i wydzielenie kodeiny.

Z kolei w 1827 roku francuski chemik M. Oudry (?-?) wyizolował nowy związek z liści czarnej herbaty. Herbata jest wiecznie zielonym krzewem lub drzewem z rodziny kameliowatych (*Camelliaceae*). Jej ojczyzną są Chiny i Indie, w których była uprawiana 3000 lat przed Chrystusem. Do Europy została przywieziona w 1517 roku przez Portugalczyków jako lek przeciw malarii. Od VIII wieku jest napojem codziennego użytku. Oudry nazwał odkryty przez siebie związek teiną. Okazało się jednak, że pod względem budowy chemicznej teina jest identyczna z odkrytą wcześniej kofeiną, co niezależnie wykazali w 1938 roku niemiecki farmaceuta i chemik Karl Jobst (1816–1896) oraz holenderski lekarz, farmakolog, profesor chemii na uniwersytecie w Utrechcie, Gerardus Johannes Mulder (1802–1880). Kolejne badania liści herbaty wykazały, że zawiera ona dodatkowo inne ważne substancje biologicznie czynne, takie jak teobrominę, teofilinę i katechiny.

Z ostrokrzewu paragwajskiego (*Yerba-Mate*) została wyizolowana mateina, która także okazała się kofeiną. Ojczyzną ostrokrzewu paragwajskiego jest Ameryka Południowa, gdzie od tysiącleci był używką i rośliną rytualną. Napar z *Yerba Mate* ma działanie stymulujące, pobudzające, gaszące pragnienie, zmniejszające apetyt i lekko przeciwbólowe. W lecznictwie roślina jest stosowana jako środek moczopędny, przy migrenach, bólach reumatycznych, nerwobólach i depresjach. Surowiec obok kofeiny zawiera małe ilości teobrominy i teofiliny.

Bogatym źródłem kofeiny są również owoce Guarany (*Guarana*), rośliny rosnącej w Ameryce Południowej (Brazylia, Wenezuela).

Budowę cząsteczki kofeiny wyjaśnił dopiero pod koniec XIX wieku niemiecki biochemik Hermann Emil Fischer (1852–1919). W 1895 roku przeprowadził totalną syntezę kofeiny, a dwa lata później określił jej wzór strukturalny. Między innymi za te badania otrzymał Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii w 1902 roku.

Kofeina (1,3,7-trimetyloksantyna) jest alkaloidem purynowym, metylową pochodną ksantyny (2,6-dihydroksypuryna), znalezionej w kamieniach pęcherza moczowego w 1817 roku przez Alexandra Johna Gasparda Marceta (1770–1822).

Szkielet kofeiny zbudowany jest z dwóch skondensowanych pierścieni: pirymidynowego i imidazolowego. Atomy w cząsteczce położone są w jednej płaszczyźnie, a cała cząsteczka ma charakter aromatyczny.

Kofeina powoduje rozszerzenie mózgowych i wieńcowych naczyń krwionośnych oraz działa pobudzająco na ośrodkowy układ nerwowy, zwiększa siłę analgetyków oraz działa lekko moczopędnie. Bardzo duże dawki mogą doprowadzić do zapaści, a nawet śmierci w wyniku zablokowania ośrodka oddechowego. Jest najczęściej stosowaną substancją o działaniu psychoaktywnym. Ma również właściwości uzależniające, które obserwowane są przy długotrwałym przyjmowaniu niskich dawek, wynoszących około 130 mg/dobę. Dawka toksyczna kofeiny wynosi 1000 mg.

Obecnie w handlu znajduje się również kawa pozbawiona kofeiny (bezkofeina), której otrzymanie stało się możliwe dzięki pracom francuskiego fizyka Charles'a Cagniarda de la Tour (1777–1859). Cagniard w 1822 roku, prowadząc badania nad zachowaniem się cieczy i jej pary w wysokich temperaturach, zauważył, że pewne substancje powyżej niektórych temperatur nie ulegają procesom parowania i kondensacji. Pozostają w postaci płynu o charakterystycznych właściwościach i następuje zanik granicy między obiema fazami. Tego typu stan 50 lat później nazwano nadkrytycznym, a substancje znajdujące się w nim mają zdolność rozpuszczania innych składników. W XX wieku właściwości te wykorzystano do ekstrakcji, a Cagniard uznaje się za odkrywcę stanu nadkrytycznego. Cagniard zajmował się również badaniem drożdży i wykazał, że drożdże są żywymi organizmami.

Do alkaloidów purynowych zalicza się także teobrominę i teofilinę. Teofilina (1,3-dimetyloksantyna) występuje, razem z teobrominą oraz kofeiną, w liściach herbaty. Została po raz pierwszy wyekstrahowana z liści herbaty i chemicznie zidentyfikowana około 1888 roku przez niemieckiego biochemika Albrechta Kossela (1853–1927). W 1895 roku została po raz pierwszy zsyntezowana przez Emila Fischera i Lorenza Ach (?–?) z kwasu 1,3-dimetylomoczowego. Teofilina jest silnym środkiem moczopędnym i rozkurczającym oskrzela, ma działanie podobne jak kofeina, ale słabiej pobudza ośrodkowy układ nerwowy. Jest stosowana w astmie oskrzelowej, chorobie wieńcowej i nadciśnieniowej. Jako środki cucące stosuje się jej pochodne, teodrenalinę i fenetylinę, której zastosowanie ograniczono, ponieważ ulega biodegradacji do amfetaminy.

Niemiecki profesor biochemii Albrecht Kossel (1853–1927), dyrektor Instytutu Fizjologii w Marburgu i Heidelbergu, zajmował się badaniami substancji białkowych, zwłaszcza aminokwasów i kwasów nukleinowych. W latach 1885–1901 wyodrębnił i nazwał pięć głównych zasad nukleinowych: adeninę, cytozynę, guaninę, tyminę oraz uracyl. W 1896 roku odkrył aminokwas histydynę. Za prace nad białkami, szczególnie nukleinami, otrzymał w 1910 roku Nagrodę Nobla z medycyny.

Teobromina (3,7-dimetyloksantyna) jest głównym alkaloidem nasion kakaowca (*Theobroma cacao*), drzewa kakaowego, którego ojczyzną jest Ameryka Południowa. Związek ten towarzyszy również kofeinie w liściach herbaty i w orzeszkach *Cola*.

Teobromina została wyizolowana w 1842 roku z kakao przez rosyjskiego chemika Aleksandra Woskresenskigo (1809–1880). Nazwa tego alkaloidu pochodzi od nazwy drzewa kakaowego (*Theobroma cacao* L.). Nasiona kakao zawierają około 1,5–2,5% teobrominy i 0,2–2% kofeiny, w małych ilościach występuje także w herbacie. Jej syntezę z ksantyny przeprowadził niemiecki chemik Emil Hermann Fischer w 1882 roku.

Teobromina ma działanie moczopędne, działa silniej niż inne znane roślinne diuretyki. Charakteryzuje się działaniem pobudzającym i rozszerzającym naczynia krwionośne. Teobromina jest również skuteczna w leczeniu kaszlu, nawet bardziej niż kodeina, popularny lek przeciwkaszlowy. Ogólnie jej działanie jest zbliżone do kofeiny. Jest szkodliwa dla niektórych zwierząt, między innymi dla psów, kotów i koni. Zatrucie, najczęściej u psów, może skończyć się nawet śmiercią. Aztekowie i Majowie już od czasów prehistorycznych pili napój ze zmielonych ziaren drzewa kakaowego, który nazywali *chocolati*, używali również rośliny jako środka odurzającego, pili czekoladę razem z psychoaktywnymi roślinami lub grzybami podczas świąt religijnych. Smakoszem czekolady był władca Montezuma. Ziarno kakaowca przywiózł do Europy Krzysztof Kolumb i napój, przygotowany wedle przepisu azteckiego króla, był podawany po raz pierwszy w Europie na dworze hiszpańskim. W 1828 roku Casparus van Houten (1770–1858) opracował i opatentował metodę proskowania nasion kakaowca. Jego syn, holenderski chemik Conrad van Houten (1801–1888) opracował nową prasę hydrauliczną, dzięki której udało się z masy nasion uzyskać około połowę znajdującego się w niej masła kakaowego. Odtłuszczone pozostałości Houten zmielił na proszek, którego mieszalność z wodą polepszył, działając solami alkalicznymi. Podczas tego procesu proszek nabrał ciemniejszej barwy, uzyskał łagodniejszy aromat i smak. W ten sposób otrzymał znane obecnie kakao. Pierwszą czekoladę do jedzenia wyprodukował Anglik Joseph Fry (1728–1879) w 1847 roku, nazywając ją „Chocolate Delicieux a Manger”.

W trakcie wyciskania nasion kakaowca otrzymuje się również olej kakaowy, masło kakaowe (*Oleum Cacao*), jadalny tłuszcz roślinny barwy kości słoniowej i półstałej konsystencji o zapachu kakao. Masło kakaowe znalazło zastosowanie w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym.

Niemiecki chemik Adolph Strecker (1822–1871) wykazał w 1861 roku, że kofeina z kawy, teobromina z kakao i teofilina z krzewu herbacianego są pochodnymi kwasu moczowego.

Urodzony w Raciborzu niemiecki chemik, Wilhelm Traube (1866–1942), w 1900 roku odkrył możliwość syntezy teobrominy z cyjanooctanu. Jednak główną metodą otrzymywania teobrominy jest bezpośrednia ekstrakcja z kakao lub łupek kakao. Traube opracował również metodę syntezy kwasu moczowego, która została zastosowana do otrzymywania zasad purynowych. Uczony, pochodzenia żydowskiego, został zamordowany przez hitlerowców.

11.13.5. MALARIA I CHININA

Pelletiera i Caventou najbardziej rozszławiło odkrycie alkaloidu chininy, znanego i powszechnie stosowanego leku przeciw malarii. Podczas badań właściwości kory drzewa chinowego (*Cortex Cinchonae*) w 1820 roku wyodrębnili związek, który nazwali chininą.

Malaria, zwana inaczej zimnicą, jest jedną z najbardziej rozpowszechnionych i najcięższych chorób ludzkości, wywoływaną przez pasożyta *Plasmodium falciparum*. Obecnie co roku zapada na nią na świecie około 600 milionów ludzi, z których ponad milion umiera. Przeciwmalaryczne działanie wyciągów z kory drzewa chinowego odkryli przed wiekami Indianie peruwiańscy. Od Indian wiedzę przejęli konkwistadorzy. Sproszkowaną korę chinową, jako jedynie skuteczny lek przeciw malarii, zaczęli przysyłać do Europy misjonarze jezuicy i z tego powodu nazwano ją proszkiem jezuitów (*Pulvis jesuitarum*). W języku tubylców dla kory używano określenia *kina-kina*, a następnie w języku łacińskim i hiszpańskim *quina-quina*, stąd wywodzi się nazwa chininy (ang. *quinine*). Natomiast nazwę drzewa chinowego *Cinchona officinalis* L. (chinowiec lekarski) nadał słynny szwedzki przyrodnik, profesor Uniwersytetu w Uppsali, Karol Linneusz (1707–1778) od nazwiska żony wicekróla Peru – hrabiny Anny del Chinchón, ponoć wyleczonej za pomocą kory w 1638 roku.

Jedynymi źródłami dostaw kory były, aż do połowy XIX wieku, Peru i Boliwia. W roku 1752 rząd Peru ustanowił państwowy monopol dla handlu korą chinową. Wywóz nasion i sadzonek chinowców za granicę został zabroniony pod karą śmierci. Podobnie jak w przypadku kauczuku, wykradzono nasiona i sadzonki drzew chinowych i założono wielkie plantacje chinowców w Indiach i na Cejlonie, skąd pozyskiwano korę dla odbiorców w Europie.

Pelletier i Caventou nie opatentowali metody otrzymywania chininy, udostępnili ją do publicznego użytku dla dobra całej ludzkości. Miało to wielkie znaczenie dla walki z malarią, na którą w tym czasie zapadało rocznie około 300 milionów ludzi. W 1820 roku Pelletier razem z J. Berthemotem (?-?) zaczęli produkcję siarczanu chininy z kory chinowej. Dwie fabryki w okolicy Paryża w 1826 roku wyprodukowały z 160 ton kory chinowej około 1800 kilogramów siarczanu chininy.

Chinina jest trucizną protoplazmatyczną, wykazuje właściwości przeciwgorączkowe i przeciwbólowe. Gdy chininę zastosowano w 1836 roku w Algierii, wśród chorych na malarię śmiertelność spadła do 1/6. Dawki lecznicze chininy wynosiły od 500 do 2000 mg. Kora chinowa stosowana była również jako środek wzmagający łaknienie i ogólnie tonizujący. Włoski gorzelnik Antonio Benedetto Carpano (1764–1815) dodał ją razem z ziołami do lokalnego wina i w ten sposób otrzymał wermut. Ze względu na mocno gorzki smak chininy brytyjscy oficerowie stacjonujący w Indiach mieszały ją z sokiem z cytryny i dżinem. W 1858 roku napój ten został opatentowany pod nazwą tonic. Obecnie tonic zawiera znacznie mniej chininy i trudno mówić o jego właściwościach leczniczych. Badania wykazały, że picie toniku prowadzi

do pojawienia się w krwi wykrywalnych ilości chininy, co może prowadzić do zaburzenia równowagi, złego samopoczucia i senności. Z tego powodu zabroniono pić tonic lotnikom przed lotami. W Polsce w 1988 roku został wydany zakaz stosowania chininy w artykułach spożywczych. Obecnie zakaz ten od dawna nie obowiązuje. W 1992 roku wydano zezwolenie na wprowadzenie do obrotu krajowego napojów tonic firmy Schweppes (zawiera chlorowodorek chininy w ilości 7,5 mg/100 ml), w którego składzie zawartość chininy jest zgodna z dopuszczalną zawartością w produktach spożywczych zgodnie z przepisami unijnymi.

Kora chinowców zawiera około 30 alkaloidów, w tym chininę i jej diastereoizomer chinidynę oraz cynchoninę i jej stereoizomer cynonidynę, a także sterole, takie jak: cinchol, kupreol, kwebrachol.

Wzór sumaryczny chininy ($C_{20}H_{24}N_2O$) wyznaczył dopiero po przeszło 30 latach od jej odkrycia, w 1854 roku, niemiecki chemik Adolf Strecker (1822–1871). Poprawną budowę chininy określił po następnych 50 latach niemiecki chemik Paul Rabe (1869–1952), profesor na uniwersytecie w Hamburgu. Dalsze badania nad syntezą i strukturą chininy były prowadzone w XX i XXI wieku. Szkielet chininy złożony jest z pierścienia chinoliny i połączonego z nim w pozycji 4 przez mostek CH_2 układu chinukidynowego. Jest to tak zwany układ rubanu.

11.13.6. NIKOTYNA

W 1559 roku francuski dyplomata i uczyony Jean Nicot Sieur de Villemain (1530–1604), w czasie swej misji dyplomatycznej w Portugalii zafascynował się przywiezionym z Nowego Świata tytoniem i jego leczniczymi właściwościami. Uważano wówczas, że specyfik ten stanowi remedium na różnego rodzaju choroby, guzy nowotworowe, dnę moczanową i inne. W rok później wysłał z Lizbony do królowej Francji nasiona tytoniu oraz list wyjaśniający lecznicze właściwości rośliny. Po powrocie podarował królowej liście wraz z prostym przepisem na preparat na ból głowy (sproszkowane liście podawane do wdychania przez nos). Preparat ten zyskał olbrzymią popularność wśród szlachty francuskiej, a wkrótce w całej Europie. Gdy pokruszony tytoń dotarł do XVII-wiecznej Anglii, znany był już jako tabaka.

Okolo 100 lat po sprowadzeniu tytoniu do Francji okazał się on jednym z pierwszych prawdziwie udanych środków owadobójczych. Odwar z tytoniu zastosowano po raz pierwszy we Francji do zwalczania prześwielika gruszowca (*Tingitis pyri*, *Heteroptera*, *Tingitidae*). Preparaty nikotynowe były od tamtej pory często stosowane w uprawach rolnych. Przykładowo w 1832 roku opublikowany został w Ameryce przepis na przyrządzenie cieczy nikotynowo-siarkowo-wapiennej do zwalczania zarówno szkodników, jak i chorób w sadach. Również w późniejszych latach odwary i napary z tytoniu były powszechnie używane aż do pojawienia się nowoczesnych syntetycznych insektycydów.

W 1753 roku szwedzki przyrodnik Carolus Linnaeus nazwał rodzaj odmian tytoniu *Nicotiana*, na cześć Jeana Nicota.

Chociaż surowa nikotyna w postaci różnego rodzaju ekstraktów znana była od 1571 roku, to dopiero w 1828 roku oczyszczona nikotyna została po raz pierwszy wyizolowana z liści tytoniu. Niemniej pierwsze świadome próby jej izolacji nastąpiły na początku XIX wieku. Pierwszeństwo przypisuje się włoskiemu botanikowi i lekarzowi z Cremony, Gaspare Cerioliemu (1784–1865), który w 1807 roku wyizolował zanieczyszczoną nikotynę i nazwał otrzymany produkt olejkim tytoniowym. W 1809 roku tego samego odkrycia dokonał, bez wiedzy o osiągnięciach Cerioliego, francuski farmaceuta i chemik Louis Nicolas Vauquelin (1763–1829).

Vauquelin był chemikiem o szerokim spektrum swoich zainteresowań. Prowadził badania nad związkami pochodzenia roślinnego i zwierzęcego oraz zajmował się analizą chemiczną. Wykrył dwa nowe pierwiastki: w 1797 roku chrom oraz w 1798 roku beryl. Udało mu się też uzyskać ciekły amoniak pod ciśnieniem atmosferycznym oraz otrzymać eter dietylowy przez odwodnienie etanolu. W 1799 roku wydał pierwszy podręcznik chemii analitycznej. W 1806 roku razem ze swoim młodym asystentem, Pierre-Jeanem Robiquetem (1780–1840), odkryli pierwszy aminokwas, asparaginę. Odkrył także pektyny i kwas jabłkowy w jabłkach oraz kwas kamforowy i chinowy.

XIX-wieczne badania tytoniu i nikotyny nie ograniczały się tylko do samej rośliny tytoniu, m.in. w 1822 roku nikotyna została wykryta w dymie tytoniowym przez Sigismunda Friedrica Hermbstädta (1760–1833), który nazwał ją *Nicotianin* od nazwiska Jeana Nicota.

Nikotynę w czystej postaci udało się uzyskać dopiero w 1828 roku. Wyizolowała ją z liści tytoniu niemieccy badacze z uniwersytetu w Heidelbergu, lekarz Wilhelm Heinrich Posselt (1806–1877) i chemik Karl Ludwig Reimann (1804–1872). Oni też nadali jej obecną nazwę nikotyna. Wzór chemiczny nikotyny ustalił w 1843 roku belgijski chemik Louise Melsens (1814–1886), a potwierdził w 1847 roku francuski chemik Jean-Augustin Barral (1819–1884). Ostatecznie prawidłowa struktura nikotyny została określona dopiero w 1895 roku przez niemieckiego chemika Adolfa Pinnera (1842–1909), urodzonego we Wronkach w Wielkopolsce. Natomiast pierwszą syntezę racemicznej nikotyny przeprowadzili w 1903 roku Amé Jules Pictet (1857–1937) oraz Pierre Crépieux i Arnold Rotschy. Syntezę (S)-nikotyny opisano dopiero w 1951 roku.

Mimo stosunkowo łatwej syntezy nikotyna jest głównie pozyskiwana z naturalnego surowca, tytoniu (*Nicotiana tabacum*). Cząsteczka nikotyny zbudowana jest z dwóch pierścieni heterocyklicznych, pirydyny i pirolidyny, a atom węgla w pozycji 2 stanowi centrum chiralne i dlatego może występować w dwóch odmianach enancjomerycznych. W liściach tytoniu występuje głównie izomer o konfiguracji (S), czyli (S)-3-[2-(N-metylopirolidyno)]pirydyna, ale dym papierosowy zawiera do 10% enancjomeru (R), prawdopodobnie z powodu racemizacji podczas spalania. (S)-nikotyna jest głównym alkaloidem uzależniającym w tabace i innych wyrobach tytoniowych.

Nikotyna w bardzo małych ilościach działa pobudzająco na układ nerwowy, w większych jest silną trucizną. W dawce 60 mg jest dla człowieka śmiertelna, powodując paraliż mięśni oddechowych. Jest unikalną substancją o dwufazowym działaniu psychoaktywnym. W zależności od sposobu inhalowania może działać pobudzająco lub uspokajająco. Ma silne właściwości uzależniające charakteryzujące się tendencją do nawrotów w nawet znacznych odstępach czasu (tak zwany głód nikotynowy). Enancjomer R wykazuje podobne działanie, ale jest około 40-krotnie mniej toksyczny i mniej uzależniający.

Jak już wspomniano, nikotyna przyjmowana w większych dawkach ma wysoką toksyczność i może prowadzić do śmierci. Z tego powodu stała się w XIX wieku również narzędziem trudnych do udowodnienia morderstw. Belgijski chemik i analityk Jean Servais Stas (1813–1891), zajmujący się między innymi medycyną sądową, w 1850 roku opracował metodę wykrywania nikotyny w ciele zmarłego człowieka, która znalazła zastosowanie w kryminalistyce. Pierwszy wyrok dotyczący wykrycia tą metodą nikotyny w ciele ofiary dotyczył morderstwa dokonanego przez belgijskiego hrabię Hyppolyte Visart de Bocarme na jego szwagrze.

11.13.7. WERATRYNA

W 1819 roku pruski farmaceuta Carl Friedrich Wilhelm Meissner (1792–1853) wyizolował zespół alkaloidów z nasion kichawca lekarskiego, nazywanego też sabadylią lekarską (*Schoenocaulon officinale* (Schltdl. & Cham.) A.Gray), rośliny cebulkowej rosnącej na górskich łąkach Meksyku, Gwatemali i Wenezueli, które nazwał weratryną. W artykule poświęconym temu odkryciu, opublikowanym w tym samym roku w *Journal für Chemie und Physik*, po raz pierwszy użył określenia alkaloidy, które weszło później do nazewnictwa chemicznego. Głównymi składnikami mieszaniny były cewadyna, zwana krystaliczną weratryną, oraz weratrydyna, zwana weratryną bezkształtną. Weratryna ślinie drażni błony śluzowe, powodując kichanie, i stąd też pochodzi jej nazwa. Jest też środkiem trującym dla owadów, dlatego była stosowana do zwalczania wszawicy wśród dzieci. Znajduje zastosowanie także jako składnik maści przeciw neuralgii i reumatyzmowi.

11.13.8. OD ASPARAGINY DO AMIGDALINY

Badaniem związków pochodzenia naturalnego zajmował się Pierre-Jean Robiquet (1780–1840), francuski chemik, profesor w École de Pharmacie w Paryżu. Podczas Rewolucji Francuskiej służył w armii jako farmaceuta. W 1806 roku Robiquet razem z Louisem Nicolasem Vauquelinem (1793–1829) wyizolowali z soku szparagów nowy związek, który nazwali asparaginą od łacińskiej nazwy rośliny (*Asparagus officinalis*

subsp. altilis (L.) Cif. & Giacom.). Wyizolowany enancjomer L asparaginy był pierwszym odkrytym połączeniem z nowej, nieznanej dotąd grupy ważnych fizjologicznie związków, nazwanych aminokwasami. Izomer D odkrył w drugiej połowie XIX wieku, w 1886 roku, włoski chemik Arnoldo Piutt (1857–1928) w ługu pokrystalicznym powstającym w trakcie przemysłowej produkcji asparaginy z kiełków wyki. W tym procesie z ekstraktu 6,4 tony kiełków otrzymywano 20 kg produktu.

Odkrycie jest bardzo istotne, ponieważ asparagina jest jednym z 22 aminokwasów, z których zbudowane są białka wszystkich organizmów żywych na ziemi.

W 1809 roku Robiquet wyekstrahował również, ze stosowanego w lecznictwie ludowym korzenia lukrecji (*Radix Glycyrrhizae*), triterpenową saponinę, glicyryzynę. Rok później wyodrębnił terpenoid kantarydynę z chrząszczy, znanych pod wieloma nazwami: pryszczel lekarski, pryszczawka majka lekarska, kantaryda czy mucha hiszpańska (*Cantharis vesicatoria*). Nazwa pochodzi od greckiego słowa *kantharis* oznaczającego chrząszcza. Totalną syntezę kantarydyny przeprowadził w 1951 roku amerykański chemik belgijskiego pochodzenia Gilbert Stork (1921–2017). Kantarydyna jest substancją trującą, porażającą zakończenia nerwowe, w małych ilościach działa pobudzająco i dlatego przez lata istniało błędne przekonanie, że jest bardzo dobrym środkiem pobudzającym popęd płciowy. Utarte chrząszcze i różnego rodzaju ekstrakty z tych owadów były sprzedawane, zwłaszcza przez cyganki, jako afrodyzjaki, napoje i maści miłosne. Używanie tych specyfików mogło doprowadzić do poważnych chorób przewodu pokarmowego i nerek. Sproszkowane chrząszcze wchodziły również w skład bezbarwnej i bezsmakowej trucizny *Aqua Toffana*, popularnej we Włoszech w XVII wieku. Truciznę przygotowała na bazie arseniku zawodowa truciicielka Giulia Tofana i sprzedawała żonom chcącym się pozbyć swoich mężów. Jej proceder trwał prawie 20 lat i zakończył się po wydaniu jej przez winnego w sprawie o morderstwo. Po udowodnieniu winy Tofana została stracona w 1659 roku, a w trakcie przesłuchań przyznała się, że specyfik sprzedała około 600 kobietom. Za skalę zjawiska niewątpliwie odpowiedzialny był sposób traktowania kobiet w XVII-wiecznych Włoszech i ich status społeczny i finansowy. Uprzedmiotowanie kobiety i złe traktowanie w aranżowanych małżeństwach sprawiło, że szukały drogi do zostania szanowaną i zamożną wdową. Alternatywą było pozostanie samotną i utrzymywanie się z pracy seksualnej. Stąd też popyt na produkty typu *Aqua Toffana*.

Niezależnie od Pelletiera i Caventou Robiquet odkrył narkotyne w 1817 roku, a w 1821 roku kofeinę. Pięć lat później wspólnie z Jean-Jacques'em Colinem wyizolował z korzenia marzanny barwierskiej (*Radix Rubiae tinctori*) dwa czerwone barwniki, alizarynę i purpurynę, pochodne antrachinonu.

W 1830 roku wraz z Antoine'em François Boutron-Charlardem (1796–1879) wyodrębnili z gorzkich migdałów (*Amygdalus*) amigdalinę, amygdalinę, glikozyd cyjanogeny, powszechnie występujący w pestkach owoców moreli, wiśni, śliw czy brzośkwiń, nadający im specyficzny gorzki smak i aromat.

Amigdalina, nazywana witaminą B₁₇, jest zaliczana do substancji biologicznie czynnych. Jej budowę i właściwości fizykochemiczne określił dopiero w XX wieku

amerykański biochemik Ernest Krebs Jr. (1911–1996), który zastosował ją w leczeniu chorób nowotworowych i nazwał *Laetrilem*. Po spożyciu amygdalina rozkłada się w organizmie pod wpływem enzymu amygdalazy do glukozy, aldehydu benzoowego i cyjanowodoru, silnej trucizny, i może być przyczyną zatrucia. Mimo że amygdalina jest najbardziej kontrowersyjnym związkiem o działaniu witaminopodobnym i w 1980 roku National Cancer Institute w USA nie potwierdził przypisywanych jej właściwości przeciwnowotworowych, nadal jest bardzo popularnym suplementem, zwłaszcza w Stanach Zjednoczonych.

W 1832 roku Robiquet odkrył i wyizolował z opium kodeinę, najbardziej obok morfiny znany alkaloid opiumowy.

W 1833 roku niemiecki chemik i farmaceuta, profesor uniwersytetu w Heidelbergu, Philipp Lorenz Geiger (1785–1836) wyodrębnił akonitynę z tojadu mocnego (*Aconitum pyramidale* MILL.), jedną z najsilniejszych znanych trucizn roślinnych. Akonityna ma charakter alkaloidu estrowego. Jest połączeniem aminoalkoholu akoniny z kwasami benzoowym i octowym. Toksyczność jej jest związana z charakterem estrowym, natomiast akonina w stanie wolnym nie jest toksyczna. Akonityna najpierw pobudza, a następnie poraża nerwy czuciowe i ruchowe. Czasami stosuje się ją w neuralgiach w bardzo małych dawkach wynoszących około 0,0001 g *pro dosi*. Tojad mocny zwany u nas tojadem mordownikiem był uprawiany w starożytności, wszystkie części rośliny, a zwłaszcza korzeń są silnie trujące. Dawka śmiertelna dla osób dorosłych wynosi 3–6 mg.

Ważnym związkiem wyizolowanym w 1842 roku z ziela ruty (*Ruta graveolens* L.) była rutyna, zwana wcześniej witaminą P. Określenie witamina P obejmowało również inne flawonoidy, które wpływały na uszczelnienie naczyń krwionośnych, takie jak kwercetyna i hesprydyna. Rutyna jest szeroko rozpowszechnionym w świecie 3-rutynozydem kwercetyny, w którym w części cukrowej występuje disacharyd, rutynoz, składający się z cząsteczki glikozy i cząsteczki ramnozy. Ma właściwości uszczelniające naczynia krwionośne oraz antyoksydacyjne. Odgrywa również ważną rolę polegającą na spowolnieniu utlenienia witaminy C. Podobnie jak inne bioflawonoidy jest zaliczana do związków o działaniu witaminopodobnym.

11.13.9. KOKAINA

W 1860 roku niemiecki chemik Albert Niemann (1834–1861) odkrył kokainę. Alkaloid ten wyekstrahował z liści krasnodrzewu pospolitego, koki (*Erythroxylum coca* Lam.), i nadał stosowaną obecnie nazwę. Kokaina (2-metoksykarbonylo-3-benziloekstropan) jest alkaloidem tropanowym, estrem metylowym benzoilokgoniny. Łatwo rozpada się w roztworach wodnych.

W czasach przedhiszpańskich Indianie stosowali liście koki w medycynie ludowej jako panaceum. Żucie liści zносиło uczucie głodu, pragnienia i zmęczenia, a także

łagodziło objawy choroby wysokogórskiej. Kokainę od 1879 roku zaczęto stosować w lecznictwie i używać jako narkotyk. Kokainą zainteresował się również sławny austriacki lekarz neurolog i psychiatra, twórca psychoanalizy, Zygmuntd Freud (1856–1939), który odkrył jej działanie antydepresyjne. Freud zaczął regularnie zażywać kokainę i nawet w 1884 roku napisał o niej esej (*O kokainie*), który w dużej mierze przyczynił się do rozpropagowania tego narkotyku. Freud przestał żuć liście koki, kiedy jego kolega, lekarz, przedawkował i zmarł w ataku depresji. W bardziej naukowym aspekcie wiadomo, że zaproponował okuliście Karlowi Kollerowi, by zastosował narkotyk do znieczulenia podczas operacji oka. Wkrótce kokainę zaczęto powszechnie stosować w chirurgii jako środek do miejscowego znieczulenia. Wykorzystano do tego to, że kokaina jest silnym anestetykiem, hamuje przewodzenie podniet w czuciowych włóknach nerwowych.

Z powodu wielu przypadków uzależnienia od kokainy i ostrych zatruc użytkowanie kokainy zostało zakazane w 1914 roku w USA, a po I wojnie światowej również w większości państw Europy.

W 1886 roku amerykański farmaceuta John Pemberton (1831–1888) opracował napój z ekstraktów z liści krzewu koka i orzeszków drzewa koki, o nazwie *Coca-Cola*, który szybko rozpowszechnił się w USA, a następnie na całym świecie. Obecnie *Coca-Cola* ze względu na walory smakowe nadal zawiera ekstrakt z liści koki, ale sam narkotyk jest z nich usuwany.

11.13.10. CYKUTA, SKOPOLOAMINA I INNE ALKALOIDY

Kolejnym silnie trującym alkaloidem, wyizolowanym przez Gieseckiego w 1827 roku, była koniina. Została odkryta w ekstrakcie otrzymanym z szczywołu plamistego, zwanego też pietrasznikiem plamistym (*Conium maculatum* L.). Pietrasznik rośnie jako chwast w Europie Środkowej, jest podobny do pietruszki i znane są zatrucia spowodowane omyłkowym jego zerwaniem. W 1881 roku wzór strukturalny koniiny podał August Wilhelm von Hoffman (1818–1892).

Koniina była też pierwszym w historii alkaloidem otrzymanym syntetycznie. Pełną syntezę alkaloidu przeprowadził w 1886 roku niemiecki chemik organik Albert Ladenburg (1842–1911), który zajmował się głównie badaniem heterocyklicznych związków azotu. Metodę, którą posłużył się Ladenburg w syntezie koniiny, wynalazł rosyjski chemik organik Aleksiej N. Wysznegradskij (1831–1895), absolwent uniwersytetu w Petersburgu, uczeń Aleksandra Michałowicza Butlerowa. Dzięki udanej syntezie koniiny Ladenburga uważa się za pioniera syntez naturalnych alkaloidów.

Koniina jest bezbarwną cieczą, trudno rozpuszczalną w wodzie, o nieprzyjemnym zapachu. Jest silną trucizną o działaniu zbliżonym do nikotyny, poraża zakończenia nerwów czuciowych i ruchowych, a w większych dawkach poraża ośrodek oddechowy, powodując śmierć. Dawka śmiertelna dla człowieka wynosi 0,5–1 grama. Odwarem

z pietraszніка, zwanym przez Greków cykutą, został prawdopodobnie otruty Sokrates z wyroku sądu ludowego w Atenach. Pod względem chemicznym koniina jest stosunkowo prostym związkim, pochodną piperydyny, α -propylopiperydyną. Może występować w postaci dwóch stereozomerów S(+) i R(-), z których pierwszy występuje naturalnie.

W 1880 roku Ladenburg wyizolował alkaloid tropanowy skopolaminę (hioscynę), występującą w lulku czarnym (*Hyoscyamus Niger* L.) i bieluniu dziędzierzawie (*Datura stramonium* L.). Działa ona uspokajająco, powoduje senność i ołędzenie, a także zwiotczenie mięśni gładkich, z tego względu znalazła zastosowanie w medycynie. Jednak w dawce większej od 50 miligramów powoduje śmierć poprzez uduszenie. Jest to silny narkotyk, o podobnym działaniu do pigułki gwałtu, jednak dużo bardziej niebezpieczny. Powoduje osłabienie woli, a już po kilku minutach dosłownie paraliżuje wolę. Jest czasem nazywana „oddechem diabła”, dlatego wykorzystywano ją do wydobywania zeznań podczas przesłuchań jako tak zwane „serum prawdy”.

W wieku XIX Philip Lorenz Geiger (1785–1836) wyizolował kolejne halucynogenne alkaloidy – hioscyjaminę i atropinę, należące również do grupy alkaloidów tropanowych. Alkaloidy tej grupy występują w kilku gatunkach roślin z rodziny psiankowatych (*Solanaceae*): Pokrzyk, pokrzyk – wilcza jagoda, wilcza jagoda (*Atropa bella-donna* L.), lulek czarny (*Hyoscyamus Niger* L.) i bielun dziędzierzawa (*Datura stramonium* L.).

Pokrzyk jest rośliną szeroko rozpowszechnioną. Występuje w Europie, Azji Mniejszej, Afryce Północnej oraz Ameryce Północnej, gdzie został „zawleczony”. Jest wysoką byliną o brunatnofioletowych kwiatach i czarnych lśniących jagodach wielkości wiśni. W Polsce wilcza jagoda jest rośliną chronioną, rosnącą dziko w południowej części kraju. Jest rośliną leczniczą i zarazem trującą, jedną z najbardziej niebezpiecznych roślin w naszym klimacie, a jej toksyczność maleje w krajach o cieplejszym klimacie. Zatrucia jej czarnymi jagodami objawiające się suchością w ustach i rozszerzonymi źrenicami szczególnie często występują u dzieci. Sama łacińska nazwa rośliny *Atropa bella-donna* L. wskazuje na jej właściwości trujące. Pochodzi ona od nazwy bogini Atropos, córki Zeusa i Temidy, która przecinała nić ludzkiego życia za pomocą czarodziejskiego ziele. Wiemy, że roślina ta była znana już w starożytności, ponieważ pisali o niej Teofrast i Dioskorydes. W starożytnym Rzymie stosowano jej sok jako kosmetyk i stąd też się wywodzi druga część nazwy *bella-donna* – piękna pani. Pozostałe jej nazwy wywodzą się od starych ludowych przekazów: pokrzyk, bo wykopywana nocą wydawała przeraźliwe jęki, a słuchającym ich groziła śmierć; wilcza jagoda, bo wilki padały po zjedzeniu mięsa zwierząt nasączonego sokiem pokrzyku.

Wilcza jagoda była rośliną magiczną, razem z lulkiem czarnym i bieluniem dziędzierzawą wchodziła w skład różnych maści o cudownych właściwościach, tzw. maści magicznych lub maści czarownic; maści, które wywoływały odurzenie, omamy i złudzenie unoszenia się nad ziemią. Korzeń tego ziele w Wirtembergii dodawano do piwa, aby miało działanie bardziej oszłamiające. Zaś w Dolnej Austrii ziele dodawano do paszy wołów, aby były żywsze i miały ładniejszą sierść. Meksykańscy Indianie stosowali pokrzyk jako antidotum przeciwko zatruciom grzybami.

Hioscyjamina jest estrem tropiny (tropan-3- α -ol) i kwasu tropowego. W przyrodzie występuje jako lewoskrętna L-hioscyjamina [(-)-hioscyjamina]. Jest głównym alkaloidem występującym w liściach (0,3–1%) i w korzeniach (0,5–1,5%) pokrzyku. Racemiczną odmianą hioscyjminy jest atropina, czyli (\pm)-hioscyjamina, która zwykle powstaje w wyniku suszenia surowca roślinnego.

Atropina jest parasympatykolitykiem, lekiem porażającym układ przywspółczulny. Ma dwukrotnie słabsze działanie od lewoskrętnej hioscyjminy. W leczeniu atropina stosowana jest w leczeniu stanów skurczowych przewodu pokarmowego, układu moczowego oraz dychawicy oskrzelowej. Używa się jej też przed zabiegami chirurgicznymi, stosuje się w anestezjologii w celu zapobiegania odruchowemu zatrzymaniu czynności serca i zmniejszenia wydzielania śluzu w drogach oddechowych.

Strukturę alkaloidów tropanowych wyjaśnił niemiecki chemik Richard Martin Willstätter (1872–1942) w 1901 roku.

Farmakologicznym antagonistą atropiny jest pilokarpina, alkaloid imidazolowy wyizolowany przez angielskiego chemika Hardy'ego w 1875 roku. Pilokarpina jest głównym alkaloidem rośliny *Pilocarpus jaborandi* Holmes, rosnącej w Brazylii. Alkaloid oprócz pierścienia imidazolowego ma w cząsteczce 5-członowy układ laktonowy. Pilokarpina należy do najsilniej działających leków napotnych i ślinopędnych.

W XIX wieku, dzięki wyizolowaniu alkaloidu ergotyny, udało się wyjaśnić przyczyny często śmiertelnej choroby nazywanej ogniem św. Antoniego (obecna nazwa to ergotyzm), której epidemie nawiedzały Europę od wieków, a zwłaszcza w średniowieczu. Do masowych zatruć dochodziło w czasach głodu, w lata deszczowe przy niskich plonach zboża. Początkiem choroby było bolesne zaczerwienienie skóry palców połączone z mrowieniem i „palącym bólem” nóg i rąk. Pojawiające się silne i przewlekłe skurcze naczyń krwionośnych, a w następstwie ich zwężenie i niedostateczne ukrwienie tkanek prowadzi do obumierania tkanek i suchej zgorzeli kończyn. Drugi etap zatrucia to zaburzenia układu nerwowego i pojawiające się niekontrolowane drgania kończyn, z powodu których określano to stadium jako taniec św. Wita. Choroba była związana z zanieczyszczeniem zboża sporyszem. W 1831 roku Heinrich August Ludwig Wigor (1803–1880) wyizolował ze sporyszu, przetrwalnika pasożytniczego grzyba buławinki czerwonej (*Claviceps purpurea*, *Secale cereale* L.), biologicznie czynną ergotynę i udowodnił, że jest czynnikiem wywołującym ergotyzm. Głównym źródłem alkaloidów sporyszowych są przetrwalniki różnych gatunków workowców *Ascomycetes*, rodzaju *Claviceps*. Są to grzyby pasożytujące przede wszystkim na różnych gatunkach zbóż i niektórych trawach. W Europie pasożytują głównie na życie, pszenicy, owsie oraz niektórych gatunkach traw, w Indiach i Chinach na ryżu, a w Ameryce na kukurydzy. Znaczenie przemysłowe mają dotychczas jedynie przetrwalniki sporyszu żyta, które znalazły zastosowanie farmaceutyczne.

Obecnie choroba prawie nie występuje, ale może pojawić się przy nadużywaniu leków na migrenowe bóle głowy (np. ergotamina) lub leków na HIV (np. rytonawir) zawierających alkaloidy sporyszu.

Szkieletem alkaloidów sporyszowych jest układ ergoliny i związanych z nim kwasów D-lizergowego lub D-izolizergowego. Ich działanie farmakologiczne polega na zdolności porażania zakończeń nerwów sympatycznych oraz pobudzaniu do skurczu mięśni gładkich, zwłaszcza naczyń obwodowych i macicy.

12. POCZĄTKI PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

Początki rozwoju przemysłu sięgają średniowiecza, kiedy zaczęły powstawać pierwsze manufaktury. Trudno jednak postrzegać je jako przemysł chemiczny w obecnym rozumieniu tego pojęcia. Gwałtowny wzrost produkcji przemysłowej nastąpił w drugiej połowie XVIII wieku, ale rzeczywisty przemysł chemiczny zaczyna się rozwijać dopiero wiek później i od tamtej pory jest ważnym elementem w rozwoju gospodarczym w Europie i Ameryce.

12.1. KWAS SIARKOWY

Produkcja kwasu siarkowego, nazywanego „krwią przemysłu chemicznego”, bierze początek w XVII wieku, kiedy niemiecki aptekarz i alchemik Johann Rudolf Glauber (1604–1670) uzyskał kwas siarkowy, spalając siarkę z saletrą potasową, w obecności pary wodnej. Saletra, rozkładając się, utleniała siarkę do SO_3 , który następnie z wodą tworzył kwas siarkowy.

Początkowo surowcem do produkcji kwasu siarkowego była sycylijska siarka, z której otrzymywano ditlenek siarki. Kiedy ceny siarki znacząco wzrosły, angielski chemik James Muspratt (1793–1886) opracował sposób otrzymywania ditlenku siarki w wyniku prażenia pirytów.

Pierwszą przemysłową metodą otrzymywania kwasu siarkowego była metoda komorowa, oparta na procesie podobnym do metody Glaubera. Do komór wyłożonych blachami ołowianymi wprowadzało się ditlenek siarki, powietrze, parę wodną i kwas azotowy będący silnym utleniaczem. Zazwyczaj ditlenek siarki otrzymywano w wyniku spalania pirytów, rzadziej siarki.

Technologię produkcji kwasu siarkowego metodą komorową udoskonalił w 1818 roku Gay-Lussac, wprowadzając wieżę nazwaną jego nazwiskiem. Wieża służyła do odzyskiwania tlenków azotu z gazów wychodzących z komór w celu zawrócenia ich do produkcji. W 1827 roku opracował sposób odzyskiwania tlenków azotu podczas produkcji, który wdrożył w 1835 roku w założonej przez siebie fabryce. Metoda komorowa została wyparta przez metodę kontaktową, która jest stosowana w przemyśle od 1899 roku.

Metoda kontaktowa, opatentowana w 1831 roku przez brytyjskiego producenta octu Peregrine Phillipsa (1800–1888), polegała na utlenieniu ditlenku do tritlenku

siarki w wyniku przepuszczania mieszaniny SO_2 z powietrzem nad ogrzany do wysokiej temperatury katalizatorem platynowym. W ostatnim etapie następowała absorpcja otrzymanego tritlenku w wodzie z wytworzeniem kwasu siarkowego.

Nad modyfikacją metody kontaktowej pracowali w latach 70. XIX wieku niemiecki chemik Clemens Alexander Winkler (1838–1904) we Freibergu oraz brytyjski chemik pochodzenia niemieckiego Rudolf Messel (1848–1920) w Londynie. W 1875 roku Winkler opracował przemysłową metodę, w której zastosował jako katalizator do utlenienia ditlenku siarki platynę osadzoną na azbeście. Z kolei technologia wytwarzania stężonego kwasu siarkowego – oleum, polegająca na przepuszczaniu par kwasu siarkowego nad pumeksem nasyconym rozdrobioną platyną w wysokiej temperaturze, opracowana przez Messela, została wdrożona w fabryce w Silvertown w Anglii w 1876 roku.

Nad udoskonaleniem procesu kontaktowego pracował również Rudolf Knietsch (1853–1906), genialny niemiecki chemik i technolog, urodzony w Opolu. Od 1884 roku pracował w firmie BASF, gdzie zmodyfikował metodę Winklera. Stwierdził, że nadmiar tlenu oraz obecność azotu nie przeszkadza w procesie i że nie jest wymagane prowadzenie reakcji pod ciśnieniem. Odkrył, że decydujące znaczenie ma stała temperatura na kontakcie platynowym (450°C) oraz eliminacja wszystkich trucizn z gazów reakcyjnych (w szczególności arsenu). Opracował technologię otrzymywania oleum w wyniku absorpcji tritlenku siarki w 97–99% kwasie siarkowym, która została wdrożona do produkcji przemysłowej po raz pierwszy już w 1890 roku.

Proces kontaktowy stanowi obecnie główną metodę produkcji kwasu siarkowego na świecie. Oryginalny katalizator platynowy został w latach 30. XX wieku zastąpiony tlenkiem wanadu, który jest nie tylko mniej podatny na zatrucie, ale przede wszystkim tańszy.

Na tym nie kończą się osiągnięcia technologiczne Knietscha, który udoskonalił i opatentował sposób otrzymywania suchego, skroplonego chloru. Otrzymywanie ciekłego chloru wiązało się z dużymi trudnościami aparaturowymi z powodu jego silnie żrącego działania. Knietsch stwierdził, że bezwodny chlor i stężony kwas siarkowy nie korodują żelaza, dlatego dla wyeliminowania działania wilgoci w sprężarkach zastosował wstępne osuszanie chloru w stężonym kwasie siarkowym. Tak otrzymany suchy, skroplony chlor można było bez problemów przechowywać w stalowych butlach, a także łatwo transportować i dozować.

Knietsch dokonał również udoskonalenia procesu otrzymywania syntetycznego indygo metodą Karla Heumanna, dzięki czemu firma BASF uruchomiła w 1897 roku produkcję barwnika na dużą skalę.

12.2. KWAS AZOTOWY

Duże zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu chemicznego, a w szczególności do produkcji nawozów sztucznych, barwników i materiałów wybuchowych ma kwas azotowy. Pierwszą metodę otrzymania kwasu azotowego opracował już w 1650 roku

Glauber (1604–1670), niemiecki aptekarz, alchemik, technolog. Metoda polegała na ogrzewaniu saletry potasowej z kwasem siarkowym, a następnie jego destylacji. Kolejną metodę wytwarzania kwasu zaproponował Henry Cavendish. Sposób polegał na przepuszczaniu powietrza przez łuk elektryczny, w wyniku czego powstaje niewielka ilość tlenu azotu, który po dalszym spontanicznym utlenieniu i rozpuszczeniu w wodzie daje pożądaną kwas. Metoda ta była jednak mało ekonomiczna, niemniej jej wariant przemysłowy opracował w latach 1903–1905 nasz rodak, Ignacy Mościcki (1867–1946), i założył w 1910 roku w Chippis w Szwajcarii dużą fabrykę tego kwasu. Do wykorzystywania metody Mościckiego potrzebne były kondensatory wysokiego napięcia, których konstrukcją zajął się osobiście. Do opracowania obecnie stosowanej metody otrzymywania kwasu przyczynił się Ostwald, który odkrył reakcję katalitycznej przemiany amoniaku w tlenek azotu (NO) będący produktem pośrednim w przemysłowej metodzie otrzymywania kwasu azotowego. Wykazał, że powstający podczas utleniania amoniaku tlenek azotu jest termodynamicznie nietrwały, a jedynym, trwałym końcowym produktem reakcji jest azot. Aby głównym produktem, otrzymanym z wysoką wydajnością, był tlenek azotu, dobrać odpowiednie warunki prowadzenia procesu. Opracowany w 1903 roku bezciśnieniowy proces polegał na ogrzewaniu w temperaturze 800–900°C mieszaniny amoniaku i powietrza nad katalizatorem platynowym, wykonanym z siatki platyny lub ze stopu platyny z dodatkiem rodu. Metoda otrzymania kwasu w wyniku katalitycznego utlenienia amoniaku nazywana jest procesem Ostwalda. W wyniku dalszego utleniania NO do NO₂ oraz N₂O₃ i ich następnej absorpcji w rozcieńczonym roztworze HNO₃ otrzymuje się kwas azotowy. Obecnie produkcja kwasu azotowego oparta jest na modyfikacjach tej metody.

12.3. METODY SOLVAYA I LEBLANCA PRODUKCJI SODY

Innym ważnym produktem przemysłu chemicznego jest soda, czyli bezwodny węgiel sodu. Nowy, pełny proces technologiczny otrzymywania sody opracował w latach 1861–1863 belgijski przemysłowiec Ernest Solvay (1838–1922), który wprowadzenie nie miał wykształcenia chemicznego, ale interesował się chemią oraz elektrycznością. Nowa metoda, którą opatentował razem z bratem Alfredem w 1861 roku, została nazwana od ich nazwiska metodą Solvaya.

W procesie Solvaya roztwór soli kamiennej, czyli tak zwaną solankę, nasycano pod zwiększonym ciśnieniem gazowym amoniakiem oraz ditlenkiem węgla. Z roztworu wytrącał się trudno rozpuszczalny w wodzie wodorowęgiel sodowy, a w roztworze pozostawał uboczny produkt reakcji, którym był chlorek amonu.

Wodorowęgiel sodowy, po odfiltrowaniu i ogrzewaniu powyżej 300°C, ulega przekształceniu w obojętny węgiel sodowy zwany sodą kalcynowaną. Wydzielający się w wyniku rozkładu ditlenek węgla zwracany był do procesu. Amoniak

odzyskiwano, działając na chlorek amonu wapnem palonym (CaO). Wapno palone i ditlenek węgla otrzymywano poprzez termiczny rozkład wapienia (węglanu wapnia) w temperaturze powyżej 700°C. W ten sposób jedynym produktem ubocznym procesu pozostawał chlorek wapnia, pochodzący z regeneracji amoniaku.

Pod względem chemicznym idea procesu bazowała na laboratoryjnym odkryciu francuskiego inżyniera i fizyka Augustina Jeana Fresnela (1788–1827) z 1811 roku dotyczącym możliwości strącenia wodorowęglanu sodu z roztworu zawierającego wodorowęglan amonu.

Już w 1865 roku bracia uruchomili w Couillet w Belgii pierwszą na świecie fabrykę sody. W ciągu następnych lat Solvay dokonał wielokrotnie udoskonaleń technologii, dzięki czemu w 1872 roku udało się zamienić proces z periodycznego na ciągły. Wdrożona metoda okazała się konkurencyjna do ówczesnie stosowanej metody Leblanca, pochodzącej z 1790 roku.

W opracowanej przez francuskiego chemika i lekarza Nicolasa Leblanca (1742–1806) metodzie otrzymywanie sody polegało na, w pierwszym etapie, działaniu kwasu siarkowego na sól kamienną z wytworzeniem siarczanu sodowego i odpadowego chlorowodoru. W drugim etapie z siarczanu sodowego, w wyniku prażenia z węglem i węglanem wapnia (kamieniem wapiennym), powstawał główny produkt, węgiel sodowy oraz siarczek wapnia i gazowy ditlenek węgla. Głównym mankamentem metody Leblanca było wydzielanie toksycznego chlorowodoru oraz wysoka energochłonność całego procesu. Nic też dziwnego, że wkrótce zaczęły powstawać nowe, oparte na metodzie Solvaya, fabryki w Belgii, Francji, Anglii, Niemczech, Rosji i USA, a także na ziemiach polskich.

Solvay szybko stał się człowiekiem bardzo zamożnym, był filantropem, który wspierał rozwój nauki i początkujących naukowców. W 1911 roku w Brukseli zorganizował i sfinansował kongres, na który zaproszono 21 najwybitniejszych uczonych, w tym Alberta Einsteina, Maxa Plancka i Marię Skłodowską-Curie. Założono na nim *International Solvay Institutes for Physics and Chemistry*, na czele którego stanął Ernest Solvay.

12.4. PIERWSZE PRZEMYSŁOWE METODY OTRZYMYWANIA METALI

W drugiej połowie XIX wieku w Europie nastąpił dynamiczny rozwój hutnictwa. W 1855 roku angielski inżynier i wynalazca, Henry Bessemer (1813–1898), opracował nową, łatwą metodę otrzymywania stali z surówek niskofosforowych przez świeżenie w piecach naczyniowych, nazwanych gruszkami Bessemera. Metoda Bessmera była bardziej wydajna w porównaniu do stosowanego wcześniej procesu fryszerskiego. Proces odbywał się w specjalnym pochylonym konwertorze, do którego wlewano surówkę, a następnie wdmuchiowano od spodu powietrze, które powodowało oczyszczenie roztopionego żeliwa, a także doprowadzało do podniesienia temperatury, co ułatwiało późniejsze rozlewanie do odpowiednich form.

Skonstruowanie i zbudowanie pieca przemysłowego, z regeneracją ciepła spalin, do wytopu szkła przez angielskiego przemysłowca i wynalazcę Wilhelma von Siemens (1824–83) i jego brata Friedricha (1828–1904) stało się ważnym etapem rozwoju hutnictwa. W 1861 roku Wilhelm opatentował ten wynalazek, który został początkowo zastosowany w hutnictwie szkła, a wkrótce szeroko wykorzystany w produkcji stali. Zasadę jego działania zastosował francuski metalurg i wynalazca Pierre Martin (1824–1915) do opracowania w 1864 roku metody wytopu stali i budowy pieca stalowniczego poprzez unowocześnienie pieca braci Williama i Friedricha Siemensów. Piec nazwano od jego nazwiska piecem martenowskim lub Siemens-Martina. Z kolei w 1878 roku angielski metalurg Sidney Gilchrist Thomas (1850–1885) wprowadził konwertor z wyłożeniem zasadowym do przerobu surówek wysokofosforowych. Umożliwiło to dodanie wapna w procesie świeżenia stali, które wiązało praktycznie całość fosforu z surówki, z wytworzeniem żużla w postaci fosforanu wapniowego, będącego cennym nawozem rolniczym.

Od połowy XIX wieku zaczęto otrzymywać na skalę przemysłową w stanie czystym wiele metali nieżelaznych, zwanych inaczej kolorowymi.

Jednym z metali o największym zastosowaniu obok żelaza jest niewątpliwie glin, zwany także aluminium. Glin jest najbardziej rozpowszechnionym pierwiastkiem metalicznym. Z powodu swojej dużej reaktywności nie występuje w stanie wolnym, jednak jego wiązki znajdują się w prawie wszystkich skałach oraz w organizmach żywych.

Pierwszą przemysłową metodę produkcji glinu opracował w 1854 roku francuski chemik Henri Sainte-Claire Deville (1818–1881). Polegała ona na redukcji stopionej mieszaniny chlorku glinu i chlorku sodu za pomocą metalicznego sodu. W rok później niemiecki chemik Heinrich Rose (1795–1864), profesor uniwersytetu w Berlinie, uzyskał glin przez rozkład kriolitu $\text{Na}_3(\text{AlF}_6)$ za pomocą metalicznego sodu na drodze termochemicznej.

W 1859 roku Deville opracował proces przemysłowy produkcji tlenku glinu z boksytu, składającego się głównie z wodorotlenków glinu. Polegał on na kalcynowaniu boksytu węglanem sodu w temperaturze 1200°C , z wytworzeniem glinianu sodu, który po rozpuszczeniu w roztworze wodorotlenku sodu uwalniano od stałych zanieczyszczeń. Przepuszczając ditlenek węgla z roztworu, wytrącano wodorotlenek glinu, który na końcu kalcynowano do tlenku glinu. Proces był używany we Francji do 1923 roku, a w Niemczech i Wielkiej Brytanii, aż do wybuchu II wojny światowej. Potem ustąpił miejsca procesowi Bayera. Przemysłowym sposobem otrzymywania tlenku glinu z rud boksytu, zwanym procesem Bayera, był austriacki chemik Carl Josef Bayer (1847–1904), urodzony w Bielsku. W pierwszym etapie związki glinu zawarte w rudzie boksytu są oddzielane od nierozpuszczalnych składników i w wyniku selektywnej ekstrakcji, pod zwiększonym ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze, ulegają rozpuszczeniu w roztworze wodorotlenku sodu z wytworzeniem glinianu sodu. Następnie w wyniku hydrolizy glinianu sodu następuje wytrącanie krystalicznego wodorotlenku glinu, który w trzecim etapie, w procesie kalcynacji w temperaturze powyżej 980°C , przechodzi w tlenek glinu Al_2O_3 .

Inną znacznie tańszą, w pełni przydatną przemysłową metodę otrzymywania aluminium opracowali niezależnie od siebie w 1886 roku amerykański chemik i przemysłowiec Charles Martin Hall (1863–1914) i francuski chemik Paul-Louis Toussaint Héroult (1863–1914). Od ich nazwisk metoda ta, stosowana do dzisiaj, nosi nazwę procesu Halla-Héroulta. Polega na elektrolizie tlenku glinowego, otrzymanego uprzednio z boksytu w procesie Bayera i rozpuszczonego w stopionym kriolicie. W procesie tym tlenek glinu jest rozkładany elektrolitycznie na metaliczny glin oraz gazowy tlen. Obecnie aluminium otrzymywane jest na skalę techniczną wyłącznie metodą elektrolityczną.

Kolejnym ważnym metalem kolorowym jest nikiel. Do jego odkrycia doszło jeszcze w połowie XVIII wieku w Saksonii. W górach Erzgebirge występowała ruda siarczkowa, która, jak się później okazało, zawierała arsenek niklu. Szwedzki chemik i mineralog Axel Fredrik Cronstedt (1722–1765) w 1751 roku przeprowadził ją w tlenek, a następnie zredukował węglem drzewnym, spodziewając się uzyskać miedź. Okazało się jednak, że otrzymał biały metal, który nazwał *nickel* (nikiel) od lekceważącego zdrobnienia imienia Nikolaus. Uczony nie docenił swojego odkrycia. Wyjściową rudę, źródło otrzymania niklu, ze względu na swe zewnętrzne podobieństwo do miedzi nazwano *Kupfernickel* (fałszywa miedź) lub *Nikielin*. Cztery lata później, w 1755 roku, inny znany chemik szwedzki, Torbern Olaf Bergman (1735–1784), otrzymał nikiel w stanie chemicznie czystym. Natomiast oryginalną metodę otrzymywania niklu o dużej czystości opracowywał w 1890 roku niemiecki chemik Ludwig Mond (1839–1909) w metodzie karbonylkowej.

Nikiel zawarty głównie w rudach siarczkowych przerabia się do tak zwanego kamienia niklowego, będącego zanieczyszczonym tlenkiem niklu. W metodzie Monda poddaje się go redukcji wodorem zawartym w gazie syntezowym, w temperaturze 200°C. Nikiel w wyniku reakcji z nadmiarem tlenku węgla w temperaturze 50–60°C przechodzi w lotny karbonyłek $\text{Ni}(\text{CO})_4$, który po ogrzaniu w temperaturze 220–250°C ulega rozkładowi do czystego metalu i tlenku węgla. Proces Monda wdrożono w skali przemysłowej już pod koniec XIX wieku. Nikiel był wykorzystywany między innymi do wyrobu aparatury chemicznej i w stanie rozdrobnionym jako katalizator.

12.5. ROPA NAFTOWA

Pochodzenie ropy naftowej i gazu ziemnego jest jedną z najtrudniejszych zagadek natury. W 1757 roku rosyjski uczony Michaił Łomonosow (1711–1765) stwierdził, że ropa może być produktem nieorganicznego pochodzenia, a w połowie XIX wieku tym samym tropem szli też chemicy Dmitrij Mendelejew i Marceli Berthollet. Teoria ta, mająca dzisiaj głównie znaczenie historyczne, zakładała, że ropa naftowa powstaje w wyniku reakcji chemicznych zachodzących w głębi Ziemi, głównie działania wody na węgliki metali ciężkich i polimeryzacji gazów wydzielających się z jądra Ziemi.

Pod koniec XIX wieku, w roku 1890, chemik niemiecki, profesor uniwersytetu w Halle, a następnie politechniki Karlsruhe, specjalista w dziedzinie chemii i technologii przeróbki ropy naftowej, Karl Ostwald Engler ogłosił teorię organicznego pochodzenia ropy naftowej. Wyjaśnił jej powstanie jako substancji otrzymywanej z tłuszczów organizmów morskich, żyjących w dawnych epokach geologicznych, pod wpływem silnego ciśnienia i wyższej temperatury panujących w głębi Ziemi. Słuszność jego poglądów potwierdzali inni badacze, a wśród nich Polak Bronisław Radziszewski (1838–1914) oraz geolog austriacki, Hans Höfer von Heimhalt (1843–1924). W 1919 roku Engler wraz z Höferem opublikowali sześciotomową pracę *Das Erdöl – Seine Physik, Chemie, Geologie, Technologie und sein Wirtschaftsbetrieb* (Ropa naftowa – jej fizyka, chemia, geologia, technologia i zakłady produkcyjne). Teorie o organicznym pochodzeniu ropy są do tej pory rozwijane i dostarczają wielu nowych dowodów potwierdzających słuszność tych poglądów.

Niezależnie jednak od pochodzenia ropy i od jej składu chemicznego przemysł naftowy, któremu zawdzięczamy wielki postęp techniczny i gospodarczy na świecie, narodził się w XIX wieku, a jego początków należy szukać w Polsce. W 1852 roku nasz rodak Ignacy Łukasiewicz, po raz pierwszy na świecie, otrzymał z ropy naftowej naftę oświetleniową, zwaną wówczas nową kamfiną. Był to produkt wrzący w zakresie temperatur od 200 do 250°C, otrzymany w wyniku frakcjonowanej destylacji ropy naftowej, pozbawiony składników niżej wrzących oraz oddzielony od ciężkich węglowodorów i związków asfaltowo-żywicznych, rafinowany kwasem siarkowym, a następnie neutralizowany ługiem sodowym.

Jednak nowe paliwo nie nadawało się do zastosowania w dotychczas używanych lampach na olej czy komfinę. Do nowego paliwa Łukasiewicz wraz z lwowskim blacharzem Adamem Bratkowskim skonstruowali specjalną lampę naftową. Przełomową datą był dzień 31 lipca 1853 roku, w którym lampa naftowa zapłonęła w Powszechnym Szpitalu we Lwowie, oświetlając wnętrze sali operacyjnej, dzięki czemu udało się uratować życie chorego. Dzień ten wpisał się do historii jako początek światowego przemysłu naftowego.

Dopiero trzy lata później, w 1855 roku, Amerykanin Beniamin Silliman (1779–1864), profesor chemii z Yale College, przeprowadził frakcjonowaną destylację ropy naftowej w podobny sposób jak Łukasiewicz, ale w przeciwieństwie do niego pracę opublikował i wydał pozytywną opinię o produkcie. Światowa literatura przez długi czas pomijała osiągnięcie Polaka i pierwszeństwo oddawała Sillimanowi.

Za początek eksploatacji ropy naftowej na skalę przemysłową przyjmuje się uruchomienie przez Ignacego Łukasiewicza i Tytusa Trzecieckiego w 1854 roku pierwszej w Polsce i na świecie kopalni w Bóbrce k. Krosna.

Jednak dla świata historia przemysłu naftowego zaczyna się w momencie odkrycia przez pułkownika Edwina Drake'a (1819–1880) ropy naftowej na farmie Willard pod Titusville w Pensylwanii w 1859 roku. Drake przeprowadził tam maszynowy odwiert otworu i otrzymał z głębokości 22 metrów dzienną produkcję wynoszącą 20 baryłek (1 baryłka = 159 litrów).

Już w 1861 roku pracowała w Oil Creek pierwsza rafineria. Rok później w USA pracuje już 20 rafinerii, a największą firmą naftową jest Standard Oil, do którego należy w 1879 roku aż 90% wszystkich rafinerii. W 1891 roku powstaje największa rafineria na świecie Whiting w stanie Indiana należąca do Standard Oil Company, w której nieco później zostanie zbudowana największa instalacja destylacji. Rurociągi do transportu ropy stosuje się od 1866 roku, cysterna i autocysterna pojawia się pod koniec XIX wieku, obecnie używane są również tankowce. Standard Oil od 1891 roku prowadziła także wydobywanie ropy. Twórcą Standard Oil był John D. Rockefeller (1874–1969), największa postać światowej nafty.

W 1880 roku firma Standard Oil Company wysyłała na cały świat swoje produkty naftowe i praktycznie nie miała żadnego konkurenta, stając się największym eksporterem ropy na świecie. Stopniowo ropę naftową odkrywano w wielu stanach, a w latach 1870 i 1880 ponad połowa światowego eksportu pochodziła z USA. Teksas posiadał ropę od 1892 roku, a „boom” spowodował, że w 1901 roku ropa stała się tam tańsza od wody.

Drugim producentem ropy na świecie pod względem wielkości była w tym czasie Rosja. W Baku wiercenia rozpoczęto w latach 1872–1873, a w 1873 roku było tam już 20 rafinerii. W latach następnych liczba rafinerii gwałtownie wzrastała i w latach 80. było ich już około 200. W tym czasie roczne wydobywanie ropy stanowiło tam około 80% tej ilości co w Stanach Zjednoczonych. Wśród poszukiwaczy ropy znalazł się szwedzki chemik Robert Nobel (1829–1896) oraz jego bracia Alfred (1833–1896) i Ludwik (1831–1888). Wkrótce dzięki bogatym, rodzinnym doświadczeniom z dziedzin inżynierii i biznesu powstają rafinerie braci Nobel. Ich produkty stopniowo wypierały z rynku rosyjskiego naftę amerykańską, a następnie benzynę. W latach 80. bracia Nobel wraz z paryskim domem bankowym barona Rothschilda przełamują monopol Standard Oil w Europie.

Od 1890 roku działał w Baku polski inżynier Witold Zglenicki, określane mianem „ojca nafty bakijskiej” czy „polskiego Nobla”.

W miarę upływu czasu i wzrostu produkcji coraz więcej ropy trafia początkowo koleją, później ropociągami do Batumi, gdzie Morze Czarne otwiera światowe rynki, stanowiąc konkurencję z Rothschildami i Rockefellerami.

Pod koniec XX wieku odkryto bogate złoża ropy naftowej na Borneo i na Sumatrze, powstają tam pierwsze rafinerie. Działa tam holenderska firma Royal Dutch, której sponsorem jest sam król. W 1884 roku powstaje firma Burmah Oil (znana z olejów Castrol), jedna z największych brytyjskich firm naftowych, której założycielem był szkocki biznesmen David Sime Cargill. Firma zajmowała się transportem do Indii produktów z rafinerii w Rangunie w Dolnej Birmie.

Nafta była produktem, który bardzo szybko zastąpił inne materiały oświetleniowe, takie jak łój, olbrót, oleje z węgla i łupków bitumicznych. Oleje te po przdestylowaniu dawały w odpowiednio skonstruowanych lampach jasny, bezwonny, ale stosunkowo drogi produkt, znany głównie jako fotogen, a po zmieszaniu z olejem rzepakowym jako pinolina lub w mieszaninie z terpentyną i alkoholem jako kamfina.

Na produkcję olejów bitumicznych nastawiony był już w I połowie XIX wieku przede wszystkim przemysł w Niemczech, Anglii (szczególnie w Szkocji), USA i Rosji.

Warto w tym miejscu wspomnieć, że destylacja ropy naftowej z węgla po raz pierwszy została przeprowadzona przez Abrahama Gesnera, kanadyjskiego lekarza i geologa. W 1846 roku w **Charlottetown** na **wyspie Księcia Edwarda** wynalazca dał pierwszy publiczny pokaz działania nowego paliwa do lamp. Ogrzał węgiel w **retorcie** i wydestylował z niego przejrzystą, rzadką ciecz, którą z kolei użył jako paliwa do lampy, a nowy produkt opatentował pod nazwą kerosene.

Tymczasem technologie destylacji ropy naftowej i rafinacji ropy szybko się rozwijały. Początkowo wytwarzano naftę, parafinę a z niej świece, smary, olej gazowy, który przerabiano na gaz do opalania lub do oświetlania. Paliwa z ropy służyły jedynie do produkcji pary na statkach i w lokomotywach. Wynalazek elektryczności stał się powodem powolnej „śmierci” ropy. Z kolei wynalazek silnika spalinowego przez Nikołausa Otto w 1862 roku, a następnie silnika z zapłonem samoczynnym przez Rudolfa Diesla w 1897 roku zapewniły ropie naftowej światową karierę, która trwa do dnia dzisiejszego. Obecnie miejsce ropy naftowej zajmuje wszechstronnie doceniana elektryczność, ze względu na opanowanie możliwości jej pozyskiwania bez eksploatacji surowców naturalnych.

W 1900 roku w Paryżu na wystawie światowej, znanej dziś pod nazwą EXPO, Rudolf Diesel zaprezentował swój silnik wysokoprężny, zdobywając jedną z głównych nagród. Co ciekawe, silnik ten działał na zupełnie nowym typie paliwa, oleju arachidowym, otrzymywanym z orzeszków ziemnych. W czasach, gdy Francja miała wiele kolonii, olej arachidowy był tańszy od paliwa uzyskiwanego z przeróbki ropy naftowej. Można stwierdzić tym samym, że idea biodiesla jest znacznie starsza niż można byłoby się spodziewać.

12.6. KAUCZUK NATURALNY, WULKANIZACJA I OPONY

Kauczuk do połowy XVIII wieku w Europie był nieznan, przywiózł go dopiero z podróży w dorzeczu Amazonki w latach 1736–1743 francuski uczonek Charles de Condamine (1701–1774), który był autorem pierwszej rozprawy o kauczuku. Pod koniec wieku Joseph Priestley zauważył, że kawałek kauczuku dobrze wycierał ślady ołówka grafitowego, nie uszkadzając papieru, i że był praktyczniejszy od kulek wykonanych z chleba.

Wiek XIX przyniósł dalszy postęp w próbach zastosowania kauczuku naturalnego. Autorem jednej z pierwszych był szkocki chemik i wynalazca Charles Macintosh (1766–1843), który w 1823 roku opatentował wodoodporny płaszcz laminowany kauczukiem rozpuszczonym w benzenie, nazwany *mackintosh*. Jednak nowa nieprzemakalna odzież miała wiele wad, takich jak sztywnienie w niskich temperaturach czy nadmierne mięknięcie, a nawet topnienie w wysokich.

Inne zastosowanie dla kauczuku znalazł Michael Faraday, który w 1824 roku wykonał z kauczuku pierwszy balon na potrzeby swoich eksperymentów z wodorem, przeprowadzanych w Londynie w Royal Institution. W tym samym roku Faraday napisał w *Quarterly Journal of Science*: „Kauczuk jest niezwykle elastyczny, zrobione z niego torby [...] rozciągały się pod wpływem tłoczonego do nich powietrza do tego stopnia, że kauczuk stawał się przezroczysty. Gdy napełnia się je wodorem, powstają z nich balony tak lekkie, że zaczynają ze znaczną siłą unosić się w górę”. Faraday sporządzał swoje balony przez nałożenie na siebie dwóch kół wyciętych z arkuszy kauczuku i sklejenie ich przez sprasowanie brzegów. Aby zapobiec sklejanemu się wewnętrznym powierzchni, do środka wsypywał mąkę.

Prawdziwy przełom w zastosowaniu kauczuku nastąpił w połowie XIX wieku dzięki wynalazcom z obu stron Atlantyku. Był to angielski inżynier samouk i producent Thomas Hancock (1786–1865) oraz amerykański przedsiębiorca Charles Goodyear (1800–1860). W listopadzie 1843 roku Hancock uzyskał brytyjski patent na metodę wulkanizacji kauczuku naturalnego za pomocą siarki. Analogiczny wynalazek opatentował w USA osiem tygodni później Charles Goodyear. Proces polegający na dodaniu na ciepło siarki do kauczuku został nazwany wulkanizacją, od rzymskiego boga ognia Wulkana. Hancock opatentował również kolejne swoje odkrycie, ebonit, którego nazwa pochodzi od wyrazu greckiego *ebonos*, co oznacza heban. Po dodaniu siarki do gumy w ilości 30% otrzymał twardy i sztywny, termoplastyczny produkt, który wkrótce znalazł zastosowanie jako materiał izolujący w przemyśle elektrycznym. Ebonit był dawniej bardzo ceniony jako tworzywo galanteryjne do wyrobu różnych ozdób, jednak obecnie jego znaczenie zdecydowanie zmalało. W latach 1820–1847 Hancockowi udzielono 16 patentów związanych z gumą, stąd też Hancock uważany jest słusznie za twórcę przemysłu gumowego w Wielkiej Brytanii.

Co prawda Goodyear odkrył proces wulkanizacji już w 1839 roku, jednak patent na proces produkcji gumy kauczukowej uzyskał pięć lat później. W zależności od ilości dodanej siarki otrzymywał gumy o różnej miękkości: miękkie zawierające około 2% siarki i twarde przy zawartości siarki wynoszącej około 40%. Goodyear wkrótce odsprzedał prawa do patentu i kilkanaście lat później zmarł w nędzy. Jednak w uznaniu zasług jego nazwiskiem nazwano założoną w 1898 roku amerykańską firmę *Goodyear Tire and Rubber Company*, obecnie jednego z największych na świecie producentów opon. Bez wynalazku obu tych odkrywców trudno byłoby sobie wyobrazić współczesny świat.

Prosty proces wulkanizacji odkrył i opatentował w 1846 roku angielski metalurg oraz wynalazca Alexander Parkes (1813–1890). Opracował metodę impregnowania tkanin za pomocą roztworu kauczuku w disiarczku węgla na zimno. Metodę zastosowano do wyrobu artykułów wodoodpornych. Wynalezienie procesu wulkanizacji stało się momentem przełomowym historii kauczuku.

W połowie XIX wieku z wulkanizowanej gumy zaczęto produkować pełne, masywne opony do różnego rodzaju pojazdów. Były one wyraźnym postępem w stosunku

do stosowanych uprzednio obręczy metalowych, ale wciąż nie zapewniały komfortu podróżowania. Sytuacja uległa poprawie po wprowadzeniu opony pneumatycznej, czego dokonali niezależnie od siebie dwaj brytyjscy wynalazcy: Robert William Thomson (1822–1873) i John Boyd Dunlop (1840–1921).

Pierwszy z nich, szkocki inżynier Thomson, w wieku 23 lat opatentował gumową oponę pneumatyczną, która składała się z zewnętrznej pokrywy sporządzonej ze skóry, otaczającej wewnętrzną rurkę (dętkę) z gumowanej tkaniny wypełnionej powietrzem. Thomson nazwał swój nowy wynalazek *Aerial Wheels* (powietrzne koła). Wynalazek został z powodzeniem publicznie zademonstrowany po założeniu na koła w *Regents Park* w Londynie w 1847 roku. Opony pneumatyczne Thomson opatentował również we Francji w 1846 roku i w Stanach Zjednoczonych w 1847 roku. Jednak, głównie z powodu zbyt wysokich kosztów oraz małej trwałości, wynalazek popadł w zapomnienie i dalej korzystano z pełnych opon.

Nie wiedząc o wcześniejszym wynalazku Thomsona, na podobny pomysł wpadł 42 lata później irlandzki weterynarz John Dunlop, konstruując wypełnioną powietrzem oponę gumową do roweru syna. Pierwszą oponę wykonał ze starego ogrodowego węża gumowego. Dunlop opatentował wynalazek w 1888 roku, a rok później założył w Belfaście spółkę *Pneumatic Tyre and Booth Cycle Agency*, produkującą opony na skalę przemysłową. W 1991 roku patent Dunlopa został uchylony z powodu udzielonego wcześniej patentu Thomsona. Jednak za pierwszego twórcę zrealizowanego w praktyce projektu pneumatycznej opony dętkowej powszechnie uważany jest Dunlop.

Wynalezienie samochodu i opon sprawiło, że kauczuk naturalny stał się nagle materiałem niezbędnym i zapotrzebowanie na niego lawinowo rosło. Doszło do tego, że kauczuk był droższy niż srebro. Tymczasem surowiec mógł być wówczas pozyskiwany wyłącznie w Brazylii z dziko rosnących drzew kauczukowca (*Hevea brasiliensis* /Willd. ex A.Juss./ Müll.Arg.). Monopol ten udało się złamać dopiero dzięki angielskiemu podróżnikowi Henry'emu Wickhamowi (1846–1928), który w 1876 roku przekazał 70 tysięcy nasion kauczukowca z dżungli amazońskiej do Królewskiego Ogrodu Botanicznego w Kew pod Londynem. Wickham, aby zmylić celników, zaczął wysyłać do Anglii kosze z różnymi storczykami. W indiańskiej wiosce wybrał najlepsze owoce kauczukowca i po wysuszeniu sam wyłuskał nasiona. Przed powrotem do Anglii, na pożegnanie, urządził bankiet i poprosił, aby tym razem celnicy nie sprawdzali delikatnych, specjalnie zabezpieczonych, orchidei, które wiezie na prośbę króla angielskiego. Żywotność nasion kauczukowca jest krótka i tylko około 4% z nich wykiełkowało w Anglii, co było równoważne 2700 roślinom. Sadzonki, wyhodowane z nasion, wysłano na plantacje do brytyjskich kolonii w Azji Południowo-Wschodniej, w tym na Cejlon i do Singapuru, i już w 1905 roku pierwszy transport kauczuku z własnych plantacji przybył do Londynu. Ceny naturalnego kauczuku w krótkim czasie spadły o około 75%, a tańszy i lepszy kauczuk z Azji praktycznie wyparł z rynku kauczuk brazylijski.

W XIX wieku wielu chemików próbowało określić skład naturalnego kauczuku w celu otrzymania syntetycznego tworzywa. Po raz pierwszy badanie kauczuku przeprowadził Michael Faraday i wykazał, że kauczuk naturalny jest czystym węglowodorem. Analiza elementarna wykazała, że stosunek C:H = 8:7, zgodnie ze stosowanymi wówczas wartościami mas atomowych pierwiastków (dla węgla przyjmowano $M = 6$, a nie 12, a dla wodoru $M = 1$), co obecnie odpowiada wzorowi empirycznemu C_5H_8 .

Pierwszym, który wyodrębnił z kauczuku węglowodór o takim składzie, był angielski chemik Charles Greville Williams (1829–1910) w 1860 roku. Prowadząc analizę naturalnego kauczuku, w wyniku suchej, destruktywnej destylacji, otrzymał dużą ilość lekkiego oleju, który nazwał izoprenem i ustalił jego wzór sumaryczny jako C_5H_8 . Na podstawie ustaleń Williamsona francuski chemik Gustave Bouchardat (1842–1918) w 1879 roku przeprowadził proces odwrotny. W wyniku kilkumiesięcznego ogrzewania izoprenu, otrzymanego uprzednio przez termiczny rozkład kauczuku naturalnego, z kwasem solnym udało mu się po raz pierwszy uzyskać syntetyczny kauczuk w postaci gumopodobnej substancji.

W 1884 roku brytyjski chemik William Augustus Tilden (1842–1926) wykazał, że izopren można uzyskać nie tylko w wyniku suchej destylacji kauczuku naturalnego, ale także przez rozkład termiczny terpentyny, substancji otrzymywanej z żywicy drzew iglastych, szczególnie rodzaju *Pinus*. Tilden określił wzór sumaryczny (C_5H_8) i strukturę izoprenu. Stwierdził, że izopren pod działaniem gazowego chlorowodoru częściowo polimeryzuje z utworzeniem substancji gumopodobnej, co może być wykorzystane do produkcji kauczuku syntetycznego.

Mimo wysiłków wielu uczonych w ciągu następnych 70 lat nie udało się zsyntezować kauczuku w laboratorium z izoprenu jako monomeru, zrobił to dopiero w 1955 roku amerykański chemik Samuel Emmett Horne (1924–2006).

W 1843 roku portugalski inżynier Jose d'Almeida i chirurg wojskowy William Montgomerie przywieźli z Singapuru do Londynu naturalny plastyczny materiał, otrzymany z mlecznego soku roślin z rodziny sączyńcowatych (*Sapotacece*), nazywany gutaperką. Właściwości gutaperki opisał d'Almeida w *Royal Asiatic Society*, a Montgomerie dostrzegł możliwości zastosowania tworzywa w medycynie.

Drzewa gutaperkowe *Palaquium gutta* oraz *Palaguium oblongifolia* rosną na Półwyspie Malajskim, Sumatrze i Borneo. W języku malajskim *getah* oznacza guma, a *pertja* – drzewo i stąd dla materiału plastycznego wprowadzono nazwę gutaperka. Polimer ten zawiera około 70–80% *trans*-1,4-poliizoprenu. To twarde tworzywo, mniej elastyczne niż kauczuk, w temperaturze 60–100°C staje się plastyczne i poddaje się go dalszej obróbce. Gutaperka jest odporna na wpływ warunków atmosferycznych i otoczenia naturalnego oraz stosunkowo odporna chemicznie. Ulega jednak starzeniu pod wpływem tlenu atmosferycznego, czemu zapobiega się, wprowadzając odpowiednie dodatki. Stosowano ją do wyrobu kabli elektrycznych, klejów, w dentyście oraz do produkcji piłek golfowych. Obecnie jest zastępowana przez tworzywa sztuczne.

12.7. PIERWSZE SYNTETYCZNE POLIMERY

W XIX wieku otrzymano pierwsze syntetyczne tworzywa sztuczne, których historia rozpoczęła się od nitrocelulozy, pochodnej polimeru naturalnego celulozy.

12.7.1. PARKENSINA I CELULOID

Alexander Parkes (1813–1890), angielski metalurg i wynalazca, otrzymał pierwsze sztuczne tworzywo termoplastyczne, które opatentował w 1856 roku, nazywając go od swego nazwiska parkensiną (*Parkesine*). Tworzywo było oparte na nitrocelulozie w połączeniu z kamforą, alkoholem i barwnikami. Wyroby z niego zaprezentował w 1862 roku na międzynarodowej wystawie w Londynie. W 1869 roku jego współpracownik Daniel Spill (1832–1887) opracował podobne tworzywo pod nazwą ksylonitu.

Inne, zbliżone do parkesiny, nowe tworzywo termoplastyczne o nazwie celuloid, również na bazie nitrocelulozy, otrzymał w roku 1870 przemysłowiec amerykański John Wesley Hyatt (1837–1920) w wyniku homogenicznej dyspersji roztworu koloidalnego azotanu celulozy i kamfory. Już w 1872 roku celuloid został z powodzeniem zastosowany do produkcji kul bilardowych, grzebieni, a następnie błon fotograficznych i taśm filmowych. Dopiero znacznie później został zastąpiony trwalszym i znacznie słabiej palnym octanem celulozy. Jednak z celuloidu do dziś produkuje się piłeczki pingpongowe.

Więcej szczegółów o pierwszym termoplastycznym tworzywie sztucznym opisa-
no w rozdziale „Bracia Hyatt i celuloid”.

12.7.2. POLICHLOREK WINYLU I POLISTYREN

Historycznym odkrywcą polichlorku winylu był francuski chemik i fizyk, profesor École Polytechnique, Henri Victor Regnault (1810–1878), który w 1835 roku otrzymał chlorek winylu w wyniku dehydrochlorowania 1,2-dichloroetanu etanolem roztworem KOH. Uzyskany produkt zamknięty w buteleczce pozostawił na parapecie okna. Pod wpływem promieni słonecznych uległ on zestaleniu do elastycznej masy. Regnault, nie zdając sobie sprawy, że przypadkowo otrzymał polichlorek winylu, przestał się interesować tym doświadczeniem. Po wielu latach, w 1872 roku, niemiecki chemik Eugen Baumann (1846–1896) powtórnie otrzymał chlorek winylu, z którego pod działaniem promieni słonecznych wytworzyła się biała plastyczna masa przypominająca tworzywo sztuczne. Początkowo ową substancję otrzymywano, pozostawiając butle z chlorkiem winylu na słońcu przez kilka dni, następnie butle rozbijano i przetapiano powstałą masę. Jednak Baumann nigdy nie opatentował swojego wynalazku.

Zainteresowania Regnaulta były różnorodne, prowadził badania właściwości gazów, wyznaczył ciepła właściwe i ciepła parowania gazów i cieczy oraz gęstości par i gazów. Skonstruował szereg aparatów do pomiarów fizykochemicznych, między innymi higrometr i termometr powietrzny. Interesował się również chemią organiczną, badał alkaloidy, chlorowcopochodne węglowodorów nienasyconych i kwasy organiczne.

Baumann znany jest również z tego, że razem z innym niemieckim chemikiem, Carlem Schottenem (1853–1910), odkrył metodę syntezy amidów z amin i chlorków kwasowych, nazwaną reakcją Schotten-Baumanna.

12.7.3. OD STORAKSU DO POLIETYLENU

Historia polistyrenu rozpoczęła się w 1839 roku. Berliński aptekarz Eduard Simon (1789–1856) w wyniku destylacji z parą wodną aromatycznej żywicy z ambrowca balsamicznego o nazwie Storaks otrzymał oleistą ciecz, którą nazwał *styrolem*. Pozostawiona w butelce ciecz zgęstniała po kilku dniach do postaci twardej galarety, co Simon tłumaczył błędnie procesem utleniania. Powstałą masę nazwał *styroloksydem*, czyli tlenkiem styrolu, nie zdając sobie jednak sprawy ze znaczenia odkrycia.

Prace kontynuowali angielski chemik John Buddle Blyth (1814–1871) i niemiecki chemik August Wilhelm von Hoffmann (1818–1892), którzy udowodnili, że zestalenie nie było efektem procesu utleniania, ponieważ w wyniku ogrzewania styrolu bez dostępu tlenu dochodziło również do utworzenia identycznej substancji, którą nazywali *metastyrolem* (*styroloxyd*).

Na drodze syntezy chemicznej styren otrzymał po raz pierwszy w 1866 roku francuski chemik Marcellin August Berthelot, podczas przepuszczania mieszaniny benzenu z etylenem przez rozżarzoną rurę, i jako pierwszy prawidłowo opisał tworzenie metastyrolu ze styrenu jako proces polimeryzacji.

Polistyren i jego spieniona forma – styropian, jest polimerem, bez którego trudno wyobrazić sobie współczesny świat. Styropian jest powszechnie stosowany w budownictwie jako materiał termoizolacyjny oraz do wytwarzania różnych opakowań.

Pod koniec XIX wieku niemiecki chemik Hans von Pechman (1850–1902) podczas ogrzewania diazometanu otrzymał białą, woskowatą, termoplastyczną substancję, którą jego współpracownicy nazwali polietylenem. Polietylen znalazł szerokie zastosowanie między innymi do produkcji opakowań, kubków, butelek, zabawek, kabli elektrycznych i materiałów budowlanych.

12.8. POCZĄTKI FOTOGRAFII

W pierwszej połowie XIX wieku doszło do narodzin fotografii, dzięki francuskiemu fizykowi Josephowi Nicéphore'owi Niépce'owi (1765–1833). Początkowo chciał wstąpić do seminarium duchownego, jednak będąc zwolennikiem Rewolucji Francuskiej, w 1792 roku wstąpił do armii. Następnie zajmował się modnymi w tym czasie wynalazkami, interesował się fizyką i chemią. Niépce jako pierwszy dokonał utrwalenia obrazu, otrzymanego za pomocą urządzenia *camera obscura* na płytce ze stopu cyny i ołowiu pokrytej asfaltem syryjskim. Wymywając płytkę olejem lawendowym, usuwał asfalt z miejsca, które pod działaniem światła nie stwardniało. Naświetlanie w pełnym słońcu trwało nawet kilka dni. Od greckiego słowa *helios* – słońce proces ten nazwał haliografią. W ten sposób w 1826 roku uzyskał pierwszą trwałą fotografię *La cour du domaine du Gras*, przedstawiającą widok z pracowni w Le Gras.

Od 1829 roku Niépce wspólnie z francuskim malarzem Louisem Jacques'em Mandéem Daguerre'em (1787–1851) pracowali nad udoskonaleniem metody. Po śmierci Niépce'a Daguerre kontynuował prace i udoskonalił proces fotografii, stosując jodek srebra do pokrywania płyt. W 1838 roku opatentował, a rok później upublicznił swój wynalazek, nazwany od jego nazwiska dagerotypią. W tym samym roku John Frederick Herschel (1792–1871), angielski astronom, chemik i fizyk, wprowadził dla nowej techniki nazwę *photography*, czyli rysowanie za pomocą światła. Ponadto Herschel wynalazł cyjanotypię, technikę fotograficzną wykorzystującą światłoczułość soli żelaza, odkrył tiosiarczan sodu jako utrwalacz, a także wprowadził takie terminy jak negatyw czy pozytyw.

W historii fotografii zapisał się również William Henry Fox Talbot (1800–1877), angielski archeolog i chemik. W 1835 roku wykonał pierwsze udane małe zdjęcie przedstawiające okna domu. Po kilkuletniej przerwie, kiedy dowiedział się o wynalezieniu dagerotypu, powrócił do badań i ogłosił wynalazek procesu negatywowego, który umożliwił wykonywanie wielu kopii, podczas gdy dagerotyp nie dawał takich możliwości. Po wielu udoskonaleniach, w 1841 roku, opatentował swoją metodę, zwaną od jego nazwiska talbotypią lub kalotypią. Początkowo dagerotyp święcił triumfy, jednak w dalszej perspektywie zwyciężył wynalazek Talbota.

12.9. MATERIAŁY WYBUCHOWE

W XIX wieku odkryto kilka ważnych związków organicznych, które znalazły zastosowanie jako materiały wybuchowe, czyli substancje zdolne w odpowiednich warunkach do gwałtownej reakcji egzotermicznej, której towarzyszy wydzielanie szybko rozprężających się gazów pod wysokim ciśnieniem. W efekcie silnie oddziałują na otoczenie w postaci wybuchu.

12.9.1. NITROCELULOZA

Pierwszym z nich była nitroceluloza (ester kwasu azotowego), łatwopalna, wybuchowa substancja otrzymana przez Henriego Braconnota (1780–1855) w 1832 roku w wyniku działania stężonego kwasu azotowego na skrobię ziemniaczaną lub włókna drzewne, którą odkrywca nazwał xyloidine i którą zaczęto wkrótce stosować do napełniania pocisków artyleryjskich. Kilka lat później, w 1838 roku, francuski chemik Théophile-Jules Pelouze (1807–1867), profesor w Lille, a następnie w École Polytechnique, otrzymał w analogiczny sposób surową nitrocelulozę z papieru i tektury, którą nazwał piroksyliną.

Czystą nitrocelulozę otrzymał dopiero w 1846 roku szwajcarski chemik Christian Friedrich Schönbein (1799–1868), profesor Uniwersytetu w Bazylei, działając na włókna naturalnej bawełny stężonymi kwasami azotowym i siarkowym. Odkrycia dokonał przypadkowo, używając bawełnianego fartucha żony do starcia rozlanej mieszanki kwasów azotowego i siarkowego. Według innych relacji miała zrobić to sama żona. Po chwili tkanina spontanicznie zapaliła się i spłonęła szybko, znikając praktycznie bez dymu i innych produktów ubocznych. Rozpad tkaniny pod wpływem kwasów naprowadził Schönbeina na pomysł otrzymania nitrocelulozy w wyniku jej estryfikacji mieszaniną nitrującą. Schönbein zbadał rozpuszczalność nitrocelulozy w niektórych rozpuszczalnikach organicznych oraz opatentował opracowaną przez siebie metodę syntezy tego związku. Otrzymany produkt nazwał *Schießbaumwolle* – bawełną strzelniczą. Schönbein współpracował z profesorem Rudolfem Christia-nem Böttgerem (1806–1881) z Frankfurtu nad Menem, z którym wspólnie wykazał, że bawełna strzelnicza jest znacznie bardziej skuteczna jako miotający materiał wybuchowy niż proch czarny. Spalała się natychmiast bez wydzielania dymu, z wytworzeniem CO_2 , H_2O , CO , N_2 , H_2 i dlatego posłużyła do produkcji prochu bezdymnego.

Jeszcze w tym samym roku angielska firma John Hall & Son w Faversham w Anglii rozpoczęła produkcję przemysłową bezdymnego prochu, ale już w rok później fabryka wyleciała w powietrze, a życie straciło 21 osób. Do podobnego wydarzenia doszło także w 1848 roku we Francji w fabrykach w Bouchet i Vincennes.

Wcześniej, w 1847 roku, Schönbein odkrył kolodium, zwane też kolodionem, będące roztworem nitrocelulozy w mieszaninie alkoholu etylowego z eterem dietylowym. Kolodium znalazło zastosowanie w lecznictwie jako środek opatrunkowy przy niewielkich skaleczeniach oraz w dermatologii. Stosowane jest również do produkcji lakierów oraz jako składnik niektórych materiałów wybuchowych.

Pierwszy bezpieczny proces produkcji bawełny strzelniczej opatentował w 1865 roku angielski chemik Frederick Augustus Abel (1827–1902). Wykazał, że metody stosowane do oczyszczania nitrocelulozy po nitrowaniu były niewystarczające i że pozostałości kwasu powodują jej niestabilność. Dlatego wprowadził rozdrabnianie surowego produktu oraz wielokrotne gotowanie i płukanie. W 1872 roku Abel opracował także inny materiał wybuchowy o nazwie tonit, będący mieszanką nitrocelulozy i azotanu baru, który znalazł zastosowanie w górnictwie i budownictwie.

W 1884 roku francuski chemik Paul Vieille (1854–1934) w wyniku dodania specjalnych stabilizatorów do nitrocelulozy otrzymał inny stabilny i niezawodny proch bezdymny, nazwany prochem B, który został przeznaczony dla armii francuskiej. Z kolei w 1889 roku Abel z angielskim chemikiem Jamesem Dewarem wynaleźli kordyt, rodzaj prochu bezdymnego, składającego się głównie z nitrocelulozy i nitrogliceryny z dodatkiem między innymi plastyfikatorów. Kordyt produkowano i stosowano głównie dla armii angielskiej, szczególnie podczas II wojny światowej.

12.9.2. OD NITROGLICERYNY POPRZEZ DYNAMIT DO NAGRODY NOBLA

Kolejnym odkrytym związkiem o właściwościach wybuchowych był azotan glicerolu, który otrzymał w 1847 roku, na uniwersytecie w Paryżu, włoski lekarz i chemik Antonio Sobrero (1812–1888). W wyniku powolnego dozowania gliceryny do mieszaniny stężonego kwasu siarkowego i azotowego uzyskał żółtawą, oleistą, nierozpuszczalną w wodzie ciecz, która wybuchła pod wpływem wstrząsu i ogrzania. Sobrero początkowo nie zdawał sobie sprawy z możliwości praktycznego wykorzystania substancji, którą nazwał pirogliceryną. Próbką otrzymanej przez niego nitrogliceryny jest przechowywana w Zakładach Chemicznych Avigliana we Włoszech.

Nitroglicerynę zaczęto stosować jako materiał wybuchowy w górnictwie oraz przy budowie dróg i drążeniu tuneli. Jednak częste przypadki samoistnego wybuchu nitrogliceryny podczas jej przechowywania oraz w czasie transportu ograniczały jej szersze stosowanie.

Podczas eksplozji nitrogliceryny powstają gazy o objętości 1200 razy większej niż wyjściowa objętość związku, a wydzielone ciepło powoduje wzrost temperatury do 5000°C i wzrost ciśnienia do 2026,5 MPa.

Nitrogliceryna znalazła również zastosowanie w lecznictwie, głównie w chorobie wieńcowej serca, ponieważ powoduje gwałtowny rozkurcz mięśni gładkich, z których zbudowane są naczynia krwionośne.

Nitrogliceryną zainteresował się szwedzki chemik i przemysłowiec Alfred Bernhard Nobel (1833–1896), który od 1863 roku rozpoczął badania jej właściwości wybuchowych. Rok później w wyniku eksplozji nitrogliceryny zginęło kilka osób, a wśród nich brat Alfreda, Emil. Władze Sztokholmu wyraziły zgodę na prowadzenie dalszych eksperymentów z nitrogliceryną poza granicami miasta. Wówczas Nobel przeniósł laboratorium na barkę zakotwiczoną na jeziorze Mälaren, gdzie odkrył, że ziemia okrzemkowa może wchłónąć aż trzykrotnie większą ilość nitrogliceryny niż jej własna masa, a otrzymana mieszanka jest wielokrotnie bezpieczniejsza. Uzyskaną w ten sposób masę można ugniatać i formować, a także transportować bez obawy wybuchu, a aby wywołać eksplozję, należy zastosować specjalny zapalnik. Otrzymany materiał wybuchowy, o sile porównywalnej z pierwotną nitrogliceryną, Nobel opatentował w 1867 roku pod nazwą dynamitu. Materiał ten szybko znalazł szerokie

zastosowanie i jest nadal powszechnie stosowany, zwłaszcza w przemyśle zbrojeniowym, górniczym oraz w budownictwie.

Nobel w 1875 roku wynalazł kolejny silnie działający materiał wybuchowy. Nasycając nitrogliceryną znane już kolodium, otrzymał żelatynę o sile wybuchowej, przewyższającej działanie dynamitu oraz nitrogliceryny. Żelatyna wybuchowa, będąca mieszaniną około 10% nitrocelulozy w nitroglicerynie, w temperaturze pokojowej jest żelem. Jako materiał wybuchowy o zerowym bilansie tlenowym, wybuchając, nie tworzy trujących produktów ubocznych, tlenku węgla i tlenku azotu, a wyłącznie obojętne: azot, ditlenek węgla i wodę. Dzięki tym właściwościom była najczęściej używanym środkiem kruszącym, między innymi w górnictwie. Trzy lata później, wykorzystując zdolność rozpuszczania nitrocelulozy w nitroglicerynie, otrzymał bezdymny proch nitroglicerynowy nazwany balistylem.

Nobel był niezwykle utalentowanym i twórczym człowiekiem. Posługiwał się biegle pięcioma językami: szwedzkim, rosyjskim, angielskim, francuskim, niemieckim. Był autorem 350 patentów, nie ulega jednak wątpliwości, że najbardziej jest znany z odkrycia dynamitu. Swoje liczne wynalazki szybko wprowadzał do produkcji przemysłowej, zbudował 90 fabryk w dwudziestu krajach na pięciu kontynentach. Z dochodów z wynalazków i fabryk zgromadził ogromny majątek. Sukcesom naukowym i biznesowym nie towarzyszyły jednak sukcesy w życiu osobistym. Był samotny. W wieku 43 lat zamieścił w gazecie ogłoszenie o treści: „Bogaty, wysoce wykształcony starszy pan szuka pani dojrzałego wieku, doświadczonej w językach jako sekretarki i nadzorcy rodziny”. Poznana w ten sposób hrabina Bertha Kinsky, pochodząca ze zubożałej austriackiej, szlacheckiej rodziny, została sekretarką Nobla, mieszkającego wówczas w Paryżu. Wkrótce jednak wróciła do Austrii i wyszła za mąż za Arthura von Suttnera. Bertha nie straciła kontaktu z Noblem, korespondowali ze sobą aż do jego śmierci. Po przebyciu kilku ataków serca z powodu duszniczy bolesnej (*angina pectoris*) Nobel był zmuszony pod koniec życia zażywać nitroglicerynę, którą dotychczas zajmował się zawodowo.

W 1895 roku w testamencie ustanowił nagrody, nazwane od jego imienia nagrodami Nobla, dla tych osób, którzy minionego roku oddali największe zasługi dla ludzkości w dziedzinie fizyki, chemii, fizjologii lub medycyny, literatury oraz za działalność na rzecz pokoju. Uważa się, że do decyzji o ustanowieniu pokojowej nagrody przyczyniła się Bertha von Suttner. Testament został zaakceptowany przez krewnych Nobla, a ogromny majątek przeznaczony na nagrody został powierzony powołanej do życia Fundacji Nobla, której regulamin zatwierdził król Szwecji Oskar II w dniu 29 czerwca 1900 roku. Nagrody przyznaje się corocznie od 1901 roku. Zgodnie z wolą Nobla nagrody z fizyki i chemii przyznaje Królewska Szwedzka Akademia Nauk. Zgromadzenie Nobla Instytutu Karolińskiego przyznaje nagrody w dziedzinie fizjologii lub medycyny, a Akademia Szwedzka w dziedzinie literatury. Nagrody pokojowe są przyznawane przez Norweski Komitet Nobla. Pierwszą kobietą, laureatką Pokojowej Nagrody Nobla została Bertha von Suttner, autorka książki *Die Waffen nieder*, wydanej

w 1889 roku (*Precz z orężem*, pierwsze wydanie polskie w 1898 roku). Od 1969 roku jest także przyznawana przez Szwedzką Królewską Akademię Nauk nagroda w dziedzinie nauk ekonomicznych, której fundatorem jest Sveriges Riksbank (Bank Szwecji).

12.9.3. KWAS PIKRYNOWY I TROTYL

Ważnym materiałem wybuchowym był przez pewien czas kwas pikrynowy (2,4,6-trinitrofenol), który został otrzymany w 1771 roku przez irlandzkiego chemika Petera Woulfe'a (1727–1803) w wyniku działania kwasu azotowego na indygo. Pierwszą syntezę kwasu pikrynowego bezpośrednio z fenolu przeprowadził w 1842 roku francuski chemik Auguste Laurent (1807–1853). Jednak ze względu na fakt, że pod wpływem mieszaniny nitrującej zachodzi reakcja utlenienia fenolu prowadząca do powstania wielkocząsteczkowego produktu ubocznego, stosuje się pośrednie metody otrzymywania kwasu pikrynowego. Jedną z nich jest nitrowanie kwasu *p*-hydroksybenzeno-sulfonowego, otrzymanego wcześniej przez sulfonowanie fenolu.

W 1855 roku francuski chemik Eugène Turpin (1848–1927) odkrył, że kwas pikrynowy ulega zapłonowi i gwałtownie wybucha w wyniku inicjacji wywołanej działaniem bodźców mechanicznych, po czym opatentował jego wykorzystanie w ładunkach wybuchowych i pociskach artyleryjskich. Wkrótce, bo już w latach 80., został zastosowany w wielu armiach świata w pociskach artyleryjskich. Na wielką skalę był wykorzystywany podczas I wojny światowej pod nazwami takimi jak lyddit czy melinit. Okazało się jednak, że kwas pikrynowy łatwo reaguje z metalami obudowy pocisków, tworząc sole, pikryniany, które były o wiele bardziej wrażliwe na różne bodźce zewnętrzne niż sam kwas, co często skutkowało samodetonacją pocisków, na przykład granatów w plecakach żołnierzy. Z tego powodu kwas pikrynowy w późniejszych czasach został wyparty przez nieco słabszy, ale bezpieczniejszy trotyl.

Jednym z zastosowań kwasu pikrynowego było barwienie jedwabiu i wełny na żółto oraz użycie go jako środka antyseptycznego przy leczeniu oparzeń.

Trotyl (2,4,6-trinitrotoluen, TNT) został wynaleziony w 1863 roku przez niemieckiego chemika Juliusza Bernarda Friedricha Wilbranda (1839–1906) z uniwersytetu w Getyndze, w wyniku działania na toluen mieszaniną kwasu azotowego i siarkowego w temperaturze zbliżonej do wrzenia toluenu.

Trzydzieści lat później zastosowano TNT jako środek wybuchowy, a od 1901 roku rozpoczęto jego produkcję przemysłową. Trotyl jest trwały, mało wrażliwy na uderzenie i tarcie oraz ma wysoką temperaturę wymaganą do zainicjowania wybuchu, dlatego musi być odpalany za pomocą silnych detonatorów. Ze względu na stosunkowo niską temperaturę topnienia (około 80°C) można go formować w różne kształtki, co ułatwiało jego stosowanie.

Podczas I i II wojny światowej trotyl był powszechnie stosowany w bombach, pociskach, minach i torpedach. Współcześnie używany jest jako materiał

wybuchowy i kruszący, a siła jego wybuchu stanowi wzorzec porównawczy dla innych materiałów wybuchowych. W tonach trotylu wyraża się między innymi siłę wybuchów jądrowych.

13. PROMIENIOTWÓRCZOŚĆ

13.1. ODKRYCIE PROMIENI KATODOWYCH I ELEKTRONU

W drugiej połowie XIX wieku wielu znanych europejskich fizyków i chemików kontynuowało badania Faradaya nad zjawiskami towarzyszącymi przepływowi prądu elektrycznego w gazach rozrzedzonych. Badania doprowadziły do odkrycia elektronu, a tym samym do stwierdzenia, że materia składa się z atomów złożonych z mniejszych cząstek.

Pierwszym, który prowadził takie badania, był niemiecki fizyk i chemik Johann Wilhelm Hittorf (1824–1914), który odkrył w 1869 roku powstawanie promieni wychodzących z katody, biegnących po liniach prostych i odchylających się w polu magnetycznym. Niezależnie od niego podobne eksperymenty prowadził angielski fizyk William Crookes (1832–1919). Badając wyładowania elektryczne w zaprojektowanej przez siebie próżniowej rurze z rozrzedzonym gazem, nazwanej rurą Crookesa, w 1879 roku doszedł do wniosku, że promienie katodowe stanowią strumień cząstek znacznie mniejszych od atomów i poruszających się z olbrzymią prędkością.

Zjawiskami elektrycznymi w gazach rozrzedzonych zajmował się także niemiecki fizyk Eugen Goldstein (1850–1930), który wykazał, że promienie katodowe są emitowane prostopadle do katody i odchylają się w polu elektrycznym. Był pierwszym, który zjawisko to nazwał promieniowaniem katodowym. Odkrył również, że niektóre substancje emitują światło pod wpływem promieni katodowych, co wykorzystane zostało w lampach kineskopowych. Natura tego promieniowania była jednak nieznaną.

Dopiero w 1895 roku francuski fizyk Jean Baptiste Perrin (1870–1942), laureat Nagrody Nobla w dziedzinie fizyki w 1926 roku, udowodnił, że promienie katodowe przenoszą ładunek ujemny. Był autorem wielu publikacji i książek naukowych, w tym dotyczącej promieni katodowych i promieni X – *Rayons cathodiques et rayons X* (*Ann. Phys.*, 1897). Po zakończeniu II wojny za szczególne zasługi na polu nauki jego szczątki zostały w 1948 roku sprowadzone z USA do ojczyzny i z honorami pochowane w paryskim Panteonie.

Problem rozstrzygnął ostatecznie w 1897 roku angielski fizyk Joseph John Thomson (1856–1940), profesor Uniwersytetu Cambridge, który wykazał, że promieniowanie katodowe ma charakter korpuskularny. Stwierdził, że promieniowanie jest strumieniem cząstek o ładunku ujemnym, których właściwości nie zależą od gazu wypełniającego rurę do wyładowań ani od rodzaju metalu, z jakiego były wykonane elektrody.

Thomson nazwał nową cząstkę korpuskułą, lecz nazwa się nie przyjęła. Powszechnie nową cząsteczkę nazywano elektronem. Warto na marginesie odkrycia Thomsona zauważyć, że określenie elektron zaproponował już wcześniej, w 1891 roku, irlandzki fizyk George Johnstone Stoney (1826–1911) dla elementarnego ładunku ujemnego obserwowanego w procesie elektrolizy. Słowo elektron było też jednym z pierwszych określeń bursztynu. Samo słowo elektron ma pochodzenie greckie i oznacza „pochodzący od słońca”. Wracając do odkrycia Thomsona, należy podkreślić, że uznał elektrony za składniki obecne we wszystkich rodzajach materii, a masa pojedynczego elektronu jest 1000 razy mniejsza od masy atomu wodoru. Odkrycie w istotny sposób podważało postrzeganie współczesnego mu świata. Oznaczało, że atom jest jednak podzielny i składa się z mniejszych cząstek. Bazując na swoim odkryciu, Thomson zaproponował w 1904 roku pierwszy model budowy atomu, nazwany modelem „ciasta z rodzynkami”. Uważał atom za kulę „elektryczności dodatniej”, w której ujemne elektrony są umieszczone podobnie jak rodzynki w cieście. Praktycznie cała masa atomu jest związana z „elektrycznością dodatnią”, natomiast masa elektronów jest znikoma. Model ten został obalony przez Ernesta Rutherforda (1871–1937) już w 1911 roku.

W 1906 roku Thomson otrzymał Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki za badania nad przewodnictwem elektrycznym gazów. Ponadto w 1911 roku zbudował pierwszy spektrometr masowy, dzięki czemu udało się w 1913 roku udowodnić istnienie trwałych izotopów neonu.

13.2. PROMIENIE X

Badaniem promieni katodowych zajmował się również słynny niemiecki fizyk Wilhelm Conrad Röntgen (Roentgen) (1845–1923).

Röntgen w wieku 17 lat został wydalony ze szkoły za odmowę podania nazwiska kolegi, który narysował karykaturę jednego z nauczycieli. Mimo braku matury w 1865 roku rozpoczął studia na politechnice w Zurychu, a ukończył je jako inżynier mechanik. Następnie obronił pracę doktorską dotyczącą gazów.

W 1895 roku, będąc profesorem fizyki na uniwersytecie w Würzburgu, dokonał swojego największego odkrycia. Prowadząc badania promieni katodowych w rurze Crookesa, chciał stwierdzić, czy poza lampę wydobywają się jakieś promienie. W pełnej ciemności zauważył, w innym miejscu laboratorium, fluorescencję ekranu pokrytego tetracyjanoplatynianem baru $\text{BaPt}(\text{CN})_4$. W ten sposób odkrył nowy rodzaj niewidzialnych tajemniczych promieni, które nazwał promieniami X (ponieważ w matematyce x jest symbolem niewiadomej), a które później na cześć odkrywcy nazwano promieniowaniem rentgenowskim. Ponadto zaobserwował, że świecenie ekranu utrzymuje się, gdy pomiędzy rurą a ekranem, czyli na drodze promieni, umieszczał przedmioty, takie jak książka, dłoń, drewno, aluminium, a na ekranie jest widoczny obraz przedmiotu. Okazało się, że promienie X przenikają przez różne ciała,

ulegając częściowo pochłanianiu, co osłabiało ich natężenie. Są to fale elektromagnetyczne rozchodzące się prostoliniowo, nieulegające odchyleniu zarówno w polu magnetycznym, jak i elektrycznym. Wiele lat później zapytano Röntgena, o czym myślał w tym momencie. Odpowiedział: „Nie myślałem, tylko przeprowadzałem badania”.

Aby zabezpieczyć obraz na płytce, Röntgen zastąpił ekran kliszami fotograficznymi, a także skonstruował pierwszą lampę emitującą promieniowanie i wskazał sposób wykorzystania promieni X w medycynie. Pierwszą osobą, na której wypróbował swój wynalazek, była jego żona Bertha. Roentgen rozesłał zdjęcie jej dłoni, wykonane 22 grudnia 1895 roku, do słynnych fizyków z Niemiec, Anglii, Francji i Austrii. Wkrótce po opublikowaniu w wiedeńskiej gazecie „Die Presse”, zachowane do dziś, zdjęcie z pierścieniem na palcu zostało uznane za najslawniejszą fotografię świata. Odkrycie to zapoczątkowało również zastosowanie rentgenowskich metod analizy krystalicznych związków chemicznych. W 1901 roku Röntgen został laureatem pierwszej Nagrody Nobla w dziedzinie fizyki. Mimo że nie był bogaty, około siedemdziesiąt tysięcy złotych franków francuskich z otrzymanej nagrody przekazał na cele dobroczynne, a także odmówił opatentowania swojego wynalazku.

Promienie X wzbudziły duże zainteresowanie na świecie, były prawdziwą sensacją. Po specjalnej demonstracji promieni X, przeprowadzonej na życzenie cesarza Wilhelma II, Röntgen otrzymał Order Korony. Promienie stały się również tematem dowcipów rysunkowych, w których mężowie szpiegowali przez zamknięte drzwi za ich pomocą swoje żony, a widzowie oglądali w teatrze ciała pod kostiumami. Ustawodawca w New Jersey zabronił stosowania promieni X, nazywając je „lubieżnym”, a jedna z londyńskich firm zaczęła sprzedawać rentgenoodporne ubrania.

Na cześć odkrywcy, w 2004 roku, nazwę roentgen (Rg) otrzymał bardzo nietrwały pierwiastek chemiczny z grupy metali przejściowych o liczbie atomowej 111, który nie występuje naturalnie na Ziemi. Po raz pierwszy został otrzymany w Instytucie Badań Ciężkich Jonów w Darmstadt w Niemczech w 1994 roku.

Kolejny typ promieniowania w rurze do wyładowań elektrycznych z katodą, w której wydrążono kanaliki, został odkryty w 1886 roku przez Goldsteina. Badacz stwierdził, że promienie są strumieniem dodatnich jonów, poruszających się w kierunku przeciwnym do promieniowania katodowego, a po przejściu przez otwory katody uderzają w szkło, wywołując jego luminescencję. Zauważył również, że stosunek ładunku do masy tych jonów (e/m) zależy od natury gazu w rurze, w przeciwieństwie do promieniowania katodowego, składającego się z elektronów, dla których stosunek ten był zawsze taki sam. Goldstein nazwał je promieniami kanalikowymi. Promienie te nazywane są również promieniami anodowymi.

Do odkrycia kolejnej ważnej cząsteczki elementarnej – protonu przyczynił się w znacznym stopniu niemiecki fizyk Wilhelm Wien (1864–1928), laureat Nagrody Nobla w dziedzinie fizyki w 1911 roku. Podczas prowadzenia badań promieniowania anodowego stwierdził w 1898 roku, że najwyższy stosunek ładunku do masy jonów (e/m) był wówczas, gdy rura była wypełniona wodorem. W ten sposób zidentyfikował

dotąd dodatkowo naładowaną cząstkę o masie atomu wodoru. Po eksperymentalnym potwierdzeniu istnienia jądra atomowego przez Ernesta Rutherforda w 1919 roku cząstka Wiena została zaakceptowana i nazwana protonem (*protos* – pierwszy).

Następnie Wien zbudował w 1899 roku urządzenie nazwane separatorem Wiena, w którym jony, poruszając się w prostopadłych polach elektrycznych i magnetycznych, były odchylane w samym w polu magnetycznym, rozdzielając się w zależności od stosunku ładunku do masy. Stwierdził także, że stosunek ładunek do masy zależy od rodzaju gazu w rurze, odkrywając w ten sposób zasadę spektrometrii mas (MS, *mass spectrometry*), służącej między innymi do identyfikacji i ustalania struktury związków chemicznych oraz ich mieszanin. Thomson w 1911 roku udoskonalił separator Wiena, tworząc spektrograf masowy, za pomocą którego odkrył w 1913 roku izotopy neonu.

Odkrycie promieniowania sztucznego przyczyniło się do rozszerzenia wiedzy o atomie. Charles Wurtz i Charles Friedel, dwaj profesorowie Sorbony, w 1876 roku wprowadzili do programu nauczania naukę o atomie.

13.3. PROMIENIOTWÓRCZOŚĆ NATURALNA

Także pod koniec XIX wieku doszło do odkrycia zjawiska promieniotwórczości naturalnej (występującej w przyrodzie). Odkrycia dokonał francuski fizyk i chemik Antoine Henri Becquerel (1852–1908), od 1895 roku profesor École Polytechnique w Paryżu. Becquerel początkowo badał promieniowanie X, powtórzył eksperymenty Röntgena, następnie przebadał substancje o znanych właściwościach fosforyzujących, aby stwierdzić, czy są zdolne wytwarzać promieniowanie X bez lampy próżniowej.

Zjawisko promieniotwórczości odkrył przypadkowo podczas badań nad luminescencją soli uranu. Pewnego dnia, w 1896 roku, pozostawił fragment rudy uranowej zawiniętej w papier fotograficzny w ciemnej szufladzie. Następnego dnia odkrył na papierze charakterystyczne zaczerwienienia, jak od naświetlenia, świadczące o nowej, dotychczas nieznannej właściwości, którą nazwał promieniotwórczością naturalną.

Do Becquerela w 1897 roku zgłosiła się Maria Skłodowska-Curie (1867–1934), absolwentka paryskiej Sorbony, od 1895 roku żona znanego fizyka Pierre'a Curie (1859–1906), z prośbą o umożliwienie rozpoczęcia pracy badawczej pod jego kierownictwem.

Badania prowadziła wspólnie z mężem, profesorem Sorbony. Pierre wcześniej prowadził badania z dziedziny fizyki kryształów. Wraz z bratem Paulem Jacques'em w 1880 roku odkryli zjawisko piezoelektryczne występujące w kryształach, których komórki elementarne nie mają środka symetrii. Ponadto prowadził badania nad właściwościami magnetycznymi ciał. W 1895 roku sformułował prawo wyrażające zależność podatności magnetycznej ciał paramagnetycznych od temperatury, zwane prawem Curie. Odkrył również tak zwany punkt Curie, temperaturę Curie, powyżej

której ferro- i antyferromagnetyki tracą swoje własności magnetyczne i ulegają przemianie w paramagnetyki.

Podczas badań nad promieniotwórczością uranu, prowadzonych wspólnie, Maria i Piotr zauważyli, że niektóre rudy uranu charakteryzują się wyjątkowo silnym promieniowaniem. Szukając przyczyny, wyodrębnili w 1898 roku nowy pierwiastek chemiczny o intensywniejszym promieniowaniu od uranu. Odkryty metodami analizy radiochemicznej pierwiastek nazwali polonem, na cześć Polski. Promieniotwórczy polon jest srebrzystoszarym lub czarnym metalem należącym do grupy tlenowców. Jest pierwiastkiem bardzo rzadkim, w skorupie ziemskiej występuje jako produkt rozpadu uranu, toru i aktynu w ilości $10^{-13}\%$. Jest silnie promieniotwórczy, ulega rozpadowi do trwałego izotopu ołowiu, emitując promieniowanie α .

Małżonkowie w tym samym roku dokonali odkrycia drugiego pierwiastka promieniotwórczego – radu, który został nazwany od łacińskiego *radius* – promień. Rad był pierwszą substancją radioaktywną zastosowaną w medycynie. Rad emituje cząsteczki α , ale czynnikiem niszczącym tkanki rakowe nie jest ani rad, ani jego bezpośredni produkt radon. Właściwym źródłem promieniowania γ jest ^{241}Bi , czyli RaC, czwarte pokolenie radu, znajdujące się w równowadze promieniotwórczej z radem.

Za badania nad promieniotwórczością Maria i Piotr Curie wspólnie z Becquerellem otrzymali w 1903 roku Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki.

Becquerel był również autorem wielu prac naukowych, w tym *Recherches sur une propriété nouvelle de la matiere* (Badania nad nowymi własnościami materii), wydanej w 1903 roku. Od jego nazwiska pochodzi nazwa jednostki radioaktywności bekerel.

14. POCZĄTKI TOWARZYSTW NAUKOWYCH I PIŚMIENICTWA CHEMICZNEGO

Towarzystwa o naukowym charakterze zaczęły powstawać w Europie już w XVII wieku. Najstarszym na świecie jest *Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina*, założone w 1652 roku. Kolejnym jest angielskie towarzystwo naukowe *London Royal Society*, powstałe w 1660 roku, skupiające przedstawicieli nauk medycznych, matematycznych i przyrodniczych, w tym również chemii. Od 1665 roku *Royal Society* wydaje czasopismo naukowe *Philosophical Transactions*, a od 1832 roku przeglądowo-sprawozdawcze *Proceedings of the Royal Society*. Niewiele później, w 1666 roku, zostało założone przez Jean-Baptiste'a Colberta w Paryżu towarzystwo naukowe *Académie des Sciences*, skupiające naukowców z różnych dziedzin. Od 1835 roku Akademia rozpoczęła wydawanie czasopisma naukowego *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*.

Znacznie później została założona w Petersburgu przez Piotra Wielkiego w 1724 roku Петербургская Академия Наук (Petersburska Akademia Nauk). Jej nazwa zmieniała się na przestrzeni lat, do obecnej Российская Академия Наук (Rosyjska Akademia Nauk).

Towarzystwa naukowe i piśmiennictwo o wyraźnie chemicznym charakterze zaczęły się pojawiać dopiero wraz z rozwojem nowoczesnej chemii, pod koniec XVIII wieku, a głównie w wieku XIX.

Należy podkreślić, że jednym z najstarszych było Warszawskie Towarzystwo Fizyczno-Chemiczne – *Physisch-Chemische Warschauer Gesellschaft*, które zostało założone w 1767 roku, ale przetrwało tylko dwa lata, do 1769 roku. Ewidentnym dowodem jego istnienia jest opublikowany w 1768 roku tylko jeden tom czasopisma pt. *Vermischte Abhandlungen der Physisch-Chemischen Warschauer Gesellschaft zur Beförderung der praktischen Kenntnisse in der Naturkunde, Ökonomie, Manufacturen und Fabriken, besonders in der Absicht auf Polen* (wyd. Michał Gröll, Drezno Warszawa 1768). Książka jest dostępna m.in. w Jagiellońskiej Bibliotece Cyfrowej Uniwersytetu Jagiellońskiego *on line*.

Pierwszym czasopiśmie naukowym ściśle z zakresu chemii były *Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre, Arzneygelährtheit, Haushaltungskunst und Manufacturen*, znane również pod skróconą nazwą *Chemisches Journal*, pod redakcją niemieckiego profesora chemii i mineralogii Lorenza von Crella z uniwersytetu w Helmstedt, wydawane w latach 1778–1784, a następnie jako *Crell's Annalen* jeszcze

do 1804 roku. Inny niemiecki chemik, Adolph Ferdinand Gehlen, wydawał w latach 1803–1806 *Neues allgemeines Journal der Chemie*, a następnie *Journal für Chemie und Physik* (1806–1810).

W drugiej połowie XIX wieku powstał najobszerniejszy zbiór informacji o związkach organicznych *Handbuch der Organischen Chemie*, potocznie zwany *Beilsteinem (B)*. W zasadzie jest to encyklopedia, którą jednak ze względu na ciągłość ukazywania się i zawarty w niej materiał zalicza się do literatury referującej. Autorem encyklopedii był rosyjski chemik pochodzenia niemieckiego Friedrich Konrad Beilstein (1838–1906). Beilstein studiował chemię w Niemczech u takich sław chemicznych jak Bunsen, Kekulé, Liebig oraz Wohler. Początkowo pracował w Getyndze, a następnie w latach 1866–1896 w Petersburskim Państwowym Instytucie Technologicznym, gdzie objął stanowisko po Mendelejewie.

W przeciągu 20 lat benedyktyńskiej pracy Beilstein napisał encyklopedyczny podręcznik chemii organicznej *Handbuch Der Organischen Chemie*, opublikowany w latach 1880–1882 w dwóch tomach, zawierający 2200 stron, w którym zebrał wszystkie znane wówczas związki organiczne, metody ich otrzymywania, własności i reakcje, jakim ulegają. Opisane zostało około 15000 połączeń z podaniem autorów ich odkrycia i tytułów publikacji. Szybki rozwój chemii organicznej spowodował konieczność uzupełnienia przeglądu literatury o nowe dokonania. Beilstein opracował więc drugie wydanie (3 tomy, 4080 stron), opublikowane w latach 1885–1889, a następnie trzecie (4 tomy, 6844 strony), wydane w latach 1892–1899. Wszystkie trzy ukazały się w wydawnictwie Leopolda von Vossa w Lipsku.

Od 1896 roku wydawanie encyklopedii przejęło *Deutsche Chemische Gesellschaft*. Czwarte wydanie podręcznika ukazało się w latach 1918–1937 i obejmowało już 27 tomów podstawowych. Jest to tak zwane dzieło główne *Hauptwerk (H)*. Z biegiem lat powstała potrzeba publikowania tomów uzupełniających zwanych *Ergänzungswerk*. Wydawane one były również po II wojnie światowej pod kierunkiem Friedricha Richtera (1896–1961), biografą Beilsteina, który został dyrektorem utworzonego w 1951 roku we Frankfurcie nad Menem instytutu pod nazwą Beilstein-Institut für Literatur der organischen Chemie.

Pierwsze uzupełnienie (*Erstes Ergänzungswerk, E I*) obejmowało literaturę z lat 1910–1920, drugie (*E II*) 1920–1930, trzecie (*E III*) i czwarte (*E IV*) 1930–1960, a piąte (*E V*) 1960–1979. Począwszy od czwartego uzupełnienia (*E IV*), zastosowano nazewnictwo związków organicznych zgodne z międzynarodowymi zasadami *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC – Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej)*.

Dzieło główne (*H*) i uzupełnienia od pierwszego do czwartego (*E I – E IV*) są wydane w języku niemieckim, natomiast piąte uzupełnienie (*E V*) w języku angielskim.

Do czasu zaprzestania wydawania *Beilsteina* w formie książkowej, w roku 1998, ukazały się 503 tomy obejmujące 440 814 stron. W 1988 roku została zakończona konwersja do elektronicznej bazy danych i odtąd *Handbuch* jest dostępny *on line* jako

Beilstein database, chemiczna baza danych gromadząca informacje o wszelkich organicznych związkach chemicznych. W 2007 roku wydawnictwo *Beilstein* przejęło wydawnictwo *Elsevier*.

Beilstein był i pozostał najbardziej znanym encyklopedycznym wydawnictwem referującym z zakresu chemii organicznej na świecie.

Zagadnienia dotyczące chemii ogólnej i nieorganicznej zostały po raz pierwszy wyczerpująco omówione w wydawnictwie opracowanym przez Leopolda Gmelina pod tytułem *Gmelin's Handbuch der theoretischen Chemie* (1817–1819). Wydanie składało się z trzech tomów, z których pierwszy obejmował gazy i nieorganiczne związki stałych niemetalu, drugi nieorganiczne związki metali, a w trzecim były zebrane związki organiczne.

Kolejne wydania, podobnie jak w przypadku *Beilstein*, stale uzupełniane, pod zmienionym tytułem *Handbuch der anorganischen Chemie* (Poradnik chemii nieorganicznej), potocznie zwane *Gmelinem*, były opracowane przez *Deutsche Chemische Gesellschaft* (Niemieckie Towarzystwo Chemiczne). Od 1946 roku przygotowaniem do druku kolejnych wydawnictw serii głównej (*Hauptband*) i uzupełnień (*Ergänzungsband*) zajmował się Gmelin-Institut für Anorganische Chemie (Instytut Chemii Nieorganicznej Gmelina) we Frankfurcie nad Menem.

Do 1957 roku *Gmelin* był drukowany w języku niemieckim, a następnie zaczęto stosować w nagłówkach sekcji, tabelach i w skorowidzach również język angielski. Począwszy od 1980 roku, wszystkie tomy *Gmelina* wydawano wyłącznie w języku angielskim.

W 1990 roku dostosowano nazwę *Gmelina* do obecnie prezentowanego w wydawnictwie zakresu wiedzy chemicznej, zmieniając tytuł na *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*.

Materiał zamieszczony w *Gmelinie* jest podzielony według systemu numerowego bazującego na poszczególnych pierwiastkach chemicznych. Przeważnie każdy system stanowi oddzielną monografię poświęconą omówieniu jednego pierwiastka i jego połączeń. Kolejność omawianych pierwiastków nie pokrywa się z kolejnością pierwiastków w układzie okresowym. Najpierw opisane są gazy, potem niemetale, a następnie metale. Obecnie używany system numerowy Gmelina (Gmelin System Numer) jest nieznacznie zmodyfikowaną formą systemu stosowanego w poprzednich wydawnictwach.

W Anglii, w 1849 roku, zaczęło się ukazywać czasopismo referujące *British Chemical Abstracts*. Czasopismo rozwinęło się w XX wieku, ale przetrwało tylko do 1954 roku.

15. POSŁOWIE

Wiek XIX w dziejach ludzkości jest niewątpliwie czasem wielkich zmian, których początek sięga jeszcze wieku XVIII, a koniec już wieku XX. Nie bez przyczyny historycy rozciągają jego granice poza określone ramami lat 1801–1900 stulecie. Prawdziwy początek XIX wieku upatruje się już w 1789 roku, kiedy to 17 lipca lud Paryża wtargnął do Bastylii, przeciwstawiając się władzy monarszej. Wydarzenie to było początkiem Rewolucji Francuskiej. W tym samym roku George Washington został pierwszym prezydentem Stanów Zjednoczonych. Kolejne lata przyniosły Europie okres wojen napoleońskich i rozszerzenie się idei rewolucji na całą Europę.

Na świecie tworzyły się nowe struktury państw i toczyły się wojny o wpływy w Europie, Azji, Afryce i obydwu Amerykach. Na początku wieku, w 1801 roku, po połączeniu Królestw Wielkiej Brytanii i Irlandii, powstało Zjednoczone Królestwo. W 1804 niepodległość uzyskało Haiti. W tym samym roku we Francji Napoleon Bonaparte został cesarzem. W 1806 roku Napoleon uznał niepodległość Królestwa Andory. Okres napoleoński przyniósł również w 1807 roku utworzenie Księstwa Warszawskiego, a w kolejnym okresie, w 1816 roku powstanie Królestwa Polskiego, stanowiącego załóżek dla odbudowy państwa polskiego. W Afryce w latach 1816–1828 nastąpiło zjednoczenie plemion zuluskich pod przywództwem Czaki. Na kontynencie amerykańskim w 1818 roku proklamowano niepodległą Republikę Chile, w 1821 roku ogłoszono niepodległość Peru. W Europie w 1822 roku niepodległość odzyskała Grecja, w 1861 roku nastąpiło zjednoczenie Włoch, w 1867 miało miejsce ustanowienie monarchii Austro-Węgierskiej, a w 1871 roku w miejsce rozbitych państw byłej Rzeszy powstało Cesarstwo Niemieckie. W Afryce w 1852 roku niepodległość uzyskał Transwal (obecnie część RPA).

Po wojnach napoleońskich, po Kongresie Wiedeńskim (1815), przywódcy Europy pragnęli odtworzyć monarchie i podjęli próby przywrócenia starego ładu, niszcząc wszystkie zmiany wprowadzane na początku wieku. Idee, które zaszczipione zostały przez Rewolucję Francuską i propagowane w całej Europie przez wojska Napoleona przetrwały i doprowadziły do szeregu ruchów społecznych, które w 1848 roku rozpoczęły tzw. Wiosnę Ludów.

Tymczasem w Azji trwały wojny opiumowe Francji i Anglii przeciw Chinom (1839–1842 oraz 1856–1860) o koncesje wpływów handlowych i terytorialnych. W 1861 roku w Stanach Zjednoczonych wybuchła wojna secesyjna. Toczyły się

wojny między Imperium Rosyjskim i Imperium Osmańskim (1806–1812, 1828–1829, 1877–1878). W Afryce trwały prowadzone przez Brytyjczyków wojny burskie (1880–1881 i 1899–1902) mające doprowadzić do kontroli przez Brytyjczyków południowoafrykańskich złóż złota i diamentów.

Pod koniec wieku, pomimo że wraz z powstaniem Cesarstwa Niemieckiego zaburzony został w Europie ład i układ sił wprowadzony przez Kongres Wiedeński, na chwilę europejski świat jakby się „uspokoił”. W Europie lata 1870–1914 nazwane zostały *belle époque*. Jest to okres, w którym Europa osiągnęła największy rozkwit i odnotowała największe w historii wpływy polityczne i gospodarcze na cały świat. Dzięki temu miał miejsce również ogromny rozwój nauki i techniki pełen epokowych wynalazków.

Niestety okres ten to również przysłowiowa „cisza przed burzą”. W 1914 roku państwa europejskie zaczęły między sobą wojnę, która miała ustalić nowy układ sił na świecie. Dlatego za koniec XIX wieku powinno przyjąć się koniec tej wojny. W 1918 roku rozpoczął się nowy wiek. Od tamtej pory Europa nie odzyskała swej światowej pozycji, oddając ją w ręce państw kiedyś przez nią stworzonych. Dla nas 1918 to rok odzyskania niepodległości, w który weszliśmy z olbrzymim potencjałem poczucia swojej narodowości i siły polskiej nauki.

Patrząc na wiek XIX pod kątem rozwoju nauki i techniki, warto dostrzec, że w okresie tym miało miejsce wiele istotnych wydarzeń i odkryć i je przypomnieć. W 1809 powstał najstarszy uniwersytet w Niemczech – Uniwersytet Berliński, przemianowany w 1828 roku na Uniwersytet Fryderyka Wilhelma, by w 1949 roku otrzymać nazwę Uniwersytetu Humboldta. W 1823 roku rozpoczęto budowę pierwszej lokomotywy parowej (Robert Stephenson, George Stephenson i Edward Pease, w Newcastle upon Tyne). W 1826 roku francuski fizyk Joseph-Nicéphor Niépce wykonał pierwszą fotografię techniką dagerotypii, co we współpracy z malarzem Louisem Jacquesem Daguerrem doprowadziło do opracowania całego procesu fotografii ogłoszonego w 1839 roku. W 1827 roku angielski aptekarz John Walker sprzedał pierwsze pudełko wynalezionych przez siebie zapalek. W 1837 powstaje pierwszy silnik elektryczny skonstruowany przez Thomasa Devenporta. W rok później Samuel Morse wynalazł urządzenie do komunikowania się na odległość jakim był telegraf. W 1876 roku Aleksander Bell rozwinął myśl komunikowania się na duże odległości i wzbogacił ją o przesyłanie głosu ludzkiego, tworząc w Edynburgu pierwszy telefon. Rozwój wiedzy o elektryczności sprawił, że w 1879 roku Thomas Edison opatentował żarówkę. Pojawił się też nowy rodzaj silnika. W 1893 roku Rudolf Diesel opatentował silnik wysokoprężny. W okresie tym miały miejsce również wszystkie doniosłe odkrycia związane z rozwojem chemii, opisane w niniejszej książce.

Osiągnięcia techniki trzeba prezentować i wymieniać wiedzę na ich temat, dlatego powstały światowe wystawy: w 1851 Wielka Wystawa Przemysłu Wszystkich Narodów, tzw. Wystawa Światowa w Londynie, a potem zainaugurowana w 1878 roku Wystawa Światowa w Paryżu.

W długim XIX wieku wiele znamienych wydarzeń miało miejsce również w świecie biznesu, handlu, kultury i sportu. Wystarczy wymienić tylko założenie w 1817 roku nowojorskiej Giełdy Papierów Wartościowych. Wybudowanie w latach 1859–1869 Kanału Sueskiego czy przywrócenie starożytnych tradycji poprzez zorganizowanie w 1896 roku Pierwszych Nowożytnych Igrzysk Olimpijskich w Atenach.

LITERATURA

KSIĄŻKI

- Berg J.M., Tymoczko J.L., Stryer L., Clarke N.D., Szwejkowska-Kulińska Z., Jar-
mołowski A., Augustyniak H., *Biochemia*, PWN, Warszawa 2007.
- Borysław w okruchach wspomnień*, praca zbiorowa, Część pierwsza, Antologia,
Warszawa–Bóbrka–Kraków 2000.
- Brückner A., *Encyklopedia staropolska*, PWN, Warszawa 1990.
- Burdecki F., *Opanowanie materii*, Wydawnictwo M. Arcta, Warszawa 1937.
- Charap J., *Objaśnianie Wszechświata. Fizyka w XXI wieku*, Prószyński i S-ka, Warsza-
wa 2007.
- Chemia leków*, pod red. E. Pawełczyka, PZWL, Warszawa 1978.
- Chemia polimerów*, Praca zbiorowa pod redakcją Z. Florjańczyka i S. Penczka, Tom 2,
Wyd. 2, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2002.
- Chemia żywności*, pod red. Z.E. Sikorskiego, Tom 1-3, Wydawnictwo Naukowo-Tech-
niczne, Warszawa 2007.
- Chodkiewicz A., *Jadwiga – królowa polska*, [w:] *Miscellanea z doby oświecenia*, Tom 5,
seria Archiwum Literackie, Tom 22, oprac. A. Czyżyk, Wrocław 1978, s. 223–280.
- Červenka M., Feráková V., Háber M., Kresánek J., Pačlová L., Peciar V., Šomšák L.,
Świat roślin skał i minerałów, PWRiL, Warszawa 1982.
- Estreicher K., *Muzeum Uniwersytetu Jagiellońskiego*, PWN, Warszawa, Kraków 1980.
- Farmakognozja*, pod red. I. Matławskiej, Akademia Medyczna w Poznaniu, Wyd. 3,
Poznań 2008.
- Fizyka. Spojrzenie na przestrzeń, czas i materię*, pod red. E. Czuchry, PWN, Warszawa
2002.
- Franaszek P., Grata P., Kozicka-Kończakowska A., Ruszel M., Zamoyski G., *Ignacy
Łukasiewicz – Prometeusz na ludzką miarę*, Państwowy Instytut Wydawniczy,
Warszawa 2021.
- Goldsmith B., *Wewnętrzny świat Marii Curie geniusz i obsesja*, Wydawnictwo Dol-
nośląskie, Wrocław 2005.
- Grodziski S., *W królestwie Galicji i Lodomerii*, Wydawnictwo Literackie, Kraków 1976.
- Gołembowicz W., *Uczeni w anegdocie*, Wiedza Powszechna, Warszawa 1973.

- Hallas G., *Stereochemia związków organicznych*, PWN, Warszawa 1968.
- Holleman A., Richter F., *Chemia organiczna*, PWT, Warszawa 1952.
- Hurwic J., *Twórcy nauki o promieniotwórczości*, PWN, Warszawa 1989.
- Indeks Leków Medycyny Praktycznej*, Medycyna Praktyczna, Kraków 2005.
- Jackiewicz M., *Wilno spacerkiem po mieście*, Ex Libris Galeria Dobrej Książki Sp. z o.o., Warszawa 2005.
- Jan Nepomucen z Oleksowa Gniewosz, *Asfalty Krajowe i zużytkowanie tychże*, Jasło 1875.
- Kohlmünzer S., *Farmakognozja*, PZWL, Warszawa 2000.
- Kompendium farmakologii*, pod red. W. Janiec, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2012.
- Kortko D., Watoła J., *Słodziutki. Biografia cukru*, Wydawnictwo Agora, Warszawa 2018.
- Krajewski A., *Krew cywilizacji Biografia ropy naftowej*, Wydawnictwo WAM, Kraków 2018.
- Krajewski P., *Oddział Farmaceutyczny Uniwersytetu Stefana Batorego w Wilnie*, Rozprawa doktorska, Gdański Uniwersytet Medyczny, Gdańsk 2018.
- Kutaś P., *Górnictwo kruszcowe w Tatrach Polskich*, Wyd. PROMO, Kraków 2005.
- Kuźnicka B., Dziak M., *Zioła i ich stosowanie*, PZWL, Warszawa 1992.
- Lamer-Zarawska E., Kowal-Gierczak B., Niedworok J., *Fitoterapia i leki roślinne*, PZWL, Warszawa 2007.
- Lassar-Cohn E., *Chemia w życiu codziennym*, Wydawnictwo Trzaska, Evert i Michalski S.A., Warszawa 1930.
- Laws B., *50 roślin, które zmieniły bieg historii*, Almapress, Warszawa 2010.
- Lemire L., *Maria Skłodowska-Curie*, Świat Książki, Warszawa 2003.
- Małecki J.G., *Historia odkryć pierwiastków chemicznych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 2018.
- Marchlewski L., *Chemia fizjologiczna, z rękopisu autora opracował B. Skarżyński*, Kraków 1947.
- Maślankiewicz K., *Kamienie szlachetne*, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1983.
- McMurry J., *Chemia Organiczna*, PWN, Warszawa 2011.
- Molenda J., *Technologia chemiczna*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1997.
- Morrison R.T., Boyd N., *Chemia organiczna*, PWN Warszawa 1985.
- Murray R.K., Granner D.K., Mayes P.A., Rodwell V.W., *Biochemia Harpera*, WL PZWL, Warszawa 2006.
- Muszyński J., *Farmakognozja*, PZWL, Warszawa 1957.
- Nowiński M., *Dzieje upraw i roślin leczniczych*, PWRiL, Warszawa 1983.
- Orłowicz M., *Ilustrowany przewodnik po Wołyniu*, Wołyńskie Towarzystwo Krajoznawcze i opieki nad zabytkami Przeszłości w Łucku, Łuck 1929.
- Ożarowski A., Jaroniewski W., *Rośliny lecznicze i ich praktyczne zastosowanie*, IWZZ, Warszawa 1978.
- Podręczny słownik chemiczny*, praca zbiorowa, Wyd. I, Videograf II, Katowice 2004.

- Pielichowski J., Puszyński A., *Chemia Polimerów*, TEZA, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Kraków 2004.
- Pielichowski J., Puszyński A., *Technologia tworzyw sztucznych*, WNT, Warszawa 1992.
- Pielichowski J., Muszyński A., *Chemia polimerów*, Wyd. AGH, Kraków 1998.
- Podlecki J., Waltoś S., *Collegium Maius Uniwersytetu Jagiellońskiego*, Wydawnictwo „Karpaty” – Andrzej Łączyński, Kraków 2005.
- Podlewski J.K., Chwalibogowska-Podlewska A., *Leki współczesnej terapii*, PZWL, Warszawa 1988.
- Proń S., *Musaeum Poloniae Pharmaceuticum*, PZWL, Warszawa 1967.
- Roberts J.D., Caserio M.C., *Chemia organiczna*, PWN, Warszawa 1969.
- Rudolf. E.I., *Od dżumy do eboli, Sposób przedstawienia wybranych chorób zakaźnych w przykładowych tekstach literatury popularnej*, Pracownia Literatury i Kultury Popularnej oraz Nowych Mediów, Instytut Filologii Polskiej, Uniwersytet Wrocławski, Wrocław 2019.
- Sadaj R., *Kto był kim w Galicji Lodomerii*, Wydawnictwo Miniatura S-ka z o.o., Kraków 1993.
- Słownik wyrazów obcych*, PWN, Warszawa 1995.
- Trepka E., Łukoś J., *Technologia farbiarstwa*, PWN, Warszawa 1954.
- Thorwald J., *Stulecie chirurgów*, Wydawnictwo Aleksandria, Kraków 2017.
- Thorwald J., *Stulecie detektywów*, Wydawnictwo Aleksandria, Kraków 2020.
- Weinberg S., *Sen o teorii ostatecznej*, Wydawnictwo Alkazar, Warszawa 1994.
- Wilga S., *Ignacy Łukaszewicz*, P.U.W. „Roksana”, Krosno 2009.
- Wróblewski A.K., *200 uczonych w anegdocie, księga I, Świat Książki*, Warszawa 2010.

ENCYKLOPEDIA

- Bibliothek des Allgemeinen und Praktischen Wissens*, Deutsches Verlagshaus Bong & Co, Berlin–Leipzig–Wien–Stuttgart 1910.
- Encyklopedia odkryć i wynalazków: chemia, fizyka, medycyna, rolnictwo, technika*, PW Wiedza Powszechna, Warszawa 1979.
- Encyklopedia popularna* PWN, Warszawa 2003.
- Encyklopedia powszechna* PWN, Warszawa 2009–2010.
- Encyklopedia Techniki. Chemia*, WNT, Warszawa 1993.
- Ilustrowana Encyklopedia Powszechna*, Zielona Sowa, Kraków 2006.
- Mała encyklopedia kultury antycznej*, PWN, Warszawa 1973.
- Nouveau Petit Larousse*, Librairie Larousse, Paris 1972.
- Oxford. Wielka Encyklopedia Świata*, Elektroforeza-Golan, Warszawa 2003.
- Wielka Encyklopedia PWN*, Warszawa 2001–2005.

PUBLIKACJE W CZASOPISMACH

- Antkowiak W.Z., *Wspomnienia o profesorze Jerzym Suszce i szkic jego dokonań naukowych*, Wiadomości Chemiczne, 52, 7-8, 473-509, 1998.
- Antosik A., Jachowicz R., Woyna-Orlewicz K., Jamróż W., *Przydatność dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym do poprawy rozpuszczalności substancji trudno rozpuszczalnych*, Farmacja Polska 69(5), 233-238, 2013.
- Brzezińska J., *Michał Idzi-Białobrzeski (1869–1931) – „dorpatczyk”, wybitny farmaceuta-przemysłowiec*, Farmacja Polska, 67(1), 28-35, 2011.
- Callier V., *Aspiryna w walce z rakiem*, Świat Nauki, czerwiec, 20-21, 2017.
- Giermaziak W., *Historia zwalczania bólu przez człowieka*, Farmacja Polska, 70(1), 18-30, 2014.
- Gliński J., *Nobel 1996 w dziedzinie chemii: Fulereny*, Wiadomości Chemiczne, 51, 3-4, 111-123, 1997.
- Hurwic J., *Zagadnienie teorii rezonansu chemii*, Wiadomości Chemiczne, 4, 151-167, 1959.
- Ilczyszyn M., *Jak kosmologia tłumaczy powstanie pierwiastków chemicznych?*, Wiadomości Chemiczne, 52, 7-8, 511-527, 1998.
- Jarosławski L., Zielonka R., Piasecki M., *Hydrolizaty skrobiowe a możliwości kształtowania pożądanych cech produktów spożywczych*, Cukiernictwo, 4, 32-34, 2000.
- Kalendarium chemików – Polskich i Europejskich: Julian Grabowski (1848–1882)*, Chemik 66(2), 156-157, 2012.
- Kasperowicz A., *Jak powstał dynamit?*, Wiadomości Chemiczne, 51, 3-4, 205-215, 1997.
- Lampe W., *Prace św. p. St. Kostaneckiego*, Chemik Polski, 2, 25-37, 1911.
- Lech T., *Wpływ rtęci i jej związków na środowisko współczesnego człowieka*, Wiadomości Chemiczne, 52, 1-2, 88-100, 1998.
- Materyały do historii chemii w Polsce*, Chemik Polski, 14-16, 1911.
- Mitka K., Nowak K., Żmudzińska-Żurek B., *Ozokeryt – rzadko spotykana kopalina*, Nafta-Gaz, 10, 733-739, 2008.
- Muszyńska B., Sułkowska-Ziaja K., Ekiert H., *Główne grupy związków i pierwiastków z aktywnością biologiczną w wybranych gatunkach grzybów z Taksonu Basidiomycota*, Farmacja Polska 66(11), 804-814, 2010.
- Nowak K., Mitka K., *Pektyny (1) – Polisacharydy pochodne naturalne*, Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny, 7-8, 69, 2004.
- Nowak K., Mitka K., *Pektyny (2) – Polisacharydy pochodne naturalne*, Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny, 9, 24, 2004.
- Nowak K., Mitka K., Kowalski P., *Karageny – roślinne dodatki do żywności*, Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny, 11, 34, 2002.
- Nowak K., Olszańska M., Ogonowski J., *Migdały jako surowce w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym i kosmetycznym*, Chemik, 11/12, 594, 2005.
- Nowak K., Żmudzińska-Żurek B., *Blonnik – niezbędne włókno roślinne*, Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny, 7-8, 16-19, 2008.

- Nowak K., Żmudzińska-Żurek B, *Z historii polskiego przemysłu naftowego*, Polska Kronika Naftowa, Biuletyn ITN, XVII(4), 229, 2005.
- Rubin M.B., *The history of ozone. Iv. The isolation of pure ozone and determination of its physical properties (1)*, Bull. Hist. Chem., 29(2), 99-106, 2004.
- Ruziewicz Z., *Fotochemia w pracach dawnych badaczy polskich. Część II: Lata 1900-1918*, Wiadomości Chemiczne, 52, 5-6, 325-351, 1998.
- Siemion I.Z., *Rozmyślenia o analizie i syntezie chemicznej w 150-lecie syntezy kwasu octowego z pierwiastków chemicznych*, Wiadomości Chemiczne, 58, 1009-1020, 2002.
- Sieradzki E., Kwiatkowska B., *Józef Jan Celiński – współtwórca akademickiego nauczania farmacji i chemii w Warszawie*, Farmacja Polska, 68(4), 251-253, 2012.
- Stolarczyk M., *Bezpieczeństwo stosowania paracetamolu w czasie ciąży*, Biuletyn bezpieczeństwa produktów leczniczych, 16, 3, 40-46, 2021.
- Szterk P., Lewicki P., *Karotenoidy i ich funkcje biologiczne*, Przemysł Spożywczy, 7, 32-34, 2007.
- Ślusarczyk W., *Geneza oraz rozwój aptekarstwa i przemysłu chemiczno-farmaceutycznego na Kujawach i Pomorzu gdańskim do 1919/20r. studium wstępne*, Farmacja Polska, 70(10), 556-560, 2014.
- Trojanowska A., *O ogniu świętego Antoniego, czyli masowych zatruciach sporyszem*, Farmacja Polska, 59(34), 1117-1125, 2003.

INNE

- Baczewski J.A, online: <http://baczewski-vodka.pl/pl>, Listopad 2022.
- Bayer AG, Science for a better life: Biographies – Carl Duisberg, 12 kwietnia 2022, online: <https://www.bayer.com/en/history/carl-duisberg>, Luty 2023.
- Beszamel, *Wódka BACZEWSKI – jaką ma legendę?*, online: <https://beszamel.se.pl/porady/jak-zrobic/wodka-baczewski-jaka-ma-legende-aa-iMTa-35qB-WHqb.html>, Listopad 2022.
- Biblioteka Cyfrowa Politechniki Warszawskiej, online: https://bcpw.bg.pw.edu.pl/Content/4539/PDF/02wlrz_szkoly.pdf, Listopad 2022.
- Biblioteka Cyfrowa Politechniki Warszawskiej, online: http://bcpw.bg.pw.edu.pl/Content/4445/Metan3_1919_s16.pdf, Listopad 2022.
- Bielecki J., *Chemia indyga i rozwój metod technicznych otrzymywania indyga naturalnego i syntetycznego*, Chemik Polski, 63-73, 1901, online: http://bcpw.bg.pw.edu.pl/Content/4551/chemik_polski_1901_s63.pdf, Listopad 2022.
- Biografia Kazimierza Kostaneckiego, online: <http://scho-ptchem.uwb.edu.pl/img/uploadFiles/zyciorysy-chemikow-organikow/stanislaw-kostanecki.pdf>, Listopad 2022.
- Biografia Kazimierza Funka, online: http://scho-ptchem.uwb.edu.pl/img/uploadFiles/zyciorysy-chemikow-organikow/kazimierz_funk.pdf, Listopad 2022.
- Chodakiewicz A., *Nauka robienia piwa*, online: <https://polona.pl/item/nauka-robienia-piwa,Nzg2MDAz/2/#info:metadata>, Listopad 2022.

- Czuba Z., *Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Anny Empel „Synteza nowych diazafenotiazynowych pochodnych pirydyny i ich właściwości cytotoksyczne”*, online: https://sum.edu.pl/images/download/doktoraty/A.Empel_recenzja_I.pdf, Luty 2023.
- Cyfrowa Biblioteka Historii Medycyny i Farmacji, *Farmacya czyli Nauka doskonałego przygotowania lekarstw z trzech Królestw natury wybranych*, online: <http://histmed.ump.edu.pl>, Listopad 2022.
- Drozdowski H., *Z historii kolorystyki*, *Chemik Polski*, 14-16, 336-340, 1910; 17, 387-391, 1910, [w:] Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów, *Informator Chemika Kolorysty*, „*Tak niegdyś było ... 100 lat temu*”, 17, 13-20, 2011. online: <https://docplayer.pl/7762193-Xxvii-seminarium-pod-haslem.html>, Listopad 2022.
- Ekologia.pl, Pavlinec A., *Krypton (Kr) – właściwości, działanie i występowanie kryptonu*, online: <https://www.ekologia.pl/zdrowie/pierwiastki/krypton-kr-wlasciwosci-dzialanie-i-wystepowanie-kryptonu,28582.html>, Listopad 2022.
- Encyklopedia Brytannica, online: <https://www.britannica.com>, Luty 2023.
- Encyklopedia PWN, online: <https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/Sawiczewski-Jozef-Tomasz;3972734.html>, Listopad 2022.
- Encyklopedia PWN, online: <https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/Berthollet-Claude-Louis;3876516.html>, Listopad 2022.
- Encyclopedia.com, Liebermann, Carl Theodore, online: <https://www.encyclopedia.com/science/dictionaries-thesauruses-pictures-and-press-releases/liebermann-carl-theodore>, Listopad 2022.
- English Patents of Inventions, Specifications: 1863, 2344-2442 (George Spill & Thomas James Briggs), online: <https://books.google.pl/books?hl=pl&id=2EaRwzxeFkQC&dq=Thomas+James+Briggs++Spill&q=spill+Briggs#v=snippet&q=spill%20Briggs&f=false>, Luty 2023.
- Farmakopea szpitalna, online: <https://epage.pub/doc/farmakopea-szpitalna-pharmacopoea-nosocomialis-w2017j4jxy>, Listopad 2022.
- Goor G., Glenneberg J., Jacobi S., *Hydrogen Peroxide*, Wiley Online Library, 2007, online: https://doi.org/10.1002/14356007.a13_443.pub2, Listopad 2022.
- Goor G., Glenneberg J., Jacobi S., Dadabhoy J., Candido E., *Hydrogen Peroxide*, Wiley Online Library, 2019, online: https://doi.org/10.1002/14356007.a13_443.pub3, Listopad 2022.
- Historia i Teraźniejszość*, Tom III, Wspomnienia i Refleksje, pod red. J. Kuźnicki, Instytut Biologii Doświadczalnej im. Marcellego Nenckiego, Warszawa 2008, online: https://rcin.org.pl/ibd/Content/4150/WA488_17335_18966_Kuznicki-T3-Ins-thist.pdf, Listopad 2022.
- History of Matches, *Charles Sauria – Inventor of Phosphorus-based Match*, online: <http://www.historyofmatches.com/matches-inventors/charles-sauria/>, Listopad 2022

- History of Matches, *Lighter History – From Döbereiner's lamp to Modern Lighter*, online: <http://www.historyofmatches.com/lighter-history/>, Listopad 2022.
- ICAN, Józef Adam Baczewski – mistrz marketingu, online: <https://www.ican.pl/a/jozef-adam-baczewski---mistrz-marketingu/DrrM9XhEn>, Listopad 2022.
- In memoriam UJ, online: https://in-memoriam.uj.edu.pl/lista-pamieci?p_p_id=56_INSTANCE_q9Wikq7zXoNB&p_p_lifecycle=0&p_p_state=normal&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-3&p_p_col_count=3&osoba=140284081, Listopad 2022.
- Klebe G., *In the Beginning, There Was Serendipity*, [w:] *Drug Design*, edited by G. Klebe, Springer, Berlin, Heidelberg, 23-36, 2013, online: https://doi.org/10.1007/978-3-642-17907-5_2, Luty 2023.
- Koźmiński S., *Słownik lekarzów polskich*, Warszawa 1888, online: <https://www.sbc.org.pl/dlibra/publication/12165/edition/11855/content>, Listopad 2022.
- Kraków Otwarty na Świat, *Szczepan Humbert – krakowski architekt i filantrop znad Sekwany*, online: https://www.krakow.pl/otwarty_na_swiat/195056,artykul,szczepan_humbert___krakowski_architekt_i_filantrop_znad_sekwany.html, Listopad 2022.
- Kronika Uniwersytetu Jagiellońskiego od r. 1864 do r. 1887, online: http://www.rcin.org.pl/Content/30161/WA004_18332_U10403_Tarnowski-Kronika_oh.pdf, Listopad 2022.
- Kujawsko-Pomorska Biblioteka Cyfrowa, *Krótki wykład nomenklatury chemicznej polskiej*, online: <https://winntbg.bg.agh.edu.pl/skrypty4/0452>, Listopad 2022.
- Live Science, Sharp T., *Facts About Oganesson (Element 118)*, online: <https://www.livescience.com/41460-facts-about-ununoctium.html>, Listopad 2022.
- Miłobędzka J., v. Kostanecki St., Lampe V., *Zur Kenntnis des Curcumins*, First published: April–Oktober 1910 w Chemistry Europe, European Chemical Societies Publishing, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 43, 2, 2163-2170, online: <https://doi.org/10.1002/cber.191004302168>, Luty 2023.
- Muzeum Historii Polski, online: <https://muzhp.pl/pl/e/1254/utworzenie-komisji-edukacji-narodowej>, Listopad 2022.
- Novartis Poland Sp. z o.o., online: <https://www.novartis.pl/o-nas/nasza-historia>, Listopad 2022.
- Pamiętnik Warszawski. 1817*, Tom 8, online: <https://crispa.uw.edu.pl/object/files/400507/display/Default>, Listopad 2022.
- Pamiętnik Warszawski, czyli Dziennik Nauk i Umiejętności, Rok III, Tom IX*, Nakładem i drukiem Zawadzkiego i Węckiego, Warszawa 1817, online: <https://wbc.poznan.pl/dlibra/publication/111251/edition/122552/content>, Listopad 2022.
- Politechnika Warszawska, Wydział Zarządzania, *Szkoła Przygotowawcza do Instytutu Politechnicznego w Warszawie (1826)*, online: <https://wz.pw.edu.pl/index.php/Wydzial/Tradycja/Historia/Od-ksztalcenia-technicznego-do-menedzerskiego/Szkoła-Przygotowawcza-do-Instytutu-Politechnicznego-w-Warszawie.-1826>, Listopad 2022.

- Polska Akademia Umiejętności, online: <https://pau.krakow.pl/index.php/pl/akademia/historia>, Listopad 2022.
- Polska Niezwykła, online: <http://www.polskaniezwykla.pl/web/place/people,7407.html>, Listopad 2022.
- Principles of Chemistry, Uniwersytet Śląski, online: https://www.malecki.chemia.us.edu.pl/data/documents/pierwiastki_malecki.pdf, Listopad 2022.
- Rybicki T. *Zasady technologii chemicznej obejmujące wiadomości treściwie zebrane o fabrykacji i użytkach ważniejszych produktów mineralnych*, online: <https://polona.pl/item/zasady-technologie-chemicznej-obejmujace-wiadomosci-tresciwie-zebrane-o-fabrykacji-i,MjU4MzkwNjE/6/#info:metadata>, Listopad 2022.
- Schiller J., *Warszawskie rządowe szkoły średnie w latach 1795–1862*, *Rozprawy z dziejów oświaty*, 36, 41-109, 1994, online: https://bazhum.muzhp.pl/media/files/Rozprawy_z_Dziejow_Oswiaty/Rozprawy_z_Dziejow_Oswiaty-r1994-t36/Rozprawy_z_Dziejow_Oswiaty-r1994-t36-s41-109/Rozprawy_z_Dziejow_Oswiaty-r1994-t36-s41-109.pdf, Listopad 2022.
- Śląska Biblioteka Cyfrowa, *O wpływie światła na chemiczne podstawianie*, online: <https://sbc.org.pl/dlibra/publication/141472/edition/133026/content>, Listopad 2022.
- Thénard L.J., *Traité de chimie élémentaire, théorique et pratique*, Chez Crochard, Paris 1824, online: <https://archive.org/details/traitdechimielm09thgoog>, Listopad 2022.
- The Nobel Prize, *The Nobel Prize in Chemistry 1906 – Henri Moissan*, online: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1906/moissan/>, Listopad 2022.
- Truskawiec, *Naftusya: historia, właściwości, korzyści*, online: <https://truskavets.ua/pl/woda-naftusya>, Listopad 2022.
- Tutto in 1 – La riposta a cio che cerchi, *Nicotina, l'alcaloide del tabacco*, online: <https://tuttoin1.it/nicotina-alcaloide-del-tabacco/>, Luty 2023.
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, online: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/14356007>, Luty 2023.
- Uniwersytet Warszawski, online: <https://www.uw.edu.pl/universytet/historia-uw>, Listopad 2022.
- Warszawa, Muzeum Towarzystwa Przyjaciół Nauk, online: <http://muzeumpamieci.umk.pl/?p=4741>, Listopad 2022.
- Wiadomości Farmaceutyczne, online: <https://crispa.uw.edu.pl/object/files/23437/display/PDF>, Listopad 2022.
- Wykłady Instytutu Agronomicznego na Marymoncie, online: <https://rme.cbr.net.pl/index.php/skarby-w-zbiorach-cbr/1406-wyklady-instytutu-agronomicznego-na-marymoncie>, Listopad 2022.

eISBN 978-83-66531-51-7



Politechnika Krakowska
im. Tadeusza Kościuszki