

TADEUSZ URBAŃSKI

Henry Le Chatelier (1850—1936)
twórca teorii wybuchu*).

Henry Le Chatelier — fondateur de la théorie d'explosion*).



Fot. H. Manuel, Paris.

H. Le Chatelier

*) Wygłoszono dn. 21 stycznia 1937 r. na posiedzeniu uroczystym Polskiego Towarzystwa Chemicznego ku czci zmarłych Członków Honorowych Towarzystwa.

Discours prononcé le 21 janvier 1937 à la séance solennelle de la Société Chimique de Pologne pour rendre hommage à la mémoire des Membres d'Honneur défunts de la Société.

Dnia 17 września 1936 r. zmarł Henry Le Chatelier — jeden z tytanów naszej wiedzy, twórca wielu nowych jej dziedzin, wielki myśliciel i pedagog.

Stratę poniosła nie tylko Francja — cały świat naukowy chemiczny odczuł Jego śmierć. Śmierć wielkiego uczonego, którego sława rozbrzmiewała od wielu już lat we wszystkich zakątkach świata.

Henry Le Chatelier urodził się w 1850 r. *) w rodzinie, która już od dwu pokoleń dawała wybitnych techników i inżynierów. Atmosfera rodzinna wycisnęła też piętno na zamiłowaniach Le Chateliera, którego interesowały przede wszystkim zagadnienia z dziedziny techniki.

Ojciec jego, wychowanek słynnej École Polytechnique, zajmował wybitne stanowisko generalnego inspektora hut i kopalń. Łączyły go serdeczne stosunki z wielkim chemikiem Sainte-Claire Deville'm, z którym opracował metodę otrzymywania glinu metalicznego.

Osobistość Sainte-Claire Devilla wywarła też decydujący wpływ na umysł i zamiłowania Henry Le Chateliera.

Po ukończeniu w 1871 r. École Polytechnique Le Chatelier studiował następnie w École des Mines, zapoznając się zarazem z chemią na Sorbonie; po czym pracuje przez kilka lat w kopalniach, a w 1877 r. zostaje zamianowany profesorem chemii ogólnej w École des Mines.

Od tej chwili Le Chatelier poświęca się intensywnej pracy eksperymentalnej w różnych dziedzinach chemii.

W 1896 r. uzyskuje katedrę chemii mineralnej w Collège de France, w 1907 r. — taką samą katedrę w Sorbonie jako następca Moissana. W 1908 r. powołano go na członka Paryskiej Akademii Nauk.

Jeżeli przyjrzymy się z oddali działalności Le Chateliera, dostrzeżemy tę nadzwyczajną wszechstronność, która cechuje większość genialnych twórców. Górnik z wykształcenia — staje się Le Chatelier jednym z twórców teoretycznych podstaw technologii chemicznej.

Znane są wszystkim jego prace (od 1887) nad równowagą chemiczną, które doprowadziły go do wykrycia znanego *prawa przekory*. W r. 1895 rozpoczyna prace nad stopami metali, prace, które wypełniły wielkie luki, jakie istniały w tej dziedzinie i stały się podstawą współczesnej metalografii; wybitne piętno indywidualne noszą również prace nad budową cementu — prace, które założyły fundamenta pod współczesne pojęcia o budowie chemicznej cementu. W związku ze swymi badaniami Le Chatelier stworzył szereg nowych przyrządów fizycznych — pirometrów, dylatometrów, które tak nieocenione usługi okazały nie tylko w dziedzinie teoretycznej, ale i praktycznej, stając się podstawowymi przyrządami, służącymi do kontroli ruchu fabrycznego.

*) Polska literatura chemiczna posiada piękny opis życia i dzieła H. Le Chateliera, pióra wybitnego historyka chemii prof. J. Zawidzkiego¹⁾. Dlatego też ograniczam się do krótkiej tylko wzmianki biograficznej.

Zmarły wykazał również wybitną działalność pedagogiczną oraz zasłużył się w dziedzinie organizacji pracy osiągając i tu sukces niebywały.

Pierwsza obszerniejsza praca naukowa Le Chateliera, wykonana w ciągu pierwszych lat jego pracy zawodowej-górnicznej, była poświęcona badaniom wybuchu mieszanek gazowych.

Podstawy współczesnej teorii wybuchu związane są nierozdzielnie z nazwiskami dwóch wielkich chemików francuskich: Marcelina Berthelota i Henry Le Chateliera. Drogi, jakimi kroczyli-ci dwaj uczeni, były jednak zasadniczo różne.

Podczas gdy Berthelot doszedł do osiągniętych przez siebie wyników w następstwie swych wielkich prac z dziedziny termochemii, gdyż studiowanie zjawiska detonacji było logiczną konsekwencją jego studiów termochemicznych, Le Chatelier stworzył nowy rozdział chemii wychodząc z zupełnie innych założeń — założeń przede wszystkim praktycznych. Widzimy tu cechę twórczości Le Chateliera bardzo charakterystyczną: w pracach swych stawiał on sobie cele przede wszystkim praktyczne, dążył głównie do rozwiązywania zagadnień technologicznych lub z technologią związanych.

Geneza badań nad wybuchami gazowymi jest następująca: jako młody inżynier górniczy Le Chatelier powołany został na członka „Commission du grisou”, utworzonej w 1877 r. pod świeżym wrażeniem wielkiej katastrofy górniczej w St. Etienne (1876 r.), która pociągnęła za sobą 216 ofiar.

Celem komisji było przestudiowanie warunków, w jakich może nastąpić wybuch mieszaniny gazu kopalnianego — metanu z powietrzem, i wyjaśnienie przyczyn niebezpieczeństwa pracy górnika oraz ustalenie środków do zwalczania tego niebezpieczeństwa.

Wprowadzie istniały już badania wielkiego chemika angielskiego Davy'ego (1815 r.), które doprowadziły go do wynalezienia słynnej lampy bezpieczeństwa, a następnie prace Bunsena (1866 r.). Prace te, niezwykle przemyślane, aczkolwiek dawały wiele wytłumaczeń istniejących zjawisk, jednak nie wyjaśniały licznych okoliczności, których objaśnienie było niezbędne, a przede wszystkim nie dawały pełnego obrazu zjawisk.

Badania Le Chateliera i Mallarda ujawniły właśnie, dzięki wielkiej dokładności zastosowanych metod, duże nieścisłości w badaniach poprzedników.

Prace Le Chateliera nad wybuchami mieszanek gazowych stworzyły podstawy teorii wybuchu, podstawy współczesnej nauki o bezpieczeństwie pracy w kopalniach, o bezpieczeństwie pracy we wszystkich dziedzinach technologii, w których spotykamy się z palnymi mieszaninami gazów i par, podstawy teorii funkcjonowania silników spalinowych i zwalczania detonacji, niszczących części silnika; wreszcie w technice wojskowej w dziedzinie zwalczania płomienia wylotowego z broni palnej, płomienia, który

jest wywołany wybuchem mieszaniny spalin prochowych z powietrzem w pewnej odległości od wylotu lufy.

Pracę doświadczalną nad wybuchami mieszanek gazowych rozpoczął Le Chatelier wspólnie z E. Mallardem, znakomitym francuskim krystalografem i mineralogiem.

Jako prezes wspomnianej Komisji Mallard nadał Le Chatelierowi kierunek jego pracy doświadczalnej. Sam będąc wytrawnym eksperymentatorem Mallard wywarł też duży wpływ na swego młodego współpracownika przyzwyczajając go do ścisłości badań doświadczalnych i umiejętnego wyciągania z nich wniosków.

Przystępując do nowej, zupełnie wówczas nieznanej dziedziny chemii autorzy wkrótce opanowali pierwsze trudności i w 1880 r. zgłoszony został do Paryskiej Akademii Nauk pierwszy komunikat z rozpoczętych badań. Prace te, początkowo ogłaszane wspólnie, przejął następnie całkowicie Le Chatelier ogłaszając je przez 20 lat (do 1900 r.).

Działalność Le Chateliera w dziedzinie teorii wybuchu nie ograniczyła się jednak na tym. Stwarzając klasyczną już dzisiaj szkołę w dziedzinie badania wybuchów mieszanek gazowych wykształcił on szereg uczniów, z których ostatnio na pierwszy plan wysunął się wybitny już dzisiaj badacz wybuchów gazowych — Paul Laffitte, dawny asystent Le Chateliera, obecny profesor Uniwersytetu w Nancy.

Nadzwyczajna prostota a zarazem nowoczesność metod badania wybuchów mieszanek gazowych, podana i opracowana przez Mallarda i Le Chateliera, zyskała im wielką popularność i zjednała licznych naśladowców, że wspomnę o angielskiej szkole badaczy, założonej przez H. Dixona, a kontynuowanej następnie przez W. A. Bone'a, C. Campbell'a, R. V. Wheelera i wielu innych.

Pierwsze interesujące nas tu badania Le Chateliera i Mallarda zostały zebrane w *Annales des Mines* w 1883 r. w pracy, zatytułowanej: „*Recherches expérimentales et théoriques sur la combustion des mélanges gazeux explosifs*”.

Piękna ta, klasyczna monografia stała się pierwowzorem wszystkich niemal prac późniejszych, wykonywanych w różnych krajach przez różnych autorów.

Monografia Mallarda i Le Chateliera zawiera trzy rozdziały: 1. o temperaturach zapłonu mieszanek powietrza z gazem palnym; 2. o szybkości, z jaką płomień posuwa się wzdłuż wspomnianych mieszanek; 3. o ciśnieniu, wytwarzającym się przy spalaniu się (wybuchu) mieszanek.

We wszystkich tych rozdziałach autorzy doszli do niezwykle ważnych spostrzeżeń, które miały doniosłe znaczenie zarówno teoretyczne jak i praktyczne.

Autorzy ustalili więc, że mieszaniny metanu z powietrzem zapalają się już po ogrzaniu do temperatury około 650° (przez zetknięcie ze ściankami naczynia, ogrzanymi do tej temperatury). Było to w zupełnej sprzeczności z liczbami 1000—1200 $^{\circ}$, podawanymi przez poprzednich badaczy (Davy). Tak wielka różnica między liczbami tłumaczy się zjawiskiem opóźnienia zapalenia, zauważonym po raz pierwszy przez Le Chateliera i Mallarda. Opóźnienie trwa tym krócej, im wyższa jest temperatura, do której ogrzewa się mieszaninę. W 1000 $^{\circ}$ zapalenie następuje niezwłocznie — tj. bezpośrednio po zetknięciu się mieszaniny ze ściankami ogrzanego do tej temperatury naczynia. W temperaturze 650° — zapalenie następuje po znacznie dłuższym okresie czasu — rzędu 10 sek.

Spostrzeżenie to posłużyło następnie Komisji Materiałów Wybuchowych (Commission des substances explosives), której przewodniczył Berthelot, do wyprowadzenia niezwykle ważnego wniosku, mającego pierwszorzędne znaczenie dla bezpieczeństwa pracy w kopalni (sprawozdanie Komisji Berthelota, ogłoszone w Annales des Mines za 1888 r. oraz rozporządzenie francuskiego Ministerstwa Robót Publicznych z 16. XI 1888 r.).

Mianowicie, jeżeli materiał wybuchowy wykonywuje pracę rozsadzania pokładu węgla, produkty wybuchu, mające początkowo bardzo wysoką temperaturę, ziębią się znacznie wskutek wykonywania pracy i w chwili zmieszania z powietrzem i metanem mogą mieć temperaturę niższą od temperatury, wywołującej szybkie zapalenie mieszaniny metanu z powietrzem. Warunkiem koniecznym uniknięcia zapalenia metanu jest, zdaniem Komisji, użycie materiałów wybuchowych, których temperatura detonacji byłaby możliwie niska a płomień detonacji krótkotrwały. Doświadczenia pozwoliły Komisji na wypowiedzenie przypuszczenia, że w normalnych warunkach pracy te materiały wybuchowe są bezpieczne, których temperatura detonacji jest niższa niż 2200 $^{\circ}$.

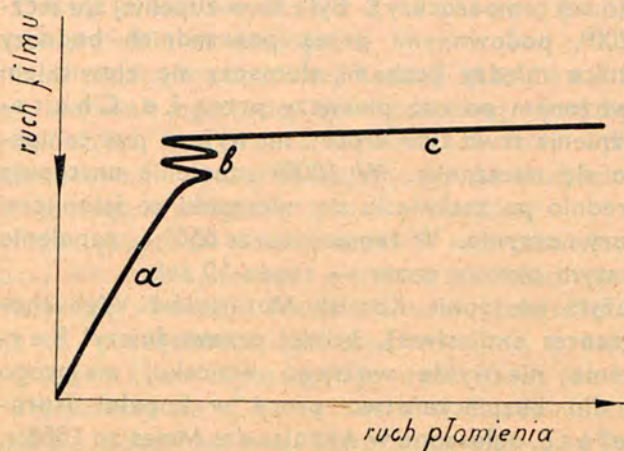
Warunkom takim odpowiadały amonosaletrzane materiały wybuchowe, które wówczas dopiero zaczęły zdobywać prawa obywatelstwa w kopalniach węgla. Dzięki tak ważnym zaletom stały się one wówczas i są do chwili obecnej najbardziej używanym rodzajem materiałów wybuchowych górniczych.

Badania Mallarda i Le Chateliera doprowadziły również do udoskonalenia lampy górniczej Davy'ego.

W drugiej części swej monografii autorzy badali prędkość poruszania się płomienia wzdłuż rury, wypełnionej mieszaniną gazową. Ruch płomienia obserwowali kilku metodami. Najchętniej sposobem, na ówczesne czasy zupełnie nowym, stanowiącym po dziś dzień najlepszy i najprostszy w zastosowaniu do doświadczeń tego rodzaju, mianowicie metodą rzucania obrazu na film fotograficzny, poruszający się ruchem ciągłym.

W wyniku tych doświadczeń spostrzegli oni, że mogą istnieć trzy rodzaje ruchu płomienia (rys. 1): 1. o małej szybkości (mouvement uniforme) rzędu

kilku do kilkudziesięciu m/sek (odcinek *a* na rys. 1); 2. o szybkości zmiennej, polegającej na szybkim wahaniu płomienia (*mouvement vibratoire*) (odcinek *b*); 3. o szybkości stałej rzędu 2000 m/sek. (odcinek *c*).



Rys. 1.

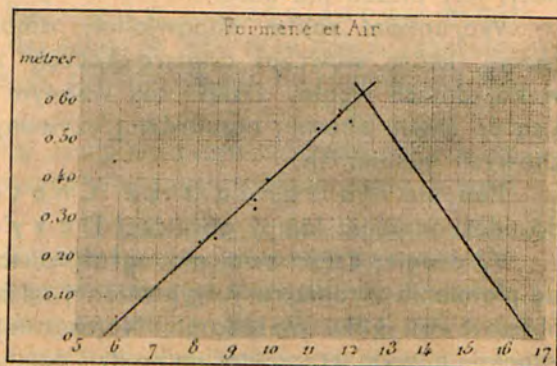
Ruch „powolny” charakteryzuje zwykłe palenie się gazu, w którym płomień posuwa się od warstwy do warstwy przez przewodnictwo ciepłe.

Okazało się przy tym, że szybkość postępowania płomienia zależy w dużym stopniu od składu mieszanki gazowej.

W przypadku mieszanin metanu z powietrzem, zawierających mniej niż 5% CH_4 oraz więcej niż 16% CH_4 szybkość postępowania płomienia jest równa zero. Płomień w tych mieszaninach nie tylko nie porusza się naprzód, lecz gaśnie. Szybkość jest najwyższa w mieszaninach, zawierających 11–12% CH_4 . Wodór wykazał znacznie szersze granice: mieszanki palne zawierają 6–80% H_2 , z maksymalną szybkością w pobliżu 40% H_2 . Obserwacje te Le Chatelier i Mallard przedstawili z pomocą wykresu (rys. 2 — oś rzędnych podaje szybkość w m/sek., oś odciętych — % -ową zawartość metanu w powietrzu).

Zauważone przez tych autorów zjawisko miało ogromne znaczenie praktyczne: stało się jasnym, że niebezpieczeństwa zapalenia się w kopalni mieszaniny metanu z powietrzem można uniknąć przede wszystkim drogą obniżenia zawartości CH_4 poniżej 5% — a więc przez dobrą wentylację i wdmuchiwanie w atmosferę podziemi odpowiedniej ilości świeżego powietrza.

Ruch bardzo szybki płomienia palącej się mieszanki gazowej, wielokrotnie przekraczający szybkość ruchu powolnego, jest cechą charakterystyczną odkrytej niezależnie



Rys. 2.

i w tym samym czasie (1882 r.) przez Berthelota i Vieille'a fali detonacji. O ile zasługują tych badaczy było odkrycie samej fali detonacji

i głębokie ujęcie jej istoty, o tyle wielką zasługą Mallarda i Le Chateliera było uchwycenie zjawisk, poprzedzających powstanie fali detonacji, oraz uchwycenie ruchu samej fali detonacji. Postępowanie płomienia fali detonacji (czoła detonacji) tłumaczy się zgodnie według wszystkich czterech autorów tym, że wielkie ciśnienie, które w nim panuje, podnosi temperaturę sąsiednich niespalonych warstw mieszanki gazowej nie przez przewodnictwo cieplne, jak przy ruchu powolnym, lecz przez sprężenie adiabatyczne. Ten pogląd ulegając pewnym tylko uzupełnieniom, opartym na współczesnej teorii reakcji łańcuchowych, przetrwał do dzisiejszego dnia.

Le Chatelier i Mallard znajdują, że przejście od palenia się powolnego do detonacji czasami odbywa się bezpośrednio (rys. 3), czasami zaś poprzez ruch wahadłowy płomienia, polegający na gwałtownym i częstym drganiu płomienia naprzód i wstecz. Ruch ten może zakończyć się zgaszeniem płomienia, jeżeli intensywność palenia się była niedostateczna (rys. 4).



Rys. 3.

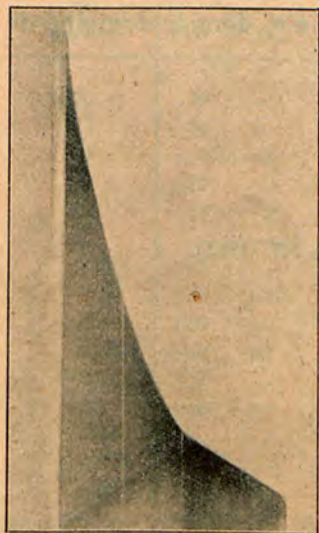


Rys. 4.

Wykazali też, że ruch płomienia przy detonacji charakteryzuje się wyjątkową stałością mając jedną i tę samą wartość na początku swego powstania i w chwili jej przerwania.

W dalszych swych badaniach ogłoszonych w 1900 r. Le Chatelier udowodnił ostatecznie, że fala detonacji ma istotnie charakter fali — może ulegać odbiciu, załamaniu itd.

Tak więc wszędzie tam, gdzie powolne palenie się przeistacza się w falę detonacji, powstaje inna fala — wsteczna (*onde rétrograde*) idąca w kierunku wprost przeciwnym do fali detonacji z nieco mniejszą szybkością (rys. 5). Gdy fala detonacji dochodzi do końca rury, w której zamknięta jest mieszanka gazowa, odbija się o zaporę i cofa dając *falę odbitą* (*onde réfléchie*). Wreszcie, jeżeli dwie fale detonacyjne (lub wsteczne czy też odbite) idą w kierunkach sobie przeciwnych, zderzają się tworząc dwie rozchodzące się fale zderzeniowe (*onde prolongée*).



Rys. 5.

Dla mieszaniny stechiometrycznej acetyleny z tlenem ($C_2H_2 + 2\frac{1}{2} O_2$)
 L e C h a t e l i e r znajduje następujące liczby:

prędkość fali detonacji	2990 m/sek.
„ „ wstecznej	2300 „
„ „ odbitej	2250 „
„ „ zderzeniowej	2050 „

Zjawisko to niezależnie wykrył w tym czasie angielski badacz H. B. D i x o n.

Ta krótka wzmianka nie może, oczywiście, odtworzyć ogromu zasług L e C h a t e l i e r a jako współtwórcy (obok B e r t h e l o t a) współczesnej teorii wybuchu, jednak udało mi się, sądzę, przedstawić najważniejsze etapy prac tego wielkiego chemika w dziedzinie teorii wybuchu mieszanek gazowych.

Od chwili ogłoszenia pierwszej pracy L e C h a t e l i e r a o wybuchach upłynęło blisko 60 lat, a mimo to badania licznych następców nie wniosły zmian w prawdy ogłoszone przez niego: zgromadzono olbrzymi materiał doświadczalny, który prawdy te jedynie potwierdził i wzmocnił ich znaczenie zarówno w teorii jak i w praktyce.

R é s u m é.

Discours prononcé le 21 janvier 1937 à l'occasion de la séance solennelle pour rendre hommage à la mémoire des Membres d'Honneur défunts de la Société Chimique de Pologne.

Contient de brèves données biographiques et un aperçu de l'oeuvre et du mérite scientifique de H e n r y L e C h a t e l i e r dans le domaine de la théorie d'explosion.

PRZYPISY.

- ¹⁾ J. Z a w i d z k i. Henry Le Chatelier. Roczniki Chem. 2, 107 (1922).