

HENRY LE CHATELIER

Wspomnienie jubileuszowe (1871—1921)¹

HENRY LE CHATELIER. NOTICE JUBILAIRE (1871—1921)

Francuskie sfery naukowe i techniczne obchodziły w dniu 22 stycznia br. w sposób uroczysty, jubileusz pięćdziesięcioletniej działalności naukowej Henryka Le Chateliera, profesora Sorbony oraz członka Akademii Nauk. W uroczystości tej wzięli udział również wybitni przedstawiciele świata naukowego i technicznego Anglii, Ameryki, Danii i Szwecji. Jubilatowi wręczono medal pamiątkowy, a zarazem utworzono przy Paryskiej Akademii Nauk fundację wieczystą jego imienia, której odsetki przeznaczono na popieranie doświadczalnych prac badawczych z dziedziny techniki.

Aczkolwiek mówi i pisze się u nas wiele o przyjaźni polsko-francuskiej, aczkolwiek zaznacza się potrzebę wzmocnienia wpływów kultury i nauki francuskiej na naszą umysłowość, podnosi potrzebę nawiązania bliższych stosunków wzajemnych, tym niemniej polskie sfery naukowe i techniczne nie wzięły udziału w pomienionej uroczystości jubileuszowej, a czasopisma nasze nie podały o niej żadnej wzmianki.

Pragnąc choć w części naprawić to przoczenie i niedopatrzenie, podjąłem nielatte zadanie przedsta-

¹ Odczyt wygłoszony na posiedzeniu Polsk. Tow. Chem. w dniu 13-tym maja 1922 r.

wienia w krótkim odczycie wielostronnej działalności naukowej jubilata, będącego jednym z najznakomitszych współczesnych fizyko-chemików, a zarazem niewątpliwie najznakomitszym współczesnym teoretykiem w dziedzinie wielkiego przemysłu chemicznego.

Henry Le Chatelier, urodzony w r. 1850, pochodzi z rodziny inżynierskiej-przemysłowej. Ojciec jego, wychowaniec Ecole Polytechnique, swego czasu prawa ręka p. Bineau, ministra robót publicznych z r. 1848, był jednym z twórców francuskiej sieci kolejowej. Będąc na stanowisku inspektora generalnego hut i kopalń, pierwszy zastosował w hutach francuskich system regeneracji cieplnej swego przyjaciela osobistego sir Williama Siemens'a. Utrzymując stosunki serdecznej przyjaźni z H. Sainte-Claire Deville'm, opracowywał wraz z nim sposoby technicznego otrzymywania glinu metalicznego. Dziad Le Chateliera ze strony matki, Msr. Durand, był osobistym przyjacielem znakomitego Vicata i wprowadzał do techniki jego pomysły w dziedzinie fabrykacji wapna i cementów. Młody Le Chatelier wzrastał przeto od dzieciństwa w atmosferze inżynieryjno-technicznej, jego bracia obrali drogę praktycznej działalności technicznej. Matka Le Chateliera, aczkolwiek entuzjastyczna wielbicielka poezji, wpoila w niego zamiłowanie do ładu, porządku i systematyczności, a zarazem wielkie poszanowanie względem prawa.

Decydujący wpływ na kierunek umysłowy oraz na wybór przyszłej działalności Le Chateliera wywarł niewątpliwie stosunek osobisty jego ojca do St. Claire Deville'a. Już bowiem w czasie uczęszczania młodego Le Chateliera do kollegium, zabierał go ojciec bardzo

często na zebrania dyskusyjne ścisłego grona swych przyjaciół, które odbywały się w każdą niedzielę w pracowni chemicznej Deville'a. W zebraniach tych brali udział wybitni uczeni ówczesni, a przedmiot ich stanowiły swobodne pogawędki, dotyczące zarówno zagadnień naukowych i ich zastosowań, jak również rzeczy wesołych. Te luźne dyskusje i pogadanki zainteresowały Le Chateliera i pobudziły go do dokładnego zapoznania się z treścią prac badawczych Deville'a oraz chemików współczesnych, zwłaszcza Debray'a, Dumus'a i Chevreul'a. Znajomość prac Deville'a umożliwiła mu w r. 1869 zdanie jednym z pierwszych egzaminu konkursowego do Ecole Polytechnique, którą ukończył w r. 1871. Następnie studiował Le Chatelier jeszcze przez trzy lata w Ecole des Mines, uczęszczając jednocześnie na wykłady Deville'a i Marey'a w Sorbonie. Po ukończeniu tych studiów został wysłany przez rząd w charakterze inżyniera górniczego do Algeru, gdzie przebywał przez rok, następnie zaś pracował przez dwa lata w Corps des Mines w Besacon, po czym został zamianowany w roku 1877 profesorem chemii ogólnej w Ecole des Mines, a w r. 1882 ponadto egzaminatorem chemii w Ecole Polytechnique.

Kwalifikacje naukowe młodego profesora przedstawiały się dość skromnie, bowiem ograniczały się one zaledwie do kilku drobnych przyczynków, dotyczących analiz skał i minerałów algierskich oraz badań nad produktami hutniczymi. Jednakże wyniósł on z wykładów Deville'a gruntowne wykształcenie teoretyczne, upodobanie do badań o charakterze pomiarowym oraz dążność do wyszukiwania w zjawiskach

chemicznych prawidłowości liczbowych, dających się ujmować w ścisłe wzory matematyczne, zaś z wykładów znanego fizjologa Marey'a wielkie zamiłowanie do badań doświadczalnych. Natomiast brakło mu szerszego doświadczenia i wprawy w dziedzinie badań naukowych eksperymentalnych, którego nie mógł zdobyć podczas studiów w Ecole Polytechnique oraz w Ecole des Mines. Te ostatnie braki uzupełnił Le Chatelier, już po objęciu katedry, zawdzięczając kierunkowi i współpracy ze znakomitym krystalografem i mineralogiem E. Mallardem, od którego nauczył się ścisłości badań doświadczalnych oraz umiejętności grupowania ich wyników, pozwalającej wyciągać z nich wnioski pewne i niezawodne. Sposobność zaś do owej współpracy nastąpił wybuch gazów, który spowodował straszną katastrofę w kopalniach węgla w Saint-Etienne. Pod wrażeniem grozy tego nieszczęścia, rząd francuski wyłonił specjalną komisję, polecając jej dokładne zbadanie naukowe sprawy wybuchowości mieszanin gazowych, oraz wyszukanie środków zapobiegających wybuchom gazów kopalnianych. Do komisji tej powołano między innymi Mallarda i Le Chateliera, przy czym dwu tym uczonym przypadło w udziale zbadanie własności i zachowania się wybuchowych mieszanin gazowych.

Rezultatem tej współpracy Le Chateliera z Mallardem był szereg tymczasowych komunikatów, ogłoszonych od r. 1879 do r. 1888 w Comptes rendus Paryskiej Akademii Nauk, komunikatów bardzo doniosłych zarówno pod względem teoretycznym, jak i praktycznym. Wyczerpujące sprawozdanie z praktycznych wyników tych badań w zastosowaniu do kopalnictwa węgla

ogłosili autorzy w szeregu obszernych rozpraw, publikowanych w latach 1881—1889 w *Annales des Mines*, dotyczących następujących kwestii: „*Procédés propres à deceler la présence du grisou dans l'atmosphère des mines 1881*”; — „*Du rôle des poussières de houille dans les accidents de mines 1882*”; — „*Les Lampes de sûreté 1883*”; — „*L'emploi des explosifs en présence du grisou 1888*”; „*Emploi des explosifs dans les mines à grisou 1889*”. Wymienione badania doprowadziły autorów do nowej konstrukcji lamp bezpieczeństwa oraz do wynalezienia nowych typów materiałów wybuchowych, których główny składnik stanowił azotan amonowy (dynamony), a które to substancje zapewniały największe bezpieczeństwo przy prowadzeniu robót górniczych w kopalniach węgla, w których występuje gaz ziemny. Doświadczenia praktyczne, osiągnięte w trakcie tych prac doświadczalnych, streścił następnie Le Chatelier w dziełku ogłoszonym w r. 1892 pt. „*Le grisou*”, które doczekało się kilku tłumaczeń.

Bardziej doniosłymi od tych wyników natury często praktycznej były wyniki teoretyczne wymienionych badań, wyłożone wyczerpująco w pracy ogłoszonej w r. 1883 w *Annales des Mines* i wydanej oddzielnie pt.: „*Recherches expérimentales et théorétiques sur la combustion des mélanges gazeux explosifs*”. W pracy tej autorzy zbadali po raz pierwszy systematycznie zjawiska, towarzyszące procesowi spalania mieszanin gazowych, oznaczyli ich granice zapalności, temperatury ich zapłnienia, szybkości rozchodzenia się procesu spalania, występowanie fal wybuchowych, temperatury osiągane skutkiem spalania, przebieg procesu

ochładzania produktów spalania, ciśnienia wytwarzane przy spalaniu wybuchowym, zjawiska dysocjacji termicznej dwutlenku węgla, tlenku węgla, pary wodnej oraz chlorowodoru, wreszcie ciepła właściwe gazów w temperaturach wysokich. Tymi badaniami stworzyli oni pierwsze podstawy doświadczalne i teoretyczne, na których się opiera współczesna teoria i konstrukcja motorów spalinowych.

O tych badaniach Le Chateliera i Mallarda wyraził W. Nernst w swym podręczniku Chemii teoretycznej (*Theoretische Chemie*, 7-me Aufl. Stuttgart 1913, str. 720) następującą opinię: „w pomienionej pracy znajdujemy nie tylko metodę doświadczalną badań, opracowaną w sposób świetny, ale również i podstawy teoretyczne tych badań, wyłożone nadzwyczaj jasno, tak że przedstawia ona dzieło niewątpliwie klasyczne dla danej kwestii”. K. Jellinek (w *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, Stuttgart 1914, tom 1, str. 185) nazywa te badania wspinałymi i stawia je na równi z klasycznymi badaniami Regnaulta nad ciepłem właściwym gazów.

Tym niemniej owe klasyczne prace Mallarda i Le Chateliera były przez długi szereg lat zapozdawane i pomijane milczeniem przez fizyków i fizyko-chemików. Dopiero F. Haber zwrócił na nie baczniejszą uwagę w swych wykładach: „*Thermodynamik technischer Gasreaktionen*, München 1905”, a następnie W. Nernst wykorzystał je wszechstronnie w szeregu prac doświadczalnych i teoretycznych, które wyszły z jego pracowni berlińskiej w ciągu ostatnich lat kilkunastu.

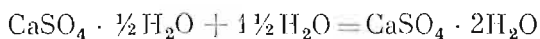
Badania Le Chateliera nad wybuchowymi mieszani-

nami gazowymi, aczkolwiek podjęte w celach czysto utylitarno-praktycznych, postawiły go w rzędzie genialnych eksperymentatorów i teoretyków pierwszorzędnych. Badaniami tymi wkroczył on po raz pierwszy w dziedzinę tzw. „mechaniki chemicznej”, czyli ogólniej mówiąc, w dziedzinę chemii fizycznej, którą zajmował się następnie bez przerwy, czerpiąc tematy do swych badań teoretycznych przeważnie z zakresu zagadnień technicznych.

Druga seria prac doświadczalnych Le Chateliera dotyczy budowy chemicznej cementu portlandzkiego. Le Chatelier zainteresował się tymi wytworami technicznymi oraz zapragnął zdać sobie sprawę z istoty procesów, powodujących krzepnięcie zapraw hydraulicznych w zetknięciu z wodą. Wprowadzony przez Mallarda w tajniki badań krystalograficznych, zastosował on metody krystalograficzno-optyczne wraz z metodami czysto chemicznymi oraz fizyko-chemicznymi do badań nad składem cementów oraz nad procesami ich krzepnięcia w zetknięciu z wodą. Poczynając od roku 1881 zaczął on ogłaszać w *Comptes rendus* szereg komunikatów tymczasowych, informujących o postępie jego badań w tym kierunku, a w r. 1887 podał szczegółowy ich opis w swej tezie doktorskiej pt. „*Recherches experimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques*”, wydanej ponownie w roku 1904 i uzupełnionej przedrukiem późniejszych badań nad tą samą kwestią.

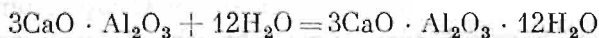
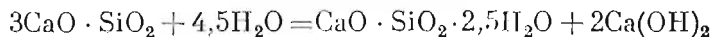
Główne wyniki tych klasycznych badań Le Chateliera nad zaprawami hydraulicznymi dają się streścić w sposób następujący: Gips palony sztukatorski przedstawia półwodny siarczan wapnia $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$,

który w zetknięciu z wodą pobiera półtory jej cząsteczki i zamienia się na siarczan dwuwodny:



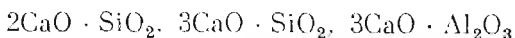
tworzący zbitą masę jednolitą. Mechanizm tego procesu krzepnięcia polega na tym, że siarczan półwodny jest w wodzie znacznie łatwiej rozpuszczalny niż siarczan dwuwodny; stykając się przeto z wodą, przechodzi on częściowo do roztworu i wytwarza roztwory przesycone względem siarczana dwuwodnego, z których wydziela się ów siarczan dwuwodny pod postacią kryształków wydłużonych, włoskowatych, splatających i zbijających się ze sobą na podobieństwo wojłoku na zwartą masę jednolitą.

Zasadnicze składniki cementu portlandzkiego stanowią według Le Chateliera krzemian trójwapniowy $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ oraz glinian trójwapniowy $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, które to związki ulegają w zetknięciu z wodą procesowi hydratacji, wskutek czego powstają w myśl równań:

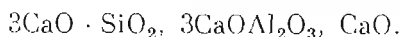


krystaliczne sole wodne, trudniej rozpuszczalne, niż odpowiednie sole bezwodne. Pod działaniem przeto wody na cement, krzemian trójwapniowy oraz glinian trójwapniowy przechodzą początkowo do roztworu, tworząc roztwory przesycone względem wodnego krzemianu wapniowego oraz wodnego glinianu trójwapniowego i wydzielają pomienione sole wraz z wodorkiem wapniowym pod postacią wydłużonych kryształków igiełkowatych, zbijających w zwarte masy jednolite.

Ta teoria krzepnięcia cementów hydraulicznych została bardzo gwałtownie zaatakowana przez chemików niemieckich, kwestionujących możliwość występowania w cemencie krzemianu trójwapniowego, jedynego z krzemianów wapnia, który tworzy z wodą krzemian uwodniony. Jednakże najnowsze badania fizyko-chemiczne, wykonane w r. 1915 przez G. Rankina w Waszyngtońskim Instytucie Geo-fizycznym nad równowagą fazową układów wytworzonych przez stopy CaO z Al_2O_3 oraz z SiO_2 wykazały dowodnie, że w cemencie portlandzkim mogą występować obok siebie tylko następujące związki chemiczne:



lub



Badania te potwierdziły zatem po 30 latach słuszność poglądów Le Chateliera na budowę chemiczną cementów, a tym samym potwierdziły również jego teorię mechanizmu krzepnięcia zapraw hydraulicznych, teorię rozwiniętą następnie przez Van't Hoffa oraz przez L. Michaelisa.

Zawdzięczając przeto pracom doświadczalnym Le Chateliera, została ostatecznie wyświetlona zarówno istota chemiczna cementu portlandzkiego, jak i mechanizmu krzepnięcia wszelkich zapraw hydraulicznych. Le Chatelier nie zadowolnił się tymi wynikami teoretycznymi swych badań, lecz zebrane podczas nich zasoby doświadczenia praktycznego, dostosował do potrzeb przemysłu w dziełku pt. „*Procédés d'essai des matériaux hydrauliques*”, wydanym w r. 1893.

Prawie równocześnie z badaniami nad cementami,

rozpoczął Le Chatelier rozległe studia nad procesami równowag fazowych w układach niejednorodnych. Chronologicznie najwcześniejszą, bowiem datującą się z r. 1883, jest wspólna jego praca z Mallardem nad przemianą polimorficzną jodku srebrnego. W pracy tej autorzy oznaczyli dokładnie nie tylko temperaturę (146°), w której ona zachodzi, lecz również towarzyszący jej efekt cieplny oraz zmianę objętości, nadto ciepło właściwe oraz przewodnictwo elektryczne obu odmian, a wreszcie wyznaczyli wpływ ciśnienia na temperaturę tej przemiany, stwierdzając, że pod ciśnieniem $2500 \text{ kg na } 1 \text{ cm}^2$ dokonywa się ona w zwykłej temperaturze pokojowej. Praca ta stanowi w literaturze naukowej pierwsze wyczerpujące studium nad przemianami polimorficznymi, których szczegółowym zbadaniem zajął się następnie prof. Tammann z Dorpatu, zestawiając wyniki swych prac w cennej monografii pt. „*Krystallisieren und Schmelzen*, Lipsk 1903”.

Niemniej doniosłe były również badania Le Chateliera z r. 1884 i 1885 nad rozkładowym działaniem wody na różne sole, w których to badaniach stwierdził on ogólnie, że wraz ze wzrostem temperatury zostaje spotęgowany stopień hydrolitycznego rozkładu soli, połączony z pochłanianiem ciepła, natomiast zostaje obniżony stopień hydrolizy soli, któremu towarzyszy wydzielanie się ciepła.

W następnych latach 1886—1893 oznaczył Le Chatelier prędkość dysocjacji termicznej szeregu związków chemicznych, ważnych pod względem technicznym, jako to: węglanu wapnia, ołowianu wapnia, minii oraz dwutlenku baru. Są to pierwsze dokład-

niejsze badania tego rodzaju, przeprowadzone w temperaturach wysokich, dochodzących do 1300°.

Wreszcie najrozleglejsze badania przeprowadził Le Chatelier nad procesami rozpuszczania, a właściwie nad procesami równowag fazowych w układach dwu- i trójfazowych, które doprowadziły go, przed Van't Hoffem, do ustanowienia ogólnej zależności, zachodzącej między rozpuszczalnością substancji stałych, a ciepłem ich rozpuszczania L , zależności, wyrażającej się równaniem różniczkowym:

$$\frac{ds}{s} = 500 L \frac{dt}{t^2},$$

które w przedstawieniu Van't Hoffa posiada postać:

$$\frac{d \ln p}{dt} = \frac{Q}{RT^2}$$

Jest to pierwsze równanie na rozpuszczalność substancji stałych, które zostało wyprowadzone na podstawie rozważań termodynamicznych, a które w następstwie stało się punktem wyjścia znanych prac w tym przedmiocie, ogłoszonych przez Van't Hoffa oraz przez Bakhuis-Roozebooma.

Ponadto Le Chatelier pierwszy zbadał systematycznie krzywe topliwości dla szeregu podwójnych mieszanin soli mineralnych trudno topliwych, przy czym wykazał, że całokształt tych krzywych topliwości (względnie krzywych rozpuszczalności) daje się podzielić na 3 główne typy, mianowicie:

1-o na diagramaty, składające się z dwóch odrębnych krzywych topliwości, przecinających się w punkcie eutektycznym, a odpowiadających mieszaninom

dwóch soli A i B, które wykryształizowuje ze stopu oddzielnie;

2-o na diagramaty, składające się z 3 odrębnych krzywych topliwości, przecinających się w dwóch punktach eutektycznych, które to krzywe odpowiadają mieszaninom soli A i B, tworzącym związek chemiczny A_nB_m ;

3-o na diagramaty, składające się z jednej tylko ciągłej krzywej topliwości, odpowiadającej temperaturom topnienia mieszanin dwóch izomorficznych soli A i B, tworzących nieprzerwany szereg kryształów mieszanych, czyli roztworów stałych.

Te ostatnie badania nad zjawiskami rozpuszczalności, ogłaszane stopniowo od r. 1885 w *Comptes rendus de l'Academie*, a następnie zestawione w obszernej rozprawie pt. „*Recherches sur la dissolution*. Paryż 1897”, krzyżowały się częściowo z analogicznymi badaniami Van't Hoffa oraz Bakhuis-Roozebooma. Van't Hoff, a w szczególności Bakhuis-Roozeboom poświęcili się prawie wyłącznie tylko badaniom stanów równowagi fazowej w układach niejednorodnych, przeto też w owym nadmiarze systematycznych ich studiów teoretycznych i doświadczalnych w tym przedmiocie, zaginęła z czasem pamięć o doniosłych, lecz bardziej dorywczych, badaniach Le Chateliera.

Omówione dotychczas badania doświadczalne Le Chateliera nad wybuchowymi mieszaninami gazowymi, nad cementami oraz nad zjawiskami równowag fazowych w układach niejednorodnych, zmuszały go do głębszego zastanawiania się nad istotą oraz nad prawami ogólnymi, rządzącymi procesami tych równowag chemicznych.

Traktowanie tych kwestii z najogólniejszego punktu widzenia teoretycznego, mianowicie z punktu widzenia termodynamicznego, zapoczątkował we Francji J. Moutier, egzaminator w Ecole Polytechnique, w swych wykładach termodynamiki (1872), jak również w szeregu specjalnych rozpraw ogłaszanych od roku 1877 w Bulletin de la Societe Philomatique. Prawdopodobnie pod wpływem tych prac Moutiera, zajął się również i Le Chatelier stosowaniem termodynamiki do rozwiązywania zagadnień z dziedziny statyki chemicznej i poczynając od roku 1884 ogłosił w tym przedmiocie, w Comptes rendus de l'Academie, szereg cennych przyczynków, ujętych następnie w pewien całokształt w wyczerpującej rozprawie, zatytułowanej „Recherches expérimentales et théorétiques sur les équilibres chimiques”, drukowanej w roku 1888 w Annales des Mines oraz w wydaniu książkowym.

W tych badaniach teoretycznych zszedł się Le Chatelier z genialnym fizyko-chemikiem holenderskim Van't Hoffem, który w swych klasycznych „Etudes de dynamique chimique, Amsterdam 1884”, traktował te same zagadnienia z analogicznych punktów widzenia. Skutkiem tego wiele praw ogólnych, dotyczących statyki chemicznej zostało prawie równocześnie odkrytych i sformułowanych zarówno przez Van't Hoffa jak i przez Le Chateliera. Z tych uogólnień termodynamicznych bezsporną zasługę Le Chateliera stanowi wypowiedziana przezeń po raz pierwszy tzw. „zasada przeciwdziałania”, zwana również „zasadą Le Chateliera”, lub „zasadą Le Chateliera-Brauna”. Zasada ta orzeka, że „jeśli wyrzec z zewnątrz jakikol-

wiek przymus na układ znajdujący się w stanie równowagi, to skutkiem tego przymusu zajdzie w układzie tego rodzaju przemiana fizyczna lub chemiczna, której wynikiem będzie przeciwdziałanie owemu przymusowi''. Tak np. każde zwiększenie ciśnienia powoduje w układzie reakcję, pociągającą za sobą zmniejszenie objętości układu, każde podniesienie temperatury wywołuje w układzie reakcję połączoną z pochłanianiem ciepła, zaś każde zwiększenie stężenia jednego ze składników układu, wywołuje reakcję, powodującą zmniejszenie się ilości tego składnika.

Również bezsporną zasługę Le Chateliera stanowi wypowiedzenie zasady o identyczności prężności pary różnych faz tej samej substancji, znajdujących się w stanie równowagi. Zdaniem Bakhuis-Roozebooma (*Die Heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre*, Brunświk 1901, tom 1, str. 15) zasada ta utorowała drogę zastosowaniom „reguły faz” W. Gibbsa do rozważań nad stanami równowagi w układach niejednorodnych.

Wreszcie Le Chatelier wypowiedział już w r. 1888 przypuszczenie, że stała całkowania zasadniczego równania termodynamicznego:

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

przedstawia niewątpliwie określoną funkcję pewnych własności fizycznych substancji reagujących i że oznaczenie charakteru tej funkcji umożliwi dokładne poznanie praw równowagi chemicznej. Sam on próbował w przybliżeniu wyznaczyć wartość liczbową tej stałej całkowania, lecz jak wiadomo, dopiero W. Nernst

rozwiązał tę sprawę w r. 1906, zakładając, że w temperaturze zera bezwzględnego krzywa przedstawiająca zależność energii wewnętrznej U układów skondensowanych od temperatury jest styczną do odpowiedniej krzywej pracy zewnętrznej A , co się wyraża analitycznie równaniem:

$$\lim \left(\frac{dA}{dT} \right) = \lim \left(\frac{dU}{dT} \right) = 0.$$

Od rozważań termodynamicznych nad procesami równowag chemicznych przeszedł Le Chatelier do zagadnień jeszcze ogólniejszych, wchodzących w zakres samej energetyki. Prawie równocześnie z W. Ostwaldem i W. Meyerhofferem wypowiedział on pogląd, że wszystkie rodzaje energii dają się rozpatrywać jako iloczyny z dwóch czynników charakterystycznych, mianowicie z napięcia i pojemności energetycznej. Ponadto zwrócił on uwagę na prawo zachowania, stosujące się do pojemności niektórych rodzajów energii, jak np. zachowanie masy w procesach chemicznych, zachowanie ilości ruchu w procesach mechanicznych, zachowanie ilości elektryczności w zjawiskach elektrycznych itp.

Te jego pomysły i uogólnienia zapewniły mu wybitne stanowisko w szeregu współczesnych energetyków, aczkolwiek historiograf energetyki E. Helm wyraził się o tych pracach w swym dziele „Die Energetik, Lipsk 1898, str. 185”, że podane przez Le Chateliera ujęcia i sformułowania zasadniczych praw energetyki nie były nazbyt szczęśliwe.

Wymienione pomysły energetyczne stanowią kulminacyjny punkt działalności teoretyczno-spekulacyj-

nej Le Chateliera. W późniejszych bowiem pracach wraca on znów do zagadnień doświadczalnych i teoretycznych, dotyczących bezpośrednio różnych konkretnych procesów technicznych.

Ze studiami Le Chateliera nad procesami równowag chemicznych wiążą się najściślej jego badania pod wypracowaniem dokładnych metod pomiaru temperatur wysokich, zwłaszcza nad zastosowaniem do tych celów termoelementów. Jak wiadomo, znany fizyk francuski Pouillet rzucił już w r. 1836 myśl zastosowania termoelementów do pomiarów temperatur wysokich, jednakże na skutek rozlicznych trudności technicznych metoda ta nie weszła w życie. Dopiero Le Chatelierowi udało się w r. 1886 skonstruowanie pirometru platyno-irydowego, skombinowanego z galvanometrem Depretz-d' Arsonvalla, który to przyrząd czynił zadość wszelkim wymaganiom, zarówno pod względem dokładności, swej prostoty jak i dogodności w użyciu. Z pomocą tego znakomitego przyrządu pomiarowego Le Chatelier udostępnił ścisłym badaniom fizyko-chemicznym dziedzinę temperatur wysokich, zwłaszcza umożliwił on systematyczne badania nad naturą stopów metalicznych, jednocześnie zaś dostarczył on wielkiemu przemysłowi pirotechnicznemu, w szczególności przemysłowi ceramicznemu i metalurgicznemu nieocenione narzędzie pomiarowe, umożliwiające przeprowadzenie ścisłej kontroli prawidłowego biegu odpowiednich procesów ogniowych.

W dziele napisanym wspólnie ze swym asystentem Boudouarde'm pt. „*Mesure des temperatures elevees*”, Paryż 1900', podał Le Chatelier krytyczny opis ważniejszych metod, stosowanych w praktyce laborato-

ryjnej i technicznej do pomiarów temperatur wysokich, zarówno jak i wskazówki praktyczne, dotyczące wykonywania tych pomiarów.

Za pomocą tego pirometru platyno-irydowego wykonał sam Le Chatelier cały szereg badań doświadczalnych nad procesami równowag chemicznych w temperaturach wysokich, o których uprzednio wspominaliśmy. Poza tym wykonał on szereg badań nad zachowaniem się niektórych składników produktów ceramicznych w temperaturach wysokich. W szczególności stwierdził po raz pierwszy, że kwarc ulega w temperaturze 575° przemianie polimorficznej, połączonej ze znacznym zwiększeniem jego objętości, które to zjawisko jest przyczyną pewnych trudności technicznych, nastroczających się w fabrykacji niektórych produktów ceramicznych.

Nieporównanie donioślejszymi od tych drobnych przyczynków, dotyczących produktów ceramicznych, są rozległe badania Le Chateliera nad zachowaniem się metali oraz stopów metalicznych w temperaturach wysokich. Badania te zapoczątkowane w r. 1886, prowadził Le Chatelier do ostatnich niemal czasów, obejmując nimi coraz to szersze zakresy, tak że słusznie można go zaliczyć wraz z Sorbym, Roberts-Austenem, Osmondem, Czernowem, Kurnakowem i Tammannem do twórców i budowniczych nowoczesnej metalografii.

W latach dziewięćdziesiątych, gdy Le Chatelier rozpoczynał swe badania doświadczalne nad metalami oraz ich stopami, panowały jeszcze w nauce dość bałamutne i sprzeczne poglądy na istotę budowy stopów metalicznych, które to produkty jedni uczeni przyrównywali do szkieł, inni natomiast do określa-

nych związków chemicznych, nie przytaczając na poparcie tych poglądów żadnych danych realnych. W pierwszych pracach nad przewodnictwem elektrycznym metali i ich stopów oraz nad wpływem temperatury na tę ich własność fizyczną (1886), potwierdził Le Chatelier słusność obserwacji Osmonda nad występowaniem alotropowych odmian żelaza oraz innych metali. Stwierdził on również słusność zapatrywań Osmonda na istotę procesu hartowania stali (1888).

Nieco późniejsze badania Le Chateliera nad temperaturami topliwości stopów metalicznych, zestawione z wynikami poprzednich jego badań nad innymi własnościami fizycznymi tych utworów, doprowadziły go do wniosku, że stopy metaliczne, podobnie jak stopy soli, dają się podzielić na trzy różne kategorie, mianowicie: 1-o na stopy, których składniki wykryształizowują oddzielnie; 2-o na stopy, których składniki tworzą ze sobą związki chemiczne, oraz 3-o na stopy, których składniki wykryształizowują pod postacią kształtów mieszanych, czyli roztworów stałych. Ta „teoria roztworowa” stopów, przyjęta dziś powszechnie i rozwinięta przez Osmonda, Bakhuis-Roozebooma, Kurnakowa, Tammanna i innych utworowała drogę do systematycznego i racjonalnego poznania istoty tych produktów technicznych, a zarazem przyczyniła się do znakomitego udoskonalenia ich fabrykacji.

Zapoznawszy się i zaprzyjaźniwszy ze znakomitym metalografem francuskim Florisem Osmondem, Le Chatelier nauczył go obchodzenia się ze swym pirometrem, a ze swej strony nauczył się on od Osmonda jego metod badań mikroskopowych. Wynikiem tej

częściowej współpracy z Osmondem było dokonane przez Le Chateliera udoskonalenie metod polerowania i trawienia powierzchni metalicznych, przeznaczonych do badań mikroskopowych, była konstrukcja specjalnego mikroskopu, przeznaczonego do badań powierzchni stopów w świetle odbitym, ponadto konstrukcja pirometru samorejestrującego oraz całego szeregu innych przyrządów pomiarowych, stanowiących dziś niezbędne narzędzia badawcze każdej pracowni metalograficznej.

* *
*

Z tego pobieżnego przeglądu twórczych prac badawczych Le Chateliera wynika samo przez się, że wymieniony uczony przyjął wybitny udział w stworzeniu i ugruntowaniu tzw. „mechaniki chemicznej”, jak również w rozwoju całej nowoczesnej chemii fizycznej. Ten udział Le Chateliera bynajmniej nie był mniejszy od udziału i roli takiego Van't Hoffa, Ostwalda, Arrheniusa, Bakhuis-Roozebooma, Ramsaya, Nernsta i innych. Tym niemniej większość podręczników chemii fizycznej, zwłaszcza niemieckich, przemilcza o tych zasługach Le Chateliera, podnosząc i akcentując co najwyżej jego pierwsze prace nad mieszaninami gazów wybuchowych. Przyczynę tego nieco tendencyjnego przemilczania należy przypisać tej okoliczności, że badania doświadczalne i teoretyczne Le Chateliera krzyżowały się i zbiegały z analogicznymi pracami twórców nowoczesnej chemii fizycznej, zwłaszcza w badaniu Van't Hoffa, Ostwalda i Bakhuis-Roozebooma.

Dlaczego we współczesnej chemii fizycznej pozostało tylko imię Van't-Hoffa na czele, a odsuniętymi zostały w mglistą dal imiona jego poprzedników i współczesnych, o tym wyraził się sam Le Chatelier w sposób następujący: „Jeden rzut oka na jego (Van't-Hoffa) prace, jedno przejrzenie ich układu wystarczy, aby to zrozumieć: jasność podziału, stopniowanie ciągle w przedstawieniu faktów, uwypuklenie punktów bardziej wybitnych, uderzają bezpośrednio czytelnika. Miejsce niepewnych i nieokreślonych idei zajęło jądro doktryny doskonale uporządkowanej. Forma zewnętrzna wykazuje ścisłość idei itd...”.

Z drugiej strony nieco młodsza generacja fizykochemików współczesnych, zwłaszcza niemieckich, jak np. Nernst, Tammann i inni, korzystała nazbyt obficie z poprzednich prac Le Chateliera, by się miała do tego otwarcie przyznawać, akcentując jego pierwszeństwo.

Rozpatrując obiektywnie działalność naukową Le Chateliera pod kątem widzenia historii, należy go zaliczyć na równi z Van't Hoffem, Ostwaldem i Arrheniusem do twórców i pionierów kierunku fizycznego w rozwoju chemii nowoczesnej. Poza tym przedstawia Le Chatelier wyjątkowy typ inżyniera, który, uzbrojony całym zasobem nowoczesnej wiedzy ścisłej, ujmuje i rozwiązuje najtrudniejsze zagadnienia techniczne w sposób wzorowy i klasyczny — przedstawia typ genialnego eksperymentatora i konstruktora.

Wymienione prace twórczo-badawcze Le Chateliera nie wyczerpują całej jego działalności naukowej. Poza tymi badaniami doświadczalnymi i teoretycznymi rozwija on nie mniej wybitną działalność pedagogiczną i literacką, zasługującą również na uwagę.

Mianowany w r. 1877 profesorem chemii ogólnej w *École des Mines*, został Le Chatelier w r. 1884 przedstawiony na pierwszym miejscu na katedrę chemii w *École Polytechnique*. Jednakże wykazywany już wówczas przezeń krytycyzm i indyferentyzm względem teorii atomowej, a w szczególności względem teorii budowy chemicznej, stanął na przeszkodzie jego nominacji. W roku 1887 opuścił on katedrę chemii ogólnej w *École des Mines*, zamieniając ją na równorzędną katedrę chemii technicznej, którą zajmował do ostatnich czasów.

Z wykładów chemii technicznej, które miał Le Chatelier w *École des Mines*, ukazała się pewna część w wydaniu litograficznym pt. „*Cours de Chimie Industrielle. Leçons sur la Combustion. Paris 1896*”. Obejmują one teorię i technologię procesów spalania, fabrykację gazu świetlnego, technologię cementu i wapna, fabrykację soli sodowych, fabrykację szkła oraz ceramikę. Pod względem swego charakteru naukowego, układu oraz zakresu treści wykłady te odbiegają bardzo znacznie od współczesnych wykładów oraz podręczników technologii chemicznej i stoją o całe niebo wyżej od nich.

Uarty typ nowoczesnych podręczników technologii chemicznej stworzył Rudolf Wagner w swym klasycznym dziele pt. „*Die chemische Technologie fasslich dargestellt nach dem neuesten Standpunkte des Gewerbewesens und der Wissenschaft*”¹, wydanym po

¹ Literatura polska posiada bardzo dobry przekład tego dzieła, dokonany z 10-go wydania przez nieodżałowanej pamięci Juliana Grabowskiego pt. „*Podręcznik technologii chemicznej*, Warszawa 1879”.

raz pierwszy w r. 1850, w którym to dziele starał się on oprzeć wykład technologii na wynikach badań chemicznych. Za przykładem Wagnera poszli następnie inni autorzy podręczników technologicznych, jednakże dotychczas uwzględnia się w owych podręcznikach nieco obszerniej i bardziej wyczerpująco jedynie tylko stronę czysto chemiczną omawianych procesów fabrycznych. Natomiast Le Chatelier starał się oprzeć swój wykład technologii na wynikach bardziej ścisłych badań fizyko-chemicznych, w znacznej części dokonanych przez siebie samego oraz swoich uczniów. W tym kierunku dzieło jego, aczkolwiek wybitnie indywidualne, jest niewątpliwie pionierskim i godnym naśladownictwa.

Znacznie później spróbował Hans Jüptner dać w swym dziele pt. „Lehrbuch der chemischen Technologie der Energien, Lipsk 1900, 2 tomy”, analogiczny wykład zasad technologii, oparty na podstawach fizyko-chemicznych. Ta jego praca opiera się w przeważnej swej części na wymienionym kursie Le Chateliera, aczkolwiek autor tego wyraźnie nie zaznacza. W tej „przeróbce” Jüptera wykład Le Chateliera stracił jednakże bardzo wiele ze swej świeżości, oryginalności i bezpośredniości.

W r. 1912 opracował Le Chatelier literacko pewien dział swoich wykładów w technologii i ogłosił drukiem pierwszą ich część pt. „Introduction à l'étude de la Metallurgie. Le chauffage Industriel. Paryż 1912”. Rzecz ta, niestety bardzo mało u nas znana, zasługuje w zupełności na przyswojenie jej naszej ubogiej literaturze technologicznej.

Od r. 1896 zakres działalności pedagogicznej Le

Chateliera zwiększył się bardzo znacznie, bowiem w roku tym został on powołany na katedrę chemii mineralnej w College de France, zaś w r. 1907 na katedrę chemii mineralnej w Sorbonie (Faculté des Sciences) jako następcą przedwcześnie zmarłego H. Moissana. W następnym roku powołała go Paryska Akademia Nauk na swego członka rzeczywistego.

W swych wykładach uniwersyteckich starał się Le Chatelier wpajać w słuchaczy zamiłowanie do ścisłości, porządku i metodyki, zwracając ich uwagę przede wszystkim na prawidłowości ogólne, dając się ująć i wyrazić za pomocą ścisłych wzorów matematycznych. Uważając, że do wyuczenia się na pamięć faktów wystarczają w zupełności zwykle podręczniki szkolne, starał się on wdrażać słuchaczy przede wszystkim w prawidłowy bieg sposobu myślenia i rozumowania, bowiem zdaniem jego w tym to rozwoju myślenia leży główny cel i zadanie nauczania słownego.

Ilustracją tych dążeń pedagogicznych Le Chateliera może służyć jego książka pt. „Leçons sur le charbon. La combustion, les lois chimiques, Paryż 1908”, przedstawiająca treść jego wykładów początkowych kursu chemii mineralnej, które miał w Sorbonie w r. 1907. We wstępie do tego dzieła wyraża się on w sposób następujący o dotychczasowym charakterze nauczania chemii w szkołach akademickich: „W chemii... opis poszczególnych danych doświadczalnych wypełniał całkowicie wykład, nie pozostawiając czasu na należyte przedstawienie i analizę praw ogólnych. Równania reakcji chemicznych, dane dotyczące gęstości, barwy, temperatur topnienia i wrzenia, zachowanie się względem różnych odczynników,

sposoby laboratoryjnego i technicznego otrzymywania stanowiły główną treść wykładów, które wobec tego sprowadzały się do opisu prawie wyłącznie faktów doświadczalnych, stanowiących wprowadzenie niezbędną podstawę nauki, ale bynajmniej nie samą naukę.

„Ten sposób przedstawiania treści chemii, zapoczątkowany w pierwszej ćwierci XIX stulecia przez Thenarda i Gay-Lussaca, w ich wykładach, które mieli w Sorbonie, w College de France oraz w École Polytechnique, a następnie utrwalony w druku przez Regnault'a w jego znakomitym podręczniku, stał się wzorem dla większości późniejszych podręczników. Pomimo, że chemia dawno już wyszła z powijaków niemowlęstwa, stając się za przykładem fizyki nauką ścisłą i ogólną o materii i energii oraz o prawach, regulujących wzajemne ich stosunki, to jednak zasadniczy charakter współczesnych podręczników chemii mineralnej nie wyszedł daleko poza owe ramy systematycznego opisu faktów i doświadczeń”.

„Dziś nauczanie akademickie chemii ma za zadanie nie tylko kształcenie samych nauczycieli i naukowców, lecz w równej mierze kształcenie przyszłych pracowników przemysłowych, kształcenie wytwórców dóbr materialnych. Ci ostatni winni wynieść z ławy szkolnej znakomitą teoretyczną znajomość zasadniczych praw, rządzących przemianami materii i energii, znajomość tego rodzaju umożliwiłaby im w następstwie jak najlepsze wykorzystanie surowych zasobów energii użytkowej, dostarczanej przez przyrodę”.

Można mieć pewne wątpliwości co do tego, czy Le Chatelierowi udało się w swych wykładach o węglu

i o procesach spalania osiągnąć cel zamierzony, polegający na wdrożeniu słuchaczy w prawidłowy i ścisły sposób myślenia naukowego. Natomiast z tej jego książki dowiadujemy się, z jaką łatwością i z jakim pożytkiem można wpleść do wykładu chemii ogólnej wiadomości o zasadniczych podstawach technologii procesów mineralnych.

Inne dzieło Le Chateliera pt. „*La Silice et les Silicates*, Paryż 1914”, zawdzięczające swe powstanie również jego wykładom z chemii mineralnej, które miał w Sorbonie, przedstawia bardzo cenną monografię naukową, które czyta się z wielkim zainteresowaniem i pożytkiem. Rzecz ta również nadaje się do przyswojenia jej naszej literaturze naukowo-technicznej.

Nie można pominąć milezeniem również licznych wystąpień publicznych Le Chateliera w sprawach nauczania oraz nauki. Zwłaszcza godnymi uwagi są jego myśli względem sposobu kształcenia przyszłych inżynierów i techników. Zdaniem jego, nauki techniczne przedstawiają istotną naukę, bowiem podobnie, jak nauki czyste, doszukują się one związków istniejących pomiędzy skutkami a przyczynami. Ich swoistość polega tylko na tym, że badają one zjawiska wyodrębnione, nie uproszczone, lecz wzięte w całej ich złożoności naturalnej, w zależności od mnóstwa przyczyn i czynników, działających jednocześnie. Stąd też przewodnią tezę wielu przemówień i artykułów Le Chateliera stanowi „nauczanie teorii w szkole, zaś praktyki w fabryce”.

Co się tyczy samej nauki, to Le Chatelier zapatruje się na nią przede wszystkim jako na „dzieło zbiorowe”.

On sam znajdował stale prawdziwą rozkosz i zadowolenie w studiowaniu wiekuistych praw wszechświata, badaniu ich zastosowań oraz wykrywaniu nowych ich konsekwencji. Obcą była mu ambicja obalania praw wykrytych przez poprzedników. Dlatego też to zaleca on młodemu uczonemu skromność, zadowalniania się dorzucaniem nowych cegiełek do wspólnego gmachu wiedzy współczesnej, utwierdzanie praw dawno odkrytych za pomocą nowych ścisłych badań pomiarowych. Jednocześnie każe on im mieć oczy otwarte na zjawiska nowe i nieoczekiwane, albowiem odkryć dokonywujemy wówczas tylko, gdy się nam one same narzucają, a nie wtedy, gdy pragniemy ich dokonać.

Całkowity dorobek naukowy Le Chateliera wyraża się pod postacią dwustu kilkudziesięciu rozpraw i komunikatów, ogłoszonych przeważnie w *Comptes rendus de l'Academie*, w *Annales des Mines* oraz w *Revue de Metallurgie*, jak również pod postacią kilkunastu dzieł i monografii, wydanych oddzielnie. O ogromie tej jego pracy pięćdziesięcioletniej mogliśmy dać zaledwie słabe wyobrażenie w tym szkicu pobieżnym i dorywczym. Kogo one bliżej zainteresują, ten niechaj sięgnie do oryginałów. W tym celu podajemy poniżej chronologiczne zestawienie ważniejszych dzieł i monografii Le Chateliera, ogłoszonych w postaci książkowej:

1. Mallard E. et Le Chatelier H., *Recherches experimentales et theoretiques sur la combustion des melanges gazeux explosifs*, Paris 1883.
2. *Recherches sur la constitution des ciments hydrauliques*, Paris 1887.

3. Recherches experimentales et theoretiq  s sur les équilibres chimiques, Paris 1888.
4. Procédés d'essai des materiaux hydrauliques, Paris 1893.
5. Le grisou, Paris 1892.
6. Cours de Chimie Industrielle. Leçons sur la Combustion, Paris 1896.
7. Recherches sur la dissolution, Paris 1897.
8. Gibbs Willard, Equilibre des systèmes chimiques, trad. par H. Le Chatelier, Paris 1899.
9. et Boudouard, Mesure des temperatures elev  es, Paris 1900; Burgess G. et Le Chatelier, Messung hoher Temperaturen, Berlin 1913.
10. Recherches   perimentales sur la constitution des matiers hydrauliques, 2 Edit, Paris 1904.
11. Leçons sur le Carbon. La combustion, les lois chimiques, Paris 1908; Vom Kohlenstoff. Vorlesungen. Halle, 1913.
12. Introduction a l'étude de la Metallurgie Le Chauffage industriel, Paris 1912.
13. La Silice et les Silicates, Paris 1914; Kieselsäure und Silicate,   ber v. Finkelstein, Leipzig 1920.