

SVANTE AUGUST ARRHENIUS (1859—1927)
I JEGO PRACE FIZYKO-CHEMICZNE¹

Wspomnienie pośmiertne

NOTICE SUR SVANTE AUGUST ARRHENIUS
ET SES TRAVAUX PHYSICO-CHEMIQUES

W dniu 2 października r. 1927 zmarł w Sztokholmie Svante Arrhenius, uczony sławy światowej, zaliczany wraz z Van't Hoffem oraz Wilhelmem Ostwaldem do najwybitniejszych twórców nowoczesnej chemii fizycznej.

Ojczyzną jego była Szwecja, kraj rozległy, ale ubogi, przeważnie rolniczy, mało zaludniony, liczący obecnie zaledwie 5 i pół milionów mieszkańców. Tym niemniej w ciągu ostatnich dwóch stuleci Szwecja wydała wielu wybitnych uczonych. Spośród szwedzkich chemików działających w XVIII wieku wystarczy przytoczyć nazwiska Johana Walleriusa (1709—1785), autora pierwszej chemii fizycznej, wydanej w r. 1759, dalej Torbena Bergmana (1735—1784), jednego z najwybitniejszych flogistyków, twórcy analizy chemicznej na drodze mokrej, wreszcie Karola Wilhelma Scheelego (1742—1786), jednego z najgenialniejszych eksperymentatorów, któremu chemia zawdzięcza odkrycie tlenu, azotu, chloru, manganu, baru oraz liczego szeregu ważnych związków tak mineralnych jak i organicznych.

¹ Odczyt wygłoszony w dniu 1 marca r. 1928 na posiedzeniu Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

W pierwszej połowie XIX stulecia zajmuje w chemii światowej pierwsze miejsce Jöns Jacob Berzelius (1779—1848), twórca obecnej symboliki chemicznej, teorii elektro-chemicznej związków chemicznych, badacz i pisarz znakomity, który dokonał pierwszych dokładnych oznaczeń ciężarów atomowych przeważnej liczby pierwiastków oraz napisał znakomity podręcznik chemii, na którym w przeciągu pół wieku kształciły się liczne rzesze uczonych oraz techników. Prawie równocześnie z Berzeliusem działał Karol Gustaw Mosander (1797—1858), znany odkrywca pierwiastków ziem rzadkich.

W drugiej połowie ubiegłego stulecia wydała Szwecja dwóch znakomitych nieorganików, profesorów uniwersytetu w Upsali, Larsa Frederika Nilsona (1840—1899) oraz Pera Teodora Clevego (1840—1905), a wreszcie pierwszorzędnego fizyko-chemika Svante Arrheniusa (1859—1927), niewątpliwie jednego z najbłyskotliwszych i najśmielszych teoretyków w dziedzinie nauk przyrodniczych. Jak meteor zajaśniał on na horyzoncie chemicznym, by następnie promieniować w dziedzinie chemii procesów biologicznych.

W niniejszym wspomnieniu pośmiertnym omówię nieco obszerniej jedynie tylko twórczą działalność Arrheniusa w dziedzinie chemii fizycznej, w szczególności zaś genezę jego teorii dysocjacji elektrolitów, stanowiącej jedną z zasadniczych podstaw współczesnej chemii ogólnej.

*

*

*

Svante August Arrhenius urodził się w dniu 19 lutego roku 1859 na zamku Wijk, położonym nad pięknym jeziorem Mälarskiem, jako drugi z rzędu syn in-

żyniera Svante Gustawa Arrheniusa, administratora dóbr Wijk, należących do uniwersytetu w Upsali. Przodkowie Arrheniusa, wyprowadzający swe nazwisko rodowe od wyrazu Ärena, oznaczającego brzeg rzeki, należeli do zamożnych ziemian, osiadłych na początku XVII wieku na południu Szwecji, w okolicy Kalmaru. Jedna gałąź tej rodziny przeniosła się następnie na północ do prowincji Upland, gdzie kilku jej członków zajmowało katedry uniwersyteckie w Upsali, a jeden z nich Karol Axel (1757—1824), pułkownik artylerii, był nawet członkiem Szwedzkiej Akademii Nauk. Druga gałąź, z której wywodził się Arrhenius, pozostała nadal w okolicy Kalmaru, jednakże ojciec Svantego oraz jeden z jego stryjów Jan, autor wielu dzieł rolniczych, zamieszkali w pobliżu Upsali.

Wkrótce po przyjściu na świat Svantego, ojciec jego przeniósł się na stały pobyt do Upsali, gdzie otrzymał dość intratne stanowisko głównego zarządcy majątków uniwersyteckich. Młody Svante wychowywał się przeto w dawnej stolicy Szwecji, mieście starożytnym, pełnym tradycji historycznych, aczkolwiek niewielkim, bowiem liczącym niespełna 25 000 mieszkańców. Svante zdradzał od najmłodszych lat swego życia duże zdolności oraz wielką ciekawość. Mając zaledwie trzy lata, nauczył się on czytać bez niczyjej pomocy, a w latach następnych zdobył tak wielką wprawę w rachunkach arytmetycznych, że wprowadzał w podziw zarówno swych rodziców, jak i nauczycieli. W ósmym roku życia został on oddany do szkoły katedralnej, rodzaju liceum, w którym się wyróżniał spośród towarzyszy swymi wiadomościami z matematyki oraz z fizyki. Po skończeniu liceum

wstąpił w r. 1876 na wydział matematyczno-przyrodniczy uniwersytetu w Upsali, w którym już po 3 semestrach zdobył stopień kandydata filozofii.

Podczas swych studiów uniwersyteckich interesował się Arrhenius głównie naukami ścisłymi przyrodniczymi, mianowicie matematyką, następnie chemią, wykładaną przez prof. Per Clevego, wybitnego „nowożytnego” nieorganika, który jednakże nie uznawał periodycznego układu pierwiastków chemicznych; przede wszystkim zaś pociągała go fizyka, wykładana przez prof. A. J. Angströma (1814—1874), wielce zasłużonego badacza w dziedzinie spektroskopii. Jednakże laboratorium Angströma było tak jednostronnie dostosowane do zakresu własnych jego badań optycznych, że nie dawało możliwości dokonywania prac eksperymentalnych w innych działach fizyki. Z tego też względu, z końcem r. 1881 opuścił Arrhenius wraz ze swym przyjacielem Mebiusem Upsalę, udając się do pobliskiego Sztokholmu, gdzie pocziwy prof. Erik Edlund (1819—1888), znany badacz w dziedzinie elektryczności, przyjął go z otwartymi rękoma i chętnie udzielił miejsca w Instytucie Fizycznym Akademii Nauk.

W letnim półroczu 1881/2 roku wykonał Arrhenius w laboratorium Edlunda pierwszą swą pracę doświadczalną nad zanikaniem polaryzacji galwanicznej, a w następnym roku akademickim przystąpił do badań eksperymentalnych nad przewodnictwem galwanicznym wodnych roztworów kwasów, zasad i soli.

Pobudkę do tych badań zaczerpnął on z wykładów chemii, słuchanych w Upsali, w których prof. Cleve akcentował między innymi niemożność eksperymental-

nego oznaczania ciężarów cząsteczkowych tego rodzaju substancji jak cukier trzcinowy, które nie dają się przeprowadzić w stan gazowy. „Rozumiałem — mówił Arrhenius — że było to wielką niedogodnością, której przewyciężenie mogło spowodować nowy postęp chemii... Wyobrażałem zaś sobie, że oznaczenie przewodnictwa (elektrolitycznego) soli w wodnych roztworach, zawierających większe ilości obcego nieprzewodnika, mogło rzucić pewne światło na ciężar cząsteczkowy tego ostatniego”.

Wykonane przez Arrheniusa badania eksperymentalne nie poszły jednak w tym pierwotnie zamierzonym kierunku. Ograniczył się on do oznaczenia za pomocą dość uciążliwej metody, wskazanej mu przez prof. Edlunda, przewodnictwa galwanicznego wodnych roztworów 45 różnych elektrolitów w szeregu rozcieńczeń, dochodzących do 2048 litrów wody na gramocząsteczkę rozpuszczonego elektrolitu. Z tych danych eksperymentalnych wyciągnął on na razie, w pierwszej swej rozprawie, tylko następujące dwa wnioski ogólne, mianowicie:

1-o „że sole występują w wodnych roztworach pod postacią cząsteczek złożonych, które podczas rozcieńczania (roztworu) ulegają częściowemu rozpadowi”, oraz

2-o że „gdy podczas rozcieńczania jakiegokolwiek roztworu jego przewodnictwo elektrolityczne zmienia się nie wprost proporcjonalnie do ilości (zawartego) elektrolitu, wówczas dodatek rozpuszczalnika powoduje w roztworze pewną zmianę chemiczną”.

Po ukończeniu tej pierwszej rozprawy wyjechał Arrhenius do Upsali, do rodziców, gdzie za poradą

swego przyjaciela prof. O. Petterssona począł ponownie rozmyślać nad otrzymanymi rezultatami pomiarów przewodnictwa galwanicznego roztworów, a jednocześnie przestudiował dawniejsze prace Kohlrauscha, Hittorffa, Berthelota, Thomsena, Guldberga i Waage oraz Ostwalda, dotyczące zachowania się elektrolitów w roztworach. W wyniku tych rozmyślań i rozważań powstała druga, znacznie obszerniejsza, rozprawa treści wyłącznie spekulacyjnej, rozwijająca nową teorię reakcji chemicznych w roztworach elektrolitów.

W résumé, zamieszczonym na końcu tej rozprawy, mówi Arrhenius między innymi co następuje: „w niniejszej pracy wykazałem po raz pierwszy prawdopodobieństwo założenia, że elektrolity mogą występować w dwóch różnych postaciach: jednej czynnej (aktywnej) oraz drugiej nieczynnej, tak że odmiana czynna stanowi w tych samych warunkach temperatury oraz rozcieńczenia zawsze tylko pewien ułamek całej ilości elektrolitu. Odmiana czynna przewodzi elektryczność, jest przeto istotnie elektrolityczną, podczas gdy odmiana nieczynna nie jest elektrolityczną. Ponadto stwierdziłem, że występowanie prądów kołowych jest koniecznym wynikiem hipotezy Clausiusa i Williamsona (o rozpadzie elektronów na jony). W tych prądach kołowych uczestniczą jedynie tylko cząsteczki czynne. Te to cząsteczki czynne ulegają rozkładowi w myśl schematu podwójnej wymiany, wskutek czego powstają inne elektrolity. Na tej podstawie oparłem chemiczną teorię elektrolitów, wyprowadzającą się z założeń dopuszczalnych, a tym samym posiadającą wielki stopień prawdopodobieństwa. Prowadzi ona

dla procesów chemicznych do wzorów, zbliżonych ze wzorami Guldberga i Waage, które to wzory prowadzą się dla wielkiej liczby przypadków eksperymentalnych”.

W samej rozprawie uzasadniał Arrhenius szczegółowo proces rozpadu cząsteczek elektrolitów na cząsteczki czynne (aktywne) oraz nieczynne. Wprowadził pojęcie współczynnika aktywności, wykazując zarazem, że od jego wielkości zależy siła kwasów oraz siła zasad. Porównyując wyniki własnych badań nad przewodnictwem cząsteczkowym kwasów i zasad z wynikami pomiarów Thomsena i Ostwalda nad aktywnością chemiczną tychże związków, doszedł on do wniosku, że pomiędzy aktywnością galwaniczną a aktywnością chemiczną zachodzi ścisła proporcjonalność. Następnie omówił szczegółowo zjawiska hydrolitycznego rozkładu soli, tłumacząc je tym, że sama woda przedstawia jednocześnie słaby kwas oraz słabą zasadę. Stąd też odbiera ona solom słabych kwasów ich zasadę, a solom słabych zasad ich kwas. A że współczynnik aktywności wody wzrasta wraz ze wzrostem temperatury znacznie szybciej niż współczynniki aktywności zwykłych kwasów i zasad, przeto też i stopień hydrolizy soli wzrasta wraz ze wzrostem temperatury. Dalej rozpatrzył on ciepło zobojętniania silnych kwasów za pomocą silnych zasad i doszedł do wniosku, że przedstawia ono nie co innego, jak ciepło aktywowania wody. Wreszcie zaznaczył, że większość zwykłych reakcji analitycznych, przebiegających w wodnych roztworach, dokonywa się w rzeczywistości pomiędzy aktywnymi odmianami cząsteczek elektrolitów.

Jak widać z powyższego, w rozprawie tej mamy do

czynienia z konsekwentnym wykładem teorii dysocjacji elektrolitów na wolne jony oraz z zastosowaniem tej teorii do wytłumaczenia całego szeregu procesów chemicznych, zachodzących w wodnych roztworach elektrolitów. Zastanawiające jest jednak, że autor nie wyciąga ostatecznych konsekwencji ze swych założeń zasadniczych, w szczególności nie dochodzi do pojęcia wolnych jonów i pojęciem tym nie operuje. Czyni on to celowo, bowiem jak się wyraził znacznie później: „wyczuwając, że założenie (o rozpadzie przewodzących cząsteczek soli na jony) usposobi ujemnie większość chemików przeciwko moim poglądom, starałem się jak najmniej zaznaczać ową dysocjację. Wskutek tego rozwinięcie teorii dysocjacji zostało opóźnione o całe trzy lata”.

Wymienione dwie rozprawy zatytułowane: „Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes”, przy czym druga z nich miała podtytuł: „Théorie chimique des électrolytes”, były przedstawione Szwedzkiej Akademii Nauk w czerwcu 1883 i ukazały się w jej wydawnictwach w połowie r. 1884. W maju tegoż roku przedłożył je Arrhenius Wydziałowi filozoficznemu uniwersytetu w Upsali w celu uzyskania stopnia doktorskiego, a zarazem prawa wykładania fizyki w charakterze docenta prywatnego. W sprawie tej konferował on osobiście z prof. Clevem, zaznaczając w rozmowie, że udało mu się postawić nową teorię chemiczną działań elektrolitów. Spotkała go jednak ironiczna odpowiedź profesora, że nie jest on skłonny do zajmowania się tak śmiesznymi spekulacjami.

Pomimo tak nieprzychylnego stanowiska głównego przedstawiciela chemii na Wydziale, został jednakże

Arrhenius dopuszczony do dysputy doktorskiej, podczas której oficjalny oponent, docent A. Ekstrand, podnosił wielkie trudności teorii kandydata, wynikające z założenia o rozpadzie przewodzących cząsteczek elektrolitów na poszczególne jony. Obrona tej tezy zasadniczej przez Arrheniusa miała wypaść wspaniale, tym niemniej Rada Wydziału przyznała mu stopień doktorski z postępem najniższym, który unieвозмоżliwiał dalszą karierę naukową. A przecież rzadko która rozprawa doktorska była tak gruntownie i wszechstronnie przemyślana i rzadko która była tak doniosłą w swych skutkach naukowych.

Jednakże Arrhenius nie tak łatwo zrezygnował ze swych młodzieńczych aspiracji naukowych. Rozesłał on odbitki obu prac do całego szeregu wybitnych fizyków oraz fizykochemików zagranicznych, między innymi do Clausiusa, Lothara Meyera, Van't Hoffa i Ostwalda, którzy dziękowali mu za nie w sposób bardzo uprzejmy, traktując go w swych listach jako równego sobie badacza naukowego. Zwłaszcza niezwykle uprzedzający był prof. Ostwald, który od razu pojął całą doniosłość zasadniczą teorii Arrheniusa.

O wrażeniu, jakie zrobiła na nim praca Arrheniusa, wyraził się prof. Ostwald w pierwszym tomie swych „Lebenslinien” w sposób następujący: „To co się w niej znajdowało, odbiegało tak dalece od rzeczy zwykłych i znanych, że początkowo skłonny byłem uznać całość za niedorzeczność. Jednakże następnie odkryłem kilka obrachowań bardzo młodego jeszcze autora, które w sprawie stałych powinowactwa kwasów doprowadziły go do wniosków, dobrze zgadzających się z danymi liczbowymi, otrzymanymi przeze mnie

na innej drodze. Wreszcie po gruntownym przestudiowaniu całości, doszedłem do przekonania, że ten młody człowiek ujął problemat powinowactwa kwasów i zasad, któremu zamierzałem poświęcić większość mego życia i z którego przy usilnej pracy wyjaśniłem zaledwie kilka punktów, w sposób bardziej ogólny i w znacznej części już go rozwiązał”.

„Można sobie z łatwością wyobrazić gmatwaninę sprzecznych uczuć, jakie ta świadomość wywołała w umyśle młodego badacza, który dopiero tworzył swą przyszłość i nagle w dziedzinie, wyszukanej tak samotnie i na uboczu, dojrzał bardzo energicznego współzawodnika. Ponadto wymieniona praca wykazywała pewne słabe strony, tak że należało się liczyć z możliwością, iż owe trafne jej wyniki zostały otrzymane całkiem przypadkowo”.

„W ciągu dni kilku czarny i biały towarzysz walczyli o mą duszę, podobnie jak w balladzie Burgera. Z pewnością nie byłoby trudne utrzymać w cieniu tego nagłego współzawodnika przez proste przemilczenie, zwłaszcza, że podówczas zaledwie nieliczni specjaliści interesowali się tego rodzaju zagadnieniami. Zresztą, wobec widocznych błędów, można było odsądzić całość od wartości, a ogłoszenie pomienionej pracy w wydawnictwach Szwedzkiej Akademii Nauk stanowiło samo przez się wielką przeszkodę w jej rozpowszechnieniu, bowiem wymienione wydawnictwa tylko wyjątkowo dostawały się do rąk chemików. Wystarczało przeto na pracę tę nie zwrócić uwagi, by się pozbyć owego współzawodnika jeśli nie na zawsze, to przynajmniej na najbliższy okres czasu.

„Muszę jednak zaświadczyć o sobie, że wymienione

rozważania nie występowały w moim umyśle tak jasno i stanowczo, jak je przedstawiłem. Były to raczej fale uczuć, które chwilowo zaledwie przekraczały próg mej świadomości''.

„Po kilku dniach stało się dla mnie zupełnie jasne jak mam postąpić. Nawiązałem listowną korespondencję z autorem, a w międzyczasie zapragnąłem zdobyć własny bezpośredni pogląd na jeden z najważniejszych punktów. Dotyczył on stosunku pomiędzy wartościami przewodnictwa elektrolitycznego, a znalezionymi przeze mnie gatunkowymi współczynnikami powinowactwa kwasów... Arrhenius przeprowadził w swej rozprawie rozważania, które nie tylko wskazywały na równoległość obu wymienianych wielkości, ale się jej wprost domagały. Z chwilą przeto, gdy własnoręcznie skonstruowałem potrzebne mi przyrządy miernicze,... mogłem w krótkim czasie wykonać z dostateczną dokładnością konieczne pomiary przewodnictwa elektrolitycznego. Zmierzyłem też niebawem przewodnictwo (roztworów) szeregu kwasów, które miałem pod ręką jako pozostałość po innych badaniach. Z coraz silniejszym biciem serca znajdowałem jedną liczbę za drugą, całkowicie odpowiadającą przewidywaniu. A że każde oznaczenie wykonywałem w przeciągu kilku minut, potrzebne zaś roztwory były gotowe, przeto jedno sprawdzenie następowało po drugim w tak krótkim czasie, jak tego nigdy przed tym nie doświadczałem. Ogólny wynik był ten, że otwiera się tutaj nowa droga, na której poszukiwane przeze mnie współczynniki powinowactwa dają się oznaczać w przeciągu tylu niemal minut, ile dni zużywałem poprzednio na ich pomiar. Niebawem zda-

łem sprawę z tego tak daleko idącego sprawdzenia związku wykrytego przez Arrheniusa i odpowiednią krótką rozprawkę przesłałem do redakcji *Journal für praktische Chemie*, gdzie, szczęśliwym zbiegiem okoliczności, została ona natychmiast wydrukowana. Dawała ona wyraz memu przekonaniu, że wymieniona praca Arrheniusa należy do najdonioślejszych, jakie współcześnie ogłoszono w dziedzinie nauki o powołnictwie (chemicznym)".

Z okazji podróży naukowej do Niemiec, udał się prof. Ostwald w czerwcu r. 1884 najpierw do Szwecji, w celu osobistego poznania Arrheniusa oraz omówienia z nim planów dotyczących wspólnych prac naukowych. Podczas pobytu w Upsali odwiedził on kilku profesorów tamtejszego uniwersytetu. „Szczególnie przyjaźnie byłem przyjęty — mówi on — przez poważnego chemika Clevego, który nie omieszkiał wyrazić mi swego zdziwienia z powodu przypisywania tak wielkiej wagi dziwacznym ideom Arrheniusa. Nie odmówił jednak wysłuchania moich wywodów. Teoria dysocjacji elektrolitów nie była wówczas jeszcze wyraźnie wypowiedziana, co nastąpiło dopiero w dwa lata później. Tym niemniej Cleve wyciągał z podstawowych założeń Arrheniusa z zadziwiającą logicznością jeden wniosek za drugim, a w końcu zwrócił się do mnie z pytaniem: zatem Pan wierzy, że w tym kubku z roztworem chlorku sodowego, atomy sodu tak sobie swobodnie pływają? Gdy mu to potwierdziłem, rzucił na mnie szybkie spojrzenie, wyrażające szczere powątpiewanie w mój rozum chemiczny".

Odwiedziny Ostwalda w Upsali wywarły wielkie wrażenie w tamtejszych kołach naukowych, złasz-

cza gdy się dowiedziano, że zaproponował on Arrheniusowi docenturę w Rydze oraz współudział w dalszych pracach badawczych. To też, gdy jesienią tegoż roku zwrócił się Arrhenius z prośbą o przyznanie mu veniam legendi, Rada Wydziału filozoficznego, pomimo poprzednich uprzedzeń, mianowała go, pod naciskiem opinii publicznej, docentem chemii fizycznej.

Dopiąwszy swego celu, nie pozostał Arrhenius w Upsali, lecz udał się ponownie do Sztokholmu, gdzie w laboratorium prof. Edlunda rozpoczął nową pracę nad związkami lepkości roztworów elektrolitów z ich przewodnictwem galwanicznym. W marcu r. 1885 ogłosił on w „Nordisk Revy” obszerną recenzję, Van't Hoffowskich „Etudes de dynamique chimique”, recenzję napisaną bardzo żywo i entuzjastycznie, którą zakończył tymi słowy: „Zamiarem recenzenta było zwrócenie uwagi na wspaniałe perspektywy, jakie praca autora otwiera przyszłym badaniom”. Recenzja ta zapoczątkowała nawiązanie stosunku serdecznej przyjaźni z Van't Hoffem, który to stosunek przetrwał aż do śmierci tego znakomitego badacza. Ponadto recenzja ta skłoniła Van't Hoffa do przesłania swej klasycznej pracy: „Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous” profesorowi Petterssonowi w celu umieszczenia jej w jednym ze szwedzkich czasopism naukowych, „bowiem — jak się wyraził Van't Hoff w liście pisanym jednocześnie do Arrheniusa — treść jej znajduje się w bliskim związku ze szwedzkimi pracami Guldbeega i Waage, Petterssona oraz pańskimi!”. Prof. Pettersson przesłał wymienioną pracę Akademii Nauk w Sztokholmie, której referenci, profesorowie Edlund i Rubenson, mieli z nią wielki kłó-

pot, bowiem nie rozumieli jej treści, a podejrzewali, że została ona prawdopodobnie odrzucona przez jakąś inną Akademię. Dopiero po upewnieniu się względem stanowiska, zajmowanego przez Van't Hoffa we współczesnej nauce, zalecili jego prace do druku w pamiętniku (*Handlingar*) Akademii, nie przypuszczając nawet, że zasadnicza jej treść była poprzednio ogłoszona w *Archives Néerlandaises*.

Pod koniec r. 1885 zmarł ojciec Arrheniusa, pozostawiając swym dzieciom znaczny majątek, zapewniający im niezależny byt materialny, wobec czego mógł się Arrhenius całkowicie poświęcić pracy naukowej. Na skutek poparcia prof. Edlunda otrzymał on ponadto w grudniu r. 1885 od Szwedzkiej Akademii Nauk większe stypendium na wyjazd za granicę, w celu wyspecjalizowania się w dziedzinie chemii fizycznej.

Z początkiem r. 1886 rozpoczął Arrhenius swą kilkuletnią wędrowkę po pracowniach niemieckich. Najpierw udał się do Rygi do prof. Ostwalda, który go usilnie do siebie zapraszał. Ten wybór pracowni ryskiej był dla Arrheniusa bardzo szczęśliwy z dwóch względów. Mianowicie Ostwald był podówczas zajęty opracowywaniem do druku drugiego tomu swego znakomitego „*Lehrbuch der allgemeinen Chemie*”, toteż omawiał on wspólnie z Arrheniusem szereg interesujących go bliżej zagadnień fizyko-chemicznych, a tym samym zapoznawał Arrheniusa z całokształtem chemii fizycznej, która właściwie dopiero wówczas się tworzyła. Ze swej strony Arrhenius zwrócił uwagę Ostwalda na zasadniczą doniosłość niedocenianych przezeń prac Van't Hoffa, a ponadto przyczynił się bezpośrednio do nawiązania bliższych stosunków po-

między tymi uczonymi. Ponadto zapoznał się Arrhenius z wypracowanymi przez Ostwalda bardzo prostymi i dogodnymi metodami pomiarów fizyko-chemicznych. Specjalnie dla Arrheniusa skonstruował wówczas Ostwald znany swój wiskozymetr, będący obecnie w ogólnym użyciu. Wreszcie Ostwaldowska radość pracy udzieliła się w znacznej mierze i Arrheniusowi, to też pracowano w laboratorium nie tylko pilnie, ale wprost namiętnie, z możliwie największym natężeniem energii.

W ciągu niespełna pół roku wykonał Arrhenius w laboratorium Ostwalda aż 4 prace doświadczalne, z których każda stanowiła cenny przyczynek naukowy. Pierwszą z nich były badania nad przewodnictwem galwanicznym mieszanin kwasów (ogłoszone w *Annal. d. Phys.* 30, 51, 1887), dokonane przy pomocy uproszczonej metodyki pomiarowej Ostwalda. W pracy tej doszedł Arrhenius do wniosku, że zmieszanie ze sobą wodnych roztworów dwóch kwasów, wykazujących jednakowe przewodnictwo galwaniczne, prawie nie wpływa na zmianę wielkości tego przewodnictwa. Drugą jego pracę stanowiły badania nad wpływem dodatku niewielkich ilości nieelektrolitów na przewodnictwo galwaniczne wodnych roztworów elektrolitów (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 9, 487, 1892), którymi wykazał, że dodatek nieelektrolitów zmniejsza przewodnictwo galwaniczne roztworów elektrolitów, przy czym ten wpływ nieelektrolitów daje się ilościowo wyrazić za pomocą następującego wzoru interpolacyjnego

$$l = l_0 \left(1 - \frac{\alpha}{2} x\right)^2,$$

w którym l i l_0 — oznaczają przewodnictwo galwaniczne roztworów, x — objętościowy procent dodatkowego nieelektrolitu, zaś α — pewien stały współczynnik liczbowy.

Trzecia praca doświadczalna dotyczyła wpływu dodatku soli obojętnych na szybkość procesu zmydiania octanu etylowego. (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 1, 110, 1887). Badania te, wykonane w termostacie konstrukcji Ostwalda, wykazały, że dodatek soli obojętnych wywiera na szybkość przebiegu procesu zmydiania octanu etylowego za pomocą roztworów silnych zasad — wpływ na ogół bardzo mały, przeważnie ujemny, po części jednakże i dodatni. Natomiast w przypadku zmydiania tegoż estru za pomocą wodnych roztworów amoniaku — wpływ soli okazał się bardzo wielki.

Ostatnia eksperymentalna praca Arrheniusa, rozpoczęta w Rydze, a dokończona w Würzburgu, dotyczyła tarcia wewnętrznego wodnych roztworów. Autor wykazał w niej, że dodatek nieelektrolitów stale zwiększa tarcie wewnętrzne wody, natomiast dodatek soli najczęściej je zmniejsza, a to wskutek tego, że ulegają one rozpadowi na jony.

* *

*

Z początkiem jesieni r. 1886 udał się Arrhenius do Würzburga do prof. Friedricha Kohlrauscha, największego podówczas mistrza w oznaczaniu przewodnictwa galwanicznego roztworów. W laboratorium Kohlrauscha spędził on cały semestr zimowy roku akademickiego 1886/7, zajmując się przeważnie badaniami nad

„przewodnictwem elektrycznym powietrza fosforyzującego”. (Annal. d. Phys. 32, 545, 1887), które doprowadziły go do wyniku, że cząsteczki powietrza, poddane działaniu promieni ultrafioletowych, ulegają częściowemu rozpadowi na jony, wobec czego przewodzą prąd elektryczny.

* *

*

W rozprawie pt. „Une propriété générale de la matirée diluée”, przedstawionej w październiku r. 1885 Szwedzkiej Akademii Nauk; podał Van't Hoff następujące doniosłe uogólnienie prawa Avogadry: „Ciśnienie wywierane przez gaz w danej temperaturze, gdy określona liczba jego cząsteczek zajmuje daną objętość, równa się ciśnieniu osmotycznemu, jakie w tych samych warunkach wywiera większość substancji, będąc rozpuszczone w jakiegokolwiek cieczy”.

To uogólnienie uległo jednak znacznemu ograniczeniu, bowiem większość substancji rozpuszczonych w wodzie wywierała ciśnienia osmotyczne większe od tych, jakie wynikały z prawa Avogadry.

Wobec tego Van't Hoff był zmuszony nadać równaniu stanu

$$pv = RT$$

postać bardziej ogólną

$$pv = iRT,$$

w której i — oznaczało pewien współczynnik liczbowy, na ogół większy od jedności, i tylko w pewnych przypadkach równający się jej.

Otóż, „na krótko przed opuszczeniem Würzburga — pisze Arrhenius w swych wspomnieniach młodości —

otrzymałem (wymienioną) pracę Van't Hoffa, wydrukowaną w pamiętniku Szwedzkiej Akademii Nauk. Pochłonałem ją natychmiast, tego samego wieczóra. Od razu stało się dla mnie jasne, że odstępstwa wodnych roztworów elektrolitów od Vant'Hoffowsko-Raoultowskiego prawa obniżenia punktów zamarzania dostarczają najsilniejszego dowodu, przemawiającego za ich rozpadem na jony. Nastręczały mi się przeto dwie różne drogi prowadzące do obrachowania stopnia dysocjacji, z jednej strony obniżenia temperatur zamarzania (roztworów), z drugiej strony ich przewodnictwo (galwaniczne). W przeważnej liczbie przypadków prowadziły one do tych samych wyników, wobec czego mogłem otwarcie wypowiedzieć teorię dysocjacji elektrolitów''.

W liście do Van't Hoffa, pisanym 30 marca r. 1887 z Würzburga, w którym dziękuje mu za przysłanie odbitki jego pracy pt. „Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous”, wypowiedział Arrhenius po raz pierwszy zasadniczą treść swej teorii dysocjacji elektrolitów. Mianowicie donosił on co następuje: „Ta rozprawa wyjaśniła mi w niesłychanym stopniu kwestię konstytucji roztworów. Gdyby taki chlorek sodu zachowywał się normalnie, tj. gdyby się składał z pojedynczych cząsteczek to jego współczynnik na i winien się równać jedności. Że jednak jego i jest znacznie większe, przeto naturalnym wyjściem będzie twierdzenie, że chlorek sodu jest częściowo zdysocjowany, zupełnie tak samo jak się mówi, że w temperaturach wysokich jod jest zdysocjowany. Obecnie uważano by takie przypuszczenie za bardzo ryzykowne, jednakże z innych względów dochodzimy

do wniosku, że elektrolity są zdysocjowane, mianowicie że rozpadają się one na jony. Jony są jednak naładowane bardzo wielkimi nabojami elektrycznymi przeciwnego znaku, co stwarza warunki powodujące, iż zdysocjowanego w ten sposób roztworu chlorku sodu nie można rozpatrywać jako złożony (ze zwykłych atomów) sodu i chloru. Jednakże ciśnienie (osmotyczne) nie może nie ulec znacznej zmianie, bowiem w przypadku tym roztwór będzie się zachowywał tak, jak gdyby (atomy) sodu i chloru były swobodne. Otóż jeśli przypatrzymy się, jakie ciała zachowują się (według Raoulta) anormalnie, to nie są nimi związki nieorganiczne (w rodzaju np. HgCl_2 , CO_2 , H_2S itp.), lecz tylko elektrolity (tj. ciała, które są w tej mierze przewodnikami, co i sole), nawet wówczas, gdy przedstawiają one związki organiczne, takie jak np. kwas szczawiowy. Jeszcze wyraźniej winny to okazać kwasy tróchlorooctowy oraz sulfonowe, gdyby je w tym kierunku zbadano. Jeśli przeto w myśl poprzednich założeń elektrolity mają się rozpadać na jony, to ich współczynnik *i* winien leżeć pomiędzy jednością, a liczbą jonów (na które się one rozpadają). Istotnie tak jest, albowiem dla takiego NaCl , KCl , KNO_3 , NaOH itp., które mają po dwa jony, współczynnik *i* wynosi prawie 2, dla $\text{Ba}(\text{OH})_2$, CaCl_2 , K_2SO_4 itp., które mają po 3 jony, współczynnik *i* dochodzi do 3 itd. Substancje w rodzaju HgCl_2 , CO_2 , H_2S , NH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ itp., wykazujące współczynnik *i* bliski jedności, są jak wiadomo bardzo słabymi elektrolitami. Wychodząc z poprzedniego założenia, można nawet obrachować z przewodnictwa wartość (liczbową) współczynnika *i*, co niebawem zamierzam wykonać, dotychczas nie miałem

jednak na to czasu. To co (swego czasu) w pracy mojej „*Sur la conductibilité*” nazwałem mianem cząsteczek czynnych, (aktywnych) przedstawia nic innego, jak cząsteczki zdysocjowane. Jedno z twierdzeń, które wówczas wypowiedziałem, brzmiałoby obecnie w ten sposób: Według wszelkiego prawdopodobieństwa wszystkie elektrolity są w rozcieńczeniach granicznych całkowicie zdysocjowane. Jak już zaznaczyłem, mam nadzieję, po uprzednim przestudiowaniu prac Raoult’a, uzasadnić (w sposób należyty) naszkicowane tu poglądy. Jednakże byłoby dla mnie rzeczą bardzo ciekawą dowiedzieć się, jak się Pan, Panie Profesorze na ten zamiar zapatruje...

„Jaki stosunek zachodzi pomiędzy moim elektrokinetycznym, a Pańskim termodynamicznym ujęciem (tych) zjawisk, na razie nie jest dla mnie jasne. Że jednak powinien ścisły stosunek winien istnieć, co do tego nie mam najmniejszej wątpliwości, jak to zresztą wynika z poprzednich moich słów. Obie teorie znajdują się na razie w stadium swego początkowego rozwoju, żywię jednak nadzieję, że w najbliższej przyszłości nie tylko jeden, lecz wiele mostów da się pomiędzy tymi dwoma dziedzinami przerzucić. To zaś, co się raz ze sobą zleje, będzie wykazywało podwójną korzyść, wynikającą z mocnych podstaw termodynamicznych oraz ścisłych elektrycznych metod eksperymentalnych”.

W dwa tygodnie później, mianowicie 13 kwietnia r. 1887 pisał Arrhenius ponownie do Van't Hoffa co następuje: „Bawię od pięciu dni w Grazu, prace w Instytucie fizycznym zaczynają się dopiero za tydzień, wobec czego jestem obecnie zajęty pisaniem.

Gdy tylko wykończę (do druku) małą pracę o tarcu wewnętrznym rozcieńczonych wodnych roztworów co prawdopodobnie nastąpi za dni kilka, wówczas przejrzę literaturę o obniżeniach temperatur zamarzania roztworów i porównam rezultaty badań Raoult'a z wynikami pomiarów oporów (elektrolitycznych). W sprawie obu tych kwestii istnieje tak obfita literatura, że z łatwością będzie można wyjaśnić, czy mój pogląd da się pogodzić z danymi faktycznymi. Dopiero po dokonaniu tego przeglądu danych faktycznych przyjdzie czas na wyjaśnienie okoliczności pozornie sprzecznych z moim poglądem, względnie na ich sprawdzenie eksperymentalne. W każdym razie cieszę się usłyszeć od Pana, że nie ma on nic przeciwko założeniu o daleko idącym rozczepieniu (cząsteczek elektrolitów). O tym moim przypuszczeniu rozmawiałem również z prof. (Emilem) Fischerem z Würzburga, który je przyjął bardzo przychylnie, jednakże mniema on, że większość chemików będzie przeciwna tak daleko idącej dysocjacji, co również i ja przypuszczam.

„Wprawdzie już Clausius przyjmował, że tylko minimalna ilość rozpuszczonego elektrolitu ulega dysocjacji, co za nim zakładali wszyscy inni fizycy i chemicy; o ile mogę pojąć, to jedyną podstawą tego założenia jest okoliczność, iż odnoszono się z wielką niechęcią do dysocjacji w tak niskiej temperaturze, nie mogąc przeciwko niej przytoczyć żadnych konkretnych faktów. W pracy mojej nad przewodnictwem elektrolitów doszedłem jednak do wniosku, że w roztworach bardzo rozcieńczonych wszystkie sole składają się z samych cząsteczek przewodzących. Te cza-

steczki przewodzące są jednak w myśl hipotezy Clausiusa-Williamsona zdysocjowane; zatem w bardzo rozcieńczonych roztworach wszystkie cząsteczki soli są całkowicie zdysocjowane. W myśl tego poglądu stopień dysocjacji znajdujemy po prostu z obliczenia ilorazu z cząsteczkowego przewodnictwa danego roztworu przez cząsteczkowe przewodnictwo tejże soli, okazywane przez nią w bardzo wielkim rozcieńczeniu. Stąd zaś łatwo już oznaczyć współczynnik i .

„Gdy pisałem moją rozprawę o zdolności przewodzenia (galwanicznego), uznałem za rozsądne tej konsekwencji (całkowitego rozczepienia) zbyt nie akcentować, bowiem byłem wówczas i obecnie jeszcze jestem przekonany, że większość (jeśli nie wszyscy chemicy) wyciągnęliby z tego wniosek, że konsekwencja ta jest zasadniczo fałszywą, a zatem i jej założenia muszą być fałszywe, wobec czego całość nie ma żadnej wartości. Jeśli wszakże będę mógł przytoczyć na korzyść tego poglądu tak ważne dowody, jakimi obecnie rozporządzam, to nie będę się wahał z wyciągnięciem tej konsekwencji. Gdy tylko nieco dokładniej przestudiuję (odnośną literaturę), nie omieszkać donieść Panu, czy nastroczają się jakie trudności w przeprowadzeniu tej idei. Rozmawiałem o tym pomysle (z zachowaniem koniecznej ostrożności) z Gustawem Wiedemannem, który go uznał co najmniej za bardzo fantastyczny. Również i Ostwald wyraził się raz bardzo ostro przeciwko przypuszczeniu o dysocjacji soli w roztworach (właściwie przeciwko Berthelotowi)”.
1901

W kilka dni później, 17 kwietnia, donosił Arrhenius Van't Hoffowi: „przerachowałem liczby Raoult'a

oraz dostępne mi dane przewodnictwa elektrolitycznego i wyliczyłem z nich wartości na współczynnik i . Poniżej podaję zestawienie tych danych''... a dalej: „Gdy już poznałem te dane liczbowe, dochodzę do wniosku, że otrzymanie porównywalnych liczb obu tych szeregów byłoby pracą bardzo ciekawą, którą należałoby jak najprędzej wykonać... Dlatego też pragnąłbym w roku przyszłym, podczas mego pobytu w Amsterdamie, zająć się eksperymentalnie tym zagadnieniem. Tutaj w Grazu będę się zajmował kwestią dawno mnie interesującą, nad którą nie wykonałem jeszcze żadnych doświadczeń. Przypuszczam mianowicie, że większość substancji światłoczułych winna okazywać, podczas naświetlania większe przewodnictwo, aniżeli w stanie zwykłym''...

W kilka tygodni później wysłał Arrhenius do prof. Olivera Lodge'a obszerny list, w którym bardziej szczegółowo wyłożył swój pogląd na sprawę dysocjacji elektrolitów w wodnych roztworach. List ten został ogłoszony drukiem w maju r. 1887 w 6 cyrkularzu „British Association Committee for Electrolysis'', a tym samym przedstawia najwcześniejszą publikację, dotyczącą wymienionej ~~temat~~ ~~temat~~. Nieco później mianowicie w pierwszych dniach czerwca oraz z początkiem listopada tegoż roku, przedłożył on Szwedzkiej Akademii Nauk dwie rozprawy w tej samej materii, które połączone następnie w jedną całość, zatytułowaną „Ueber die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe'' zostały wydrukowane w grudniu 1887 r. w pierwszym tomie założonego przez Ostwalda czasopisma „Zeitschrift für physikalische Chemie''.

W ten sposób teoria dysocjacji elektrolitów została udostępniona szerokim kołom naukowym. Z tą chwilą można już było śmiało mówić o teorii roztworów rozcieńczonych, bowiem wywody Arrheniusa rozświeiliły całkowicie ciemności, otaczające zagadkowy współczynnik i, występujący w Van't Hoffowskim równaniu stanu dla substancji rozpuszczonych.

Jak aktualną, a zarazem doniosłą była ta genialna koncepcja Arrheniusa wynika chociażby z tego, że Ostwald, który był jej początkowo przeciwny, pisał do Van't Hoffa już w dniu 24 stycznia r. 1888 te znamienne słowa: „Gdy przybędzie do pana Arrhenius, proszę go ode mnie serdecznie pozdrowić i opowiedzieć co następuje: „Jeśli w myśl jego założeń elektrolity mają być w rozcieńczonych roztworach zdysocjowane, to winny się one stosować do praw, którym podlegają zjawiska dysocjacji gazów. Dla binarnych elektrolitów będziemy przeto mieli

$$R \ln \frac{p E}{p_1 \cdot p_2 T} = \text{const},$$

a w stałej temperaturze

$$\frac{p}{p_1 p_2} = \text{const}.$$

W wyrażeniu tym można wprowadzić zamiast ciśnień stosunek ilości (substancji) do objętości. Jeśli przewodnictwo elektrolityczne jest miarą dysocjacji, to, oznaczając przez μ_v cząsteczkowe przewodnictwo w objętości v_1 otrzymamy:

$$\frac{\mu_\infty - \mu_v}{\mu_v^2} \cdot V = \text{const}.$$

w którym to wyrażeniu μ_{∞} — oznacza cząsteczkowe przewodnictwo w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim. O ile dotychczas mogłem zbadać, to stosunek ten sprawdza się, co jest świetnym stwierdzeniem słuszności poglądów Arrheniusa, a zarazem i praw dysocjacji”...

Nawróćmy jednakże do przerwanej opowieści o wędrówkach Arrheniusa po pracowniach europejskich. W Würzburgu nawiązał on bliższą znajomość z Walterem Nernstem, który podówczas pisał swą pracę doktorską. „Obcowałem z nim — mówi Arrhenius w swych wspomnieniach — więcej niż z innymi współpracownikami instytutu Kohlrauscha, wprowadzając go w dziedzinę rozkwitającej chemii fizycznej. Za poradą Nernsta udałem się wraz z nim na semestr letni do słynnego mistrza fizyki matematycznej Boltzmann'a w Grazu, gdzie codziennie obcowałem z Nernstem. W Grazu odwiedził mnie Ostwald i zakomunikował, że od jesieni obejmuje kierownictwo Instytutu chemii fizycznej w Lipsku. Zarazem prosił o polecenie mu jakiego dobrego asystenta; wymieniłem Nernsta jako najdzielniejszego. Dzięki temu Nernst porzucił drogę badań fizycznych, by z wielkim sukcesem uprawiać pole fizyko-chemii”.

W laboratorium Boltzmann'a wykonał Arrhenius badania eksperymentalne nad przewodzeniem elektryczności przez gorące pary soli (Ann. d. Phys. 42, 18, 1891); którymi wykazał, że wymienione przewodnictwo jest tego samego rodzaju, co i przewodnictwo galwaniczne rozcieńczonych roztworów. Jesienią tegoż roku wrócił on do Sztokholmu w celu przygotowania do druku kilku poprzednio wymienionych prac, a jednocześnie wykonał w laboratorium Edlunda dalsze

badania nad przewodnictwem elektrycznym naświetlonego powietrza (Ann. d. Phys. 33, 638, 1888), którymi to badaniami wykazał, że w granicach ciśnień od 1 do 20 mm powietrza naświetlone przewodzi prąd elektryczny w sposób galwaniczny.

W myśl poprzednio ułożonego planu, udał się Arrhenius pod koniec stycznia r. 1888 do Amsterdamu, by rozpocząć — jako pierwszy cudzoziemiec — pracę w laboratorium Van't Hoffa. „Gdy przybyłem do Amsterdamu — pisze on w swych wspomnieniach — zwrócił się do mnie Van't Hoff pewnego dnia z następującymi słowami: „Jakże stoi sprawa dysocjacji? Wykonałem wiele obliczeń w celu przekonania się, czy sole stosują się podczas rozcieńczania (ich roztworów) do prawa działania mas, ale niestety przekonałem się że nie”. Odrzekłem mu na to, że chcąc sprawdzić tę prawidłowość należy się zwrócić do (roztworów) słabych kwasów, jako obiektów najodpowiedniejszych. Dla nich bowiem stopień dysocjacji zmienia się w zakresie dostępnym obserwacji w stosunku 1 do 10, a niekiedy i w większym, podczas gdy dla soli w tych samych granicach rozcieńczeń ulega on zmianie co najwyżej w stosunku 4 do 5. Jasne jest przeto, że czynniki zakłócające zaznaczają się w tym przypadku nieporównanie silniej, aniżeli w poprzednim. Na to podał mi (Van't Hoff) wyniki pomiarów Ostwalda (nad przewodnictwem galwanicznym roztworów kwasów), ogłoszone drukiem w „Journal für praktische Chemie”, a ponadto tablice logarytmiczne i rzekł: „proszę, bądź pan łaskaw, sam wykonać, te obliczenia”. Szybko przerachowałem dane dla kilku słabych kwasów i pokazałem otrzymane wyniki, które go bardzo zachę-

ciły''. Niezbyt jednak zadowolony przybliżoną ścisłością wyników tych obliczeń, wykonał Van't Hoff własnoręcznie pomiary przewodnictwa galwanicznego wodnych roztworów kwasu octowego i masłowego, które mu dały piękne stwierdzenie ścisłości Ostwaldowskiego prawa rozcieńczeń.

W Amsterdamie napisał Arrhenius znaną swą rozprawę o teorii roztworów izohydrycznych (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 2, 284, 1888) a ponadto wykonał badania eksperymentalne nad temperaturami krzepnięcia rozcieńczonych roztworów elektrolitów (*ibid.* 2, 491, 1888), którymi wykazał, że przy uwzględnieniu zjawiska dysocjacji elektrolitów Van't Hoffowskie prawa osmotyczne stosują się z wielkiem przybliżeniem do roztworów bardzo rozcieńczonych.

„Z Amsterdamu udałem się do Lipska — pisze Arrhenius — gdzie przez cały letni semestr pracowałem w instytucie Ostwalda. Pomieszczenia pracowniane nie były piękne, stare bowiem laboratorium chemiczno-rolnicze przerobiono na tymczasowy Instytut fizyczno-chemiczny. Tym podnioslejszy był panujący duch, niekrępowany żadnymi małostkami materialnymi. Miano olbrzymią korzyść z opracowywania dzieł więcej niwy o niesłychanej płodności. Sam Ostwald prowadził wielką swą pracę nad przewodnictwem (galwanicznym) kwasów, Nernst wykańczał zasadnicze swe badania nad elektromotorycznym działaniem jonów, Beckmann wypracowywał najbardziej celowe konstrukcje swych aparatów do oznaczania ciężarów cząsteczkowych, Meyerhoffer, Walker i Noyes rozpoczynali najważniejsze dzieła swego życia’’...

Tę nową — dziewiczą niwę — stanowiła teoria dy-

socjacji elektrolitów, której podstawy stworzył przed rokiem Arrhenius, a której dalszy rozwój przyjął prof. Ostwald za program prac doświadczalnych prowadzonych w kierowanym przezeń instytucie, rozwijając jednocześnie silną propagandę na jej korzyść w redagowanym przez siebie czasopiśmie („Zeitschrift für physikalische Chemie”).

Sam Ostwald wyraził się o tej teorii w sposób następujący: „Opublikowanie jej nastąpiło w okolicznościach bardzo przyjaznych bowiem w tym czasie poczęło się nieco żywiej interesować wynikami badań Kohlrauscha nad przewodnictwem elektrolitycznym. Z drugiej strony Van't Hoffowska teoria ciśnienia osmotycznego poczęła również zwracać na siebie uwagę... Najważniejszym (jednak) czynnikiem, zapewniającym powodzenie nowej teorii, była niesłychana płodność jej myśli. Jak z rogu obfitości posypały się w następnych zaraz latach dziesiątki prac, które ujmowały nowe strony tego zasadniczego pomysłu, znajdującego zastosowanie w najróżnorodniejszych dziedzinach chemii. Najpierw zastosowanie prawa działania mas do jonów wydało Ostwaldowskie prawo rozcieńczeń, prowadzące do obliczenia stałych dysocjacji elektrolitycznej. Dalej sam Arrhenius rozwiązywał w swej teorii roztworów izohydrycznych w sposób bardzo subtelny zagadnienie równowagi chemicznej elektrolitów. Zastosowania do teorii ogniów galwanicznych, do reakcji analitycznych, do rozpuszczalności następowały szybko po sobie... Dla Arrheniusa było to rzeczą doniosłą z wielu względów, bowiem z jednej strony ułatwiał mu znakomicie zdobyć odpowiedniego stanowiska nie tylko naukowego,

lecz i życiowego. Szybki zaś wzrost oraz uznanie, jakim cieszyła się teoria dysocjacji elektrolitów, zaoszczędziło mu trudów wywalczania jej równouprawnienia, wobec czego mógł on większość swej energii zużyć na nowe badania eksperymentalne w innych dziedzinach''.

W laboratorium lipskim wykonał Arrhenius trzy prace eksperymentalne oraz kilka drobnych przyczynków teoretycznych, dotyczących przeważnie dalszej rozbudowy teorii dysocjacji elektrolitycznej. Z prac tych wyróżnimy tylko jego „Proste wyprowadzenie związku, zachodzącego pomiędzy ciśnieniem osmotycznym, a obniżeniem prężności pary roztworów” (Zeitschr. f. physikal. Chem. 3, 115, 1889); dalej badania doświadczalne nad „stosunkami równowagi pomiędzy elektrolitami” (ibid. 5, 1, 1890), którymi wykazał, iż stopień dysocjacji słabego kwasu jest w obecności jego soli w przybliżeniu odwrotnie proporcjonalny do stężenia tejże soli: wreszcie badania nad „ciepłem dysocjacji oraz nad wpływem temperatury na stopień dysocjacji elektrolitów” (ibid. 4, 96, 1889), w których podał on po raz pierwszy sposób obliczania ciepła dysocjacji elektrolitów w ich wolnych roztworach, a to ze zmiany ich stopnia dysocjacji, spowodowanego wzrostem temperatury.

Natomiast poza ramy właściwej teorii dysocjacji elektrolitycznej wybiegała jego praca „O szybkości reakcji podczas inwersji cukru trzcinowego przez kwasy” (ibid. 4, 23, 1889), którą zapoczątkowywał on nową fazę rozwoju kinetyki chemicznej. Wychodząc mianowicie z Van't Hoffowskiego równania

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{2T^2}$$

wyrażającego wpływ temperatury T na stałą równowagi chemicznej K , które to równanie przyjmuje po zcałkowaniu postać:

$$K_1 = K_0 \cdot e \cdot \frac{Q(T_1 - T_0)}{2T_1 T_0}$$

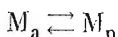
doszedł on do wniosku, że analogiczne równanie winno wyrażać wpływ temperatury T na stałe szybkości k reakcji chemicznych, a mianowicie:

$$k_1 = k_0 \cdot e \cdot \frac{Q(T_1 - T_0)}{2T_1 T_0}$$

w którym to równaniu Q — oznacza ciepło aktywacji cząsteczek chemicznie czynnych.

Słuszność tego ostatniego równania stwierdził on na podstawie szeregu danych doświadczalnych, napotkanych w ówczesnej literaturze kinetycznej. A dalej rozumował w sposób następujący: „Wpływ temperatury na gatunkową szybkość reakcji chemicznych jest bardzo wielki, podniesienie bowiem temperatury o 1 stopień powoduje zwiększenie szybkości o 10% do 15%. Nie sposób wyobrazić sobie, by to zwiększenie szybkości było wywołane częstszymi zderzeniami cząsteczek czynnych. Według bowiem teorii kinetycznej gazów szybkość (ruchu postępowego) ich cząsteczek wzrasta zaledwie o 1/6% skutkiem podwyższenia temperatury o 1°, a zatem w tym samym stosunku winna również wzrastać częstość ich zderzeń”... A że szybkość reakcji wzrasta w tempie prawie 100 razy szybszym, niż częstość zderzeń cząsteczek, przeto wzrost częstości zderzeń nie może tłumaczyć obserwowanego wzrostu szybkości reakcji.

Mając to na względzie, czyni Arrhenius założenie, że nie wszystkie cząsteczki substancji reagujących są czynne pod względem chemicznym, a jedynie tylko znikomo mały ich ułamek, nazwany przezeń cząsteczkami. Te to cząsteczki aktywne M_a znajdują się w stanie równowagi dynamicznej z cząsteczkami nieczynnymi M_n w myśl równania:



Temperatura wpływa na stałą równowagi K tego procesu „aktywacji” cząsteczek w myśl powyżej przytoczonego równania Van't Hoffa, a stąd i szybkość chemicznego działania cząsteczek „aktywnych” wzrasta wraz z temperaturą według równania analogicznego.

To założenie Arrheniusa o istnieniu cząsteczek „aktywnych” jedynie czynnych pod względem chemicznym, wydawało się ówczesnym chemikom hipotezą równie dowolną i nieuzasadnioną, jak poprzednie założenie, wypowiedziane w jego pracy doktorskiej, że prąd elektryczny przenosi się w roztworach jedynie tylko za pomocą cząsteczek „aktywnych”, czyli za pomocą wolnych jonów. Dopiero w ostatnich latach zwrócono na tę koncepcję Arrheniusa o istnieniu cząsteczek „aktywnych” baczniejszą uwagę, a usiłowania współczesnych fizyko-chemików, że wspomnę tylko M. R. Marcellin'a (1914), Jeana Perrin'a (1919), Mc. Lewis'a (1919), M. Bodensteina (1922), J. Francka (1923), usiłowania, zmierzające do stworzenia tzw. kwantowej teorii reakcji chemicznych, wychodzą wszystkie z Arrheniusowskiego równania dla wpływu temperatury na szybkość procesów chemicznych oraz

z jego założenia o cząsteczkach „aktywnych”. Wobec tego przypadnie Arrheniusowi w najbliższej przyszłości rola pioniera w kierunku stworzenia racjonalnej teorii szybkości procesów chemicznych, podobnie jak się on stał pionierem oraz twórcą teorii dysocjacji elektrolitów.

* *

*

Pobyty Arrheniusa w Lipsku przeciągnął się do połowy 1889, w ciągu bowiem semestru letniego zastępował on chorego Nernsta w jego obowiązkach asystenckich, nadzorując prace doktorskie, dokonywane w instytucie Ostwalda. W sumie spędził przeto Arrhenius przeszło trzy lata na wędrówce po laboratoriach fizycznych i chemicznych Europy zachodniej, w ciągu którego to czasu wykonał on 11 prac eksperymentalnych oraz ogłosił drukiem 6 przyczynków teoretycznych, dotyczących przeważnie teorii dysocjacji elektrolitów.

W sierpniu 1889 r. zmarł prof. Edlund, wielki przyjaciel, a zarazem protektor Arrheniusa. Wobec tego widoki na uzyskanie w ojczyźnie odpowiedniego stanowiska naukowego spadły prawie do zera. Narazie objął przeto Arrhenius wykłady chemii fizycznej w uniwersytecie Uppsalskim w charakterze docenta prywatnego, a jednocześnie rozpoczął w laboratorium chemii fizjologicznej prof. Olofa Hammarstena większą pracę eksperymentalną nad procesami dyfuzji elektrolitów w wodnych roztworach. W międzyczasie, mianowicie we wrześniu 1890 r., odbyła się na Zjeździe Brytyjskiego Towarzystwa Postępu Nauk w Leeds generalna dyskusja nad teorią osmotyczną roztworów oraz nad

teorią dysocjacji elektrolitów, która doprowadziła do zupełnego zwycięstwa tych teorii, wobec czego zostały one niebawem uznane przez miarodajne sfery chemiczne Anglii oraz Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej.

Dzięki temu autorytet naukowy Arrheniusa począł szybko wzrastać — jednakże tylko zagranicą. W Szwecji zupełnie się z nim nie liczone i w dalszym ciągu nie uznawano jego zasług naukowych. Dopiero, gdy w 1891 otrzymał on powołanie do Giessen, na nadzwyczajną katedrę chemii, pomyślano o zatrzymaniu go w kraju i w maju tegoż roku dano mu stanowisko kierownika pracowni fizycznej oraz zastępcy profesora fizyki w „Stockholms Höghskola”, prywatnej Szkole Wyższej, założonej w r. 1878 i obejmującej na razie jeden tylko wydział nauk matematyczno-fizycznych. Gdy wszakże w r. 1895 wymienione stanowisko zostało przekształcone na profesurę zwyczajną, Arrhenius zdobył tę katedrę tylko dzięki bardzo energicznemu poparciu swych przyjaciół zagranicznych.

Na stanowisku profesora rozwinął Arrhenius tak ożywioną i owocną działalność naukową i organizatorską, a ponadto tak dalece zjednał sobie zaufanie swych kolegów, że już w r. 1897 został wybrany rektorem wymienionej Wszechnicy na okres dwuletni. Również i obowiązkowi rektorskiemu oddawał się z takim zapalem i przejęciem, że w r. 1899 został ponownie powołany na to stanowisko, na przeciąg dalszych dwóch lat.

Pracownia fizyczna, której kierownictwo objął Arrhenius w r. 1892, była dość skromna, a jej dotacja pieniężna wynosiła rocznie zaledwie 1600 koron. Tym

niemniej sława naukowa jej kierownika była już tak wielka, że od pierwszego zaraz roku poczęli napływać do niej pracownicy zagraniczni. W przeciągu pierwszych lat pięciu pracowali u Arrheniusa z pośród fizyko-chemików niemieckich Richard Abegg, Victor Rothmund oraz H. Luggin, z Amerykanów — John Shields i Harry Jones, a z pośród innych cudzoziemców J. Fanjung oraz Jan Roszkowski. Tematy, opracowywane w laboratorium, dotyczyły przeważnie dalszego rozwinięcia teorii roztworów rozcieńczonych, mianowicie dyfuzji soli w wodnych roztworach, hydrolizy soli słabych kwasów i zasad, wpływu ciśnienia na przewodnictwo galwaniczne roztworów, wpływu ciśnienia na szybkość reakcji chemicznych, zjawisk fotoelektrycznych itp. Sam Arrhenius ogłosił w okresie czasu od r. 1892 do 1901 przeszło 12 przyczynków eksperymentalnych, odnoszących się głównie do teorii dysocjacji elektrolitów. Traktowały one „o zmianach przewodnictwa galwanicznego roztworów, wywołanych dodatkiem małych ilości nieelektrolitów” (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 9, 487, 1892), „o dyfuzji substancji rozpuszczonych w wodzie” (*ibid.* 10, 51, 1892), „o oznaczaniu stopnia dysocjacji elektrolitów z ich rozpuszczalności” (*ibid.* 11, 391, 1893) „o elektrolizie soli potasowców” (*ibid.* 11, 809, 1893), „o hydrolizie soli słabych kwasów i zasad” (*ibid.* 13, 407, 1894), „o zmianie siły słabych kwasów przez dodatek ich soli” (*ibid.* 31, 197, 1899), „o obliczaniu stopnia dysocjacji silnych elektrolitów” (*ibid.* 36, 28, 1901), „o teorii szybkości reakcji chemicznych” (*ibid.* 28, 317, 1899), itp.

W Sztokholmskiej Wszechnicy, wykładał Arrhe-

nius poza fizyką również niektóre działy chemii fizycznej. Część tych wykładów ogłosił on drukiem w r. 1901 jako „Podręcznik Elektrochemii”, który niebawem został przetłumaczony na język niemiecki przez H. Eulera. Książka ta, ciesząca się dużym powodzeniem, traktowała nie tylko o samej elektrochemii, ale również o teorii osmotycznej roztworów, o teorii równowag chemicznych oraz o podstawowych pojęciach kinetyki chemicznej. Zarazem stanowiła ona w pewnej mierze zakończenie jego prac nad teorią dysocjacji elektrolitów.

Jednocześnie bowiem niespokojny umysł Arrheniusa poczyną się coraz bardziej zwracać ku innym dziedzinom naukowym, stojącym w luźnym związku z właściwą chemią fizyczną. Już początkowe jego badania nad wpływem światła na przewodnictwo powietrza oraz nad przewodnictwem galwanicznym płomienia Bunsenowskiego, zawierającego pary soli — pobudziły go w r. 1888 do rozważań nad „wpływem promieni słonecznych na zjawiska elektryczne w atmosferze ziemskiej” (*Meteorol. Zeitsch.* 5, 297, 348, 1888). Następnie wykłady o fizyce kosmicznej, które miały we Wszechnicy Sztokholmskiej, zwróciły jego uwagę na szereg zagadnień astronomicznych i kosmicznych, mających bliższy związek z fizyką oraz z chemią fizyczną. Zagadnienia te poczynają go coraz bardziej interesować, to też poczynając od r. 1895 ogłasza on przeważnie z Nils Ekholmem (1848—1923), asystentem centralnej stacji meteorologicznej w Sztokholmie, szereg obszernych i wyczerpujących rozpraw z dziedziny fizyki kosmicznej, z których wymienię tylko najważniejsze, mianowicie: „o wpływie księżyca na

stan elektryczny ziemi'' (Bihang 1895, 20, str. 41), „o wpływie atmosferycznego dwutlenku węgla na temperaturę powierzchni kuli ziemskiej'' (Bihang, 1896, 22, str. 102), „o wpływie księżycy na zorzę północną oraz na burze'' (Handlingar. 1898, 31, str. 77), „o dwudziestosześciodniowym okresie zorzy północnej i burz'' (Handlingar, 1898, 31, str. 45), „o wpływach kosmicznych na przejawy fizjologiczne'' (Skandin. Arch. f. Physiologie, 8, 60, 1898), „o przyczynie zorzy północnej'' (Ofversigt. 1908, 545), „o fizyce wulkanizmu'' (Geol. Foran. 22, str. 28, 1901), „o absorpcji ciepła przez dwutlenek węgla'' (Ann. d. Phys. 4, 689, 1901), „o przypuszczalnej przyczynie wahań klimatycznych'' (Nobelinst. 1, str. 10, 1906), „o rozprzestrzenianiu się życia we wszechświecie'' (Nordisk. Tidskrift 1905, 189) itd.

Z wymienionych prac kosmo-fizycznych Arrheniusa niewątpliwie najdonioślejsze, a zarazem najszerzej znane są jego rozważania nad wpływem dwutlenku węgla na stosunki klimatyczne powierzchni kuli ziemskiej. „W ostatnich czasach — mówi on w swym „Powstawaniu Światów'' — przeprowadzono bardzo staranne badania nad przepuszczalnością cieplną dwutlenku węgla oraz pary wodnej. Z tych danych obra- chowałem, że gdyby cała zawartość dwutlenku węgla, wynosząca zaledwie 0,03 procent objętościowych, zniknęła z powietrza, to temperatura powierzchni ziemskiej spadłaby o 21° . To obniżenie temperatury zmniejszyłoby ilość pary wodnej w powietrzu, przez co nastąpiłby dalszy, prawie równie wielki, spadek temperatury. Jak widać z tego przykładu, już stosunkowo małe zmiany w składzie powietrza mogą

wywierać bardzo wielki wpływ. Zmniejszenie się ilości dwutlenku węgla w powietrzu do połowy jego dzisiejszej zawartości obniżyłoby jego temperaturę o 4° — do czwartej części o 8° . Odwrotnie, podniesienie zawartości dwutlenku węgla w powietrzu w dwójnasób, podniosłoby temperaturę powietrza ziemskiego o 4° — powiększenie w czwórnasób o 8° . Ubytek dwutlenku węgla w powietrzu zaostriżyłby różnice temperatur w różnych częściach ziemi, zaś powiększenie — wyrównałoby te różnice''.

Poza tymi badaniami specjalnymi z dziedziny kosmo-fizyki wydał Arrhenius w r. 1903 dwutomowy „Lehrbuch der kosmischen Physik'', przetłumaczony niebawem na język rosyjski, w którym ujął w jedną całość cykl wykładów, które miał w różnych czasach we Wszechnicy Sztokholmskiej. W obszernym i wyczerpującym tym dziele, składającym się z dwóch części, traktował autor w pierwszej z nich o fizyce nieba, mianowicie o gwiazdach stałych, o układzie słonecznym, o słońcu, planetach, oraz o kosmogonii. W części drugiej, poświęconej fizyce ziemi, omawiał on postać, masę i ruchy ziemi, skorupę ziemską i jej jądro, oceany, wody lądowe, ruch falisty wód morskich oraz wzajemne oddziaływanie lądów i mórz.

Rzecz całą, pomimo jej charakteru ściśle naukowego, czyta się z dużym i niesłabnącym zainteresowaniem, albowiem autor jej posiada dar ujmowania w harmonijną całość przejawów i zjawisk na pozór różnych i odrębnych, ukazując je w świetle najnowszych teorii i poglądów będących w znacznej mierze własnym jego tworem. Z książki tej dowiadujemy się po raz

pierwszy o gigantycznych rozmiarach wielu procesów fizyko-chemicznych i geochemicznych, zachodzących na powierzchni naszego globu i poczynamy procesy te należycie oceniać i rozumieć.

Wprawdzie niezwykle oryginalne i samodzielne pomysły autora, wypowiedziane w tej bądź co bądź znakomitej książce, zostały początkowo bardzo zimno i sceptycznie przyjęte przez właściwych specjalistów, jednakże wiele jego poglądów i hipotez zostało następnie przyjętych przez naukę, w każdym zaś razie wymieniona książka spowodowała znaczne ożywienie myśli badawczej w dziedzinie mało uprawianej fizyki kosmicznej.

W celu uprzystępnienia zasadniczych zagadnień z dziedziny astrofizyki szerszym kołom czytelników inteligentnych, interesujących się naukami przyrodniczymi, napisał Arrhenius w r. 1906 znane swe dziełko „O powstawaniu światów”, które cieszyło się wprost niebywałem powodzeniem. W ciągu bowiem lat kilku ukazało się aż 7 szwedzkich jego wydań, a ponadto zostało ono niebawem przełożone na język niemiecki, angielski, francuski, włoski i rosyjski. Polskie jego tłumaczenie, dokonane w r. 1910 przez prof. Ludwika Brunera, pozwala nam bezpośrednio zapoznać się z najbardziej znamiennymi cechami umysłu Arrheniusa, w szczególności z niezmierną śmiałością i oryginalnością jego pomysłów naukowych. W przedmowie do tego dzieła mówi on między innymi co następuje. „Nauka o stałym rozpraszaniu energii prowadzi do wniosku, że świat coraz bardziej zbliża się do stanu zwanego przez Clausiusa „śmiercią ciepła”, stanu, w którym wszelka energia w postaci ruchu najdrob-

niejszych cząstek będzie we wszechświecie równomiernie rozmieszczona. Z tej trudności, wiodącej nas do zupełnie niepojętego końca wszechświata poszukiwałem wyjścia, które do tego prowadzi, że energia „pogarsza się” u ciał znajdujących się w stadium słońc, natomiast „polepsza się” u ciał w stadium mgławic.

„Jeszcze jedno zagadnienie kosmogoniczne stało się w ostatnich czasach bardziej aktualne, niż było dotąd. Mianowicie wierzono ogólnie, że życie może powstać z materii nieorganicznej na drodze samorodztwa. Ale tak samo, jak marzenie o samorzutnym powstawaniu energii — perpetuum mobile — ustąpić musiało przed ujemnymi wynikami doświadczeń w tym kierunku, tak też prawdopodobnie ujemne doświadczenia nad samorodztwem doprowadzą do tego, że je uznamy za zupełnie niemożliwe. Ażeby zrozumieć możliwość istnienia życia na planetach, trzeba zatem uciec się do hipotezy panspermii. Teorii tej nadałem wyraz zgodny z dzisiejszym stanem wiedzy przez to, że złączyłem ją z ciśnieniem światła. W tym przedstawieniu zagadnień kosmogonicznych przeważa więc pogląd, że wszechświat w swej istocie był zawsze takim, jakim jest dzisiaj. Materia, energia i życie zmieniały tylko kształty swe oraz swe rozmieszczenie w przestrzeni”.

W ślad za „Powstawaniem światów” ogłosił Arrhenius w r. 1908 drugie popularne dziełko pt. „Die Vorstellung vom Weltgebäude im Wandel der Zeiten”, przetłumaczone niebawem na szereg języków europejskich, między innymi również i na język polski pt. „Obraz wszechświata w dziejach ludzkości”. W książce tej przedstawił on w sposób bardzo

interesujący i pociągający historię rozwoju poglądów na budowę wszechświata, poczynając od pierwszych dziecinnych i nie powiązanych ze sobą wyobrażeń ludów pierwotnych, aż do wspaniałego dzieła myśli ludzkiej czasów najnowszych.

Jednakże nie sama tylko fizyka kosmiczna pociągała Arrheniusa. W roku 1901 pracował w jego Instytucie młody duński serolog Dr. Thorvald Madsen, a to w celu bliższego zapoznania się z metodyką pomiarów fizyko-chemicznych i wykonał przy tym pracę samodzielną nad zależnością hydrolizy soli od temperatury. Otóż Madsen zwrócił się do Arrheniusa o pomoc w badaniach doświadczalnych nad tzw. antytoksynami, związkami odkrytymi w r. 1890 przez Pawła Ehrlicha, kierownika Instytutu serologicznego w Frankfurcie nad Menem. Jak wiadomo, Ehrlich doszedł do wniosku, że działanie antytoksyn na toksyny jest charakteru nie fizjologicznego, lecz czysto chemicznego. Mianowicie przyjmuje on, że pomiędzy toksynami i antytoksynami, jak również pomiędzy agglutynami i bakteriami, mają się wytwarzać wiązania chemiczne o charakterze całkiem specyficznym. Powstałe wskutek tego luźne związki chemiczne miały następnie ulegać dalszym przekształceniom, w wyniku których cały proces stawał się nieodwracalnym. Stwarzając swą teorię łańcuchów bocznych, czyli tzw. grup haptoforowych. Ehrlich posilkwował się narzędziami myślowymi chemii organicznej, która dla każdej własności chemicznej doszukiwała się istnienia szczególnych układów atomowych, a w ustanowieniu tzw. konstytucji chemicznej widziała ostateczny cel swych zadań.

Arrhenius przystąpił do badania antytoksyn z aparatem myślowym chemii fizycznej, w szczególności dynamiki chemicznej i w ciągu lat kilku ogłosił wraz z Madsenem szereg prac eksperymentalnych w tym kierunku, z których wymienimy tylko następujące: „O zastosowaniu chemii fizycznej do badań nad toksynami i antytoksynami” (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* 44, 7, 1903), („O chemii fizycznej agglutyn” (*ibid.* 46, 415, 1903) „Toksyny dyfterytu” (*Ofvers, dansk. Vid.* 1904, 269), „Badania nad hemolizynami” (*Nobelinst.* 1 str. 35, 1908), „Badania nad agglutynacją i koagulacją” (*Journ. Americ. Chem. Soc.* 36, 1382, 1906) itd.

Ponadto wydał on w r. 1907 dziełko pt. „*Immunochemie. Amwendungen der physikalischen Chemie auf die Lehre von den physiologischen Antikörpern*”, w którym podał treść swych wykładów, i wygłoszonych latem r. 1904 na uniwersytecie Kalifornijskim, a w r. 1915 ogłosił drukiem drugie analogiczne dziełko pt. „*Quantitativ Laws in Biological Chemistry*”, reprodukujące jego wykłady, które miał w r. 1914 w London Royal Society. Otóż, zarówno w poprzednio wymienionych badaniach eksperymentalnych, jak i w tych wykładach charakteru bardziej ogólnego, rozpatruje Arrhenius procesy działania antytoksyn na toksyny oraz procesy agglutynacji, jako odwracalne procesy chemiczne, prowadzące do stanów równowagi chemicznej. Uzasadnia słuszność tego zapatrywania licznymi danymi pomiarowymi, a ponadto omawia szybkość przebiegu w czasie wymienionych oraz innych procesów biochemicznych i wykazuje podobieństwo otrzymanych równań szybkości z równaniami szybkości dla zwykłych procesów chemicznych.

Ze wszystkich pomysłów naukowych Arrheniusa, te ostatnie jego usiłowania fizyko-chemicznego sformułowania istoty wielu procesów biochemicznych oraz próby matematycznego ich ujęcia — spotkały się z najsilniejszą i najwytrwalszą opozycją ze strony większości biologów europejskich. Jedni tylko biologowie angielscy i amerykańscy zainteresowali się niemi nieco żywiej, jak tego dowodzą liczne ich badania eksperymentalne, prowadzone w kierunku zapoczątkowanym przez Arrheniusa.

*

*

*

Wzrastająca sława naukowa Arrheniusa, w szczególności wielkie uznanie, jakim się cieszyły jego prace i pomysły w dziedzinie chemii fizycznej, skłoniły istotnego kierownika pruskiego ministerstwa oświaty, radcę tajnego Fryderyka Althoffa do zaproponowania mu w początku r. 1905 stanowiska dożywotniego płatnego członka Pruskiej Akademii Nauk, stanowiska analogicznego do tego, jakie zajmował Van't Hoff od r. 1896. Pertraktacje prowadzone w tej sprawie z Berlinem przyczyniły się w znacznej mierze do tego, że w tymże roku Szwedzka Akademia Nauk przyznała Arrheniusowi i nagrodę Nobla z działu chemii, a zarazem powołała go na dyrektora świeżo utworzonego instytutu fizyko-chemicznego fundacji Nobla.

Wymieniony Instytut mieścił się początkowo w szczupłym lokalu wynajętym, lecz już w r. 1909 uzyskał własny gmach, zbudowany kosztem 190 000 koron, na terenie należącym do Akademii Nauk, położonym nieco poza miastem, jednakże w bezpośrednim są-

siedztwie z szeregiem innych instytutów doświadczalnych, należących do Wyższej Szkoły Technicznej, Akademii Leśnej oraz weterynaryjnej. Gmach tego Instytutu Noblowskiego przedstawia się bardzo skromnie, bowiem jest to budynek jednopiętrowy długości zaledwie 20 metr. szerokości 13 metr. Jego parter zajmuje pracownia kierownika oraz biblioteka, zaś pierwsze piętro mieści trzy salki obliczone na 10 pracowników oraz pracownię asystenta. Budżet Instytutu wynosił w r. 1909 zaledwie 20 500 kor., z czego 10 700 przypadało na płace personelu, zaś 9 800 kor. na potrzeby prac doświadczalnych. Z Instytutem komunikowało się bezpośrednio mieszkanie jego dyrektora, stanowiące oddzielny dworek.

W ten sposób zawdzięczając konkurencji zagranicy, zdobył Arrhenius w swej ojczyźnie stanowisko zarówno wybitne, jak i dogodne pod względem naukowym, albowiem pozwalało mu ono skupiać całą swoją energię wyłącznie tylko na zagadnieniach, które go osobiście interesowały.

Po objęciu kierownictwa Instytutu fizyko-chemicznego fundacji Nobel'a, prowadził Arrhenius swe badania naukowe w dalszym ciągu w trzech kierunkach, mianowicie zarówno w dziedzinie chemii fizycznej, jak również i w dziedzinie fizyki kosmicznej oraz chemii biologicznej. Jednakże intensywność własnych jego prac badawczych maleje w sposób widoczny z każdym rokiem, co się tłumaczy pogarszającym się stanem jego zdrowia. Z tych własnych jego prac, ogłoszonych drukiem w ciągu ostatnich lat 20, zasługują na większą uwagę jego rozważania nad „regułą Schütza w szybkości reakcji (Nobelinst. 1, 17, 1908);

dalej rozprawa „O naczelnym prawie zjawisk adsorpcji” (ibid. 2. 44. 1911), w której wykazuje, że toż samo równanie różniczkowe stosuje się do zjawisk adsorpcji co i do zjawisk ściśliwości; rozważania nad „stosunkami energii w procesach parowania oraz dysocjacji elektrolitycznej” (ibid. 1911. 2, str. 38), wreszcie rozprawa „O fizyce źrół solnych” (ibid. 1912, 2, str. 25), w której tłumaczy powstawanie tzw. korków solnych. Bardziej wydatną i obfitą, zwłaszcza w kierunku ściśle fizyko-chemicznym, była działalność kierowanego przezeń Instytutu. Wyniki dokonywanych w tym Instytucie badań doświadczalnych były ogłaszane drukiem w specjalnym organie zatytułowanym „Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut”, którego ukazało się 6 tomów, obejmujących przeszło 140 rozpraw.

Poza pracami ściśle badawczymi rozwijał Arrhenius szeroką działalność propagandowo-naukową, zarówno cyklami wykładów, które miał w Ameryce, we Francji i Anglii, jak również szeregiem dzieł popularyzatorskich. W Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej bawił on dwukrotnie, raz w r. 1904 w Kalifornii, gdzie na uniwersytecie Berkeleyy wygłosił wspomniane uprzednio wykłady o teoriach chemicznych oraz o immunochemii. Po raz drugi odbył on podróż do Ameryki w r. 1911 w celu wypowiedzenia w Yale University cyklu wykładów o teoriach roztworów (Theories of Solutions, New Haven 1912)”. Również dwukrotnie bawił Arrhenius we Francji, raz w r. 1911, w którym wygłosił na uniwersytecie paryskim pięć wykładów, dotyczących specjalnych zagadnień chemii fizycznej (Conférences, Paris 1912), a powtórnie

w r. 1922, wygłaszając także pięć wykładów na tematy, dotyczące chemii fizycznej oraz chemii kosmicznej (Conférences. Paris 1923). Ponadto w r. 1914 wygłosił on w Londynie wspomniany poprzednio cykl wykładów o prawach ilościowych w chemii biologicznej. Ponadto przemawiał on bardzo często w Niemczech, na różnych zjazdach naukowych. Te jego wykłady i odczyty, wypowiedziane po niemiecku, po angielsku, względnie po francusku, aczkolwiek nie całkiem poprawne pod względem formy językowej, cieszyły się zawsze wielkim uznaniem i budziły entuzjazm pośród słuchaczy.

Z dzieł o charakterze popularno-naukowym, ogłosił Arrhenius prócz uprzednio wspomnianych, jeszcze trzy następujące: „O biegu życia planet, 1915” „O chemii i życiu współczesnym, 1919” oraz „O ziemi i wszechświecie, 1922”, które podobne jak poprzednie, cieszyły się wielką poczytnością.

* *
*

Mówiąc o działalności naukowej Arrheniusa, nie sposób pominąć milezeniem jego cech i zalet osobistych. Był on człowiekiem wysoce towarzyskim, pogodnym, przyjemnym i wesołym, niemal że rubasznym, umiejącym ożywić i rozweselić każde towarzystwo. Czuł się równie swojsko w Niemczech, Anglii, Ameryce, Francji, Holandii, Danii i Rosji, jak i we własnej ojczyźnie. To też wszędzie, gdzie się zjawił, bywał chętnie i mile widziany, wszędzie łagodził niechęć i uprzedzenia narodowościowe, przyczyniając się do nawiązywania stosunków przyjacielskich pomiędzy

uczonymi różnych krajów. Swego czasu on to zapoznał Ostwalda z Van't Hoffem oraz z Nernstem, jak również on pośredniczył niejednokrotnie pomiędzy chemikami niemieckimi i angielskimi.

Umysł Arrheniusa był z natury swej niezmiernie żywy i ruchliwy, a zarazem uniwersalny — encyklopedyczny, przypominający w pewnej mierze umysły filozofów i myślicieli XVI-go i XVII wieku. W obecnych czasach daleko posuniętej specjalizacji, w czasach gdy nawet badacze przodujący ograniczają zakres swej działalności twórczej do wąskich dziedzin naukowych, ten uniwersalizm Arrheniusa, ten jego dar syntetyzowania — budził podziw i uznanie w szerokich kołach naukowych, aczkolwiek ciśni specjaliści zarzucali mu niejednokrotnie dyletantyzm.

Tę żywość i sprawność umysłową, ten niezwykle dar syntezy zachował on do ostatnich chwil swego żywota, aczkolwiek od dawna trapiły go ciężkie cierpienia fizyczne. Jeszcze na kilka tygodni przed śmiercią napisał do jubileuszowego tomu „Zeitschrift für physikalische Chemie”, poświęconego Ernestowi Cohenowi, ciekawą rozprawkę „O bakteriach termofilowych i ciśnieniu promieni słonecznych”. Jak wiadomo bakterie te, odkryte w r. 1888 przez Globiga, rozwijają się jedynie tylko w granicach temperatur od 40° do 80° C, ginąc w zwykłej temperaturze już po upływie kilku tygodni. Tym niemniej bakterie te występują wszędzie na powierzchni naszej kuli ziemskiej, powodując między innymi zjawiska samozapalania się siana wilgotnego tak częste w Szwajcarii oraz w Kanadzie. Otóż Arrhenius dochodzi do wniosku, że wymienione bakterie termofilowe są pochodzenia

kosmicznego, że mianowicie dostają się one do nas z planety Venus, na której powierzchni panuje średnia temperatura około $+50^{\circ}$. A dostają się pod wpływem ciśnienia wywieranego przez promienie słoneczne, odbywając drogę z planety Venus do ziemi w przeciągu dni kilku.

Kończąc to nasze wspomnienie, składamy hołd pamięci Arrheniusa, jako jednego z twórców nowoczesnej chemii fizycznej.

WYKAZ DZIEŁ PROF. ARRHENIUSA

1. Sur la conductibilité galvanique des électrolytes. Stockholm. 1884, 2 vol. 8-ka str. 63 i 89. — Untersuchungen über die galvanische Leitfähigkeit der Elektrolyte, übers. v. A. Hamburger. Leipzig, 1907, (Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr 1601).

2. Lärobok i teoretik elektrokemi. Stockholm 1900. Lehrbuch der Elektrochemie, übers. v. H. Euler. Leipzig 1901. Text-book of electro-Chemistry. transl. bg. J. Mc. Crae. New York 1902.

3. Lehrbuch der Kosmischen Physik. 2 Bde. 1906, tłumaczenie rosyjskie A. R. Orbinsky'ego. Odessa. 1909.

4. Theories of Chemistry. New York 1907. Theorien der Chemie, übers. v. M. Finkelstein, Leipzig 1906, wyd. 2-gie Leipzig 1909. Tłum. rosyjskie D. Gardnera z r. 1907.

5. Immunochemistry. The Application of the principles of Physical Chemistry to the Study of the Biological Antibodies. New York 1908. Immunochemie. Anwedungen der physikalischen Chemie auf die Lehre von den physiologischen Antikörpern. übers. v. M. Finkelstein, Leipzig 1907.

6. Văldarnas utveckling, Stockholm 1906. wydanie 7, Stockholm 1917. Des Werden der Welten, überss. v. L. Bamberger, Leipzig 1907; wyd. 2-gie, Leipzig 1913. L'évolution des mondes, trad. p. T. Seyring, Paris 1909. Worlds in the making; Evolution on the Universe, transl. H. Barns, London 1909.

Il divenire dei mondt. trado A. Levi. Milano 1909. Jak powstają światy, tłum. L. Bruner, Warszawa 1910, tłum. fińskie z r. 1907; tłum. rosyjskie z r. 1909.

7. Människan inför världsgatan. Stockholm 1909. Die Vorstellungen vom Weltgebäude im Wandel der Zeiten, übers. v. L. Bamberger, Leipzig. 1908, Obraz Wszechświata w dziejach ludzkości, tłum. L. Bruner, Warszawa 1912.

8. Das Schicksal der Planeten. Leipzig, 1911.

9. Theories of Solutions. New Haven 1912; wyd. 2-gie. New Haven 1914.

10. Conférences sur quelques themes choisis de la chimie pure et appliquee. Paris 1912.

11. Quantitative Laws in Biological Chemistry New York 1915. Koliczestwiennyje zakony w biologiczeskoj chimji. Moskwa, 1925.

12. Stjärnarnas öden. Stockholm 1915 — 5 wydań. Der Lebenslauf der Planeten, übers v. B. Finkelstein, Leipzig 1915; wyd. 2-gie. Leipzig, 1921. The Destinies of the Stars. New York. 1818. Le destin des etoiles. Paris 1921.

13. Kemien och det moderna livet. Stockholm, 1919. Die Chemie und das moderne Leben, übers v. B. Finkelstein, Leipzig 1922.

14. Conférences sur quelques problèmes actuels de la chimie physique et cosmique Paris, 1923.

15. Erde und Weltall, übers. v. Finkelstein, Leipzig. 1626.