

Jan Zawidzki.

Henry Le Chatelier

Wspomnienie jubileuszowe (1871—1921)¹⁾.

Henry Le Chatelier. Notice jubilaire (1871—1921).

Sfery naukowe i techniczne francuskie obchodziły w dniu 22-im stycznia b. r., w sposób uroczysty, jubileusz pięćdziesięcioletniej działalności naukowej Henryka Le Chateliera, profesora Sorbonny oraz członka Akademji Nauk. W uroczystości tej wzięli udział również wybitni przedstawiciele świata naukowego i technicznego Anglii, Ameryki, Danji i Szwecji. Jubilatowi wręczono medal pamiątkowy, a zarazem utworzono przy Paryzkiej Akademji 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, tem 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 przeoczenie i niedopatrzenie, podjąłem niełatwe zadanie przedstawienia w krótkim odczycie wielostronnej działalności naukowej jubilata, będącego jednym z najznakomitszych współczesnych fizyko-chemików, a zarazem niewąt-

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

pliwie 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 francuzkiej sieci kolejowej. Będąc na stanowisku inspektora jeneralnego hut i kopalń, pierwszy zastosował w hutach francuzkich system regeneracji cieplnej swego przyjaciela osobistego sir Williama Siemensa. 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 kolegijum, zabierał go ojciec bardzo często na zebrania dyskusyjne ścisłego grona swych przyjaciół, które się odbywały 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 niemniej i rzeczy wesółych. 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, Dumas'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 studjował Le Chatelier jeszcze przez trzy lata w Ecole des Mines, uczęszczając jednocześnie na wykłady Deville'a i Marey'a w Sorbon-

nie. Po ukończeniu tych studjów został wysłany przez rząd w charakterze inżyniera górniczego do Algieru, gdzie przebywał przez rok, następnie zaś pracował przez dwa lata w Corps des Mines w Besaçon, poczem został zamianowany w roku 1877 profesorem chemji ogólnej w Ecole des Mines, a w r. 1882 ponadto egzaminatorem chemji 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 studjów 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 nastęrczył wybuch gazów, który spowodował straszną katastrofę w kopalniach węgla w Saint-Etienne. Pod wrażeniem grozy tego nieszczęścia, rząd francuzki 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, przyczem 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 1888 w Comptes rendus Paryzkiej Akademji Nauk, komunikatów bardzo doniosłych zarówno pod względem teoretycznym, jak i praktycznym. Wyczerpujące sprawozdanie z praktycznych wyników tych badań w zastosowaniu do kopalnictwa węgla ogłosiłi

autorowie w szeregu obszernych rozpraw, publikowanych w latach 1881 — 1889 w *Annales des Mines*, dotyczących następujących kwestji: „*Procedés propres à déceler 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*“. Pomienione 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, stręścił następnie Le Chatelier w dziełku ogłoszonym w r. 1892 p. t. „*Le grisou*“, które doczekało się kilku tłumaczeń.

Bardziej doniosłymi od tych wyników natury czysto praktycznej, były wyniki teoretyczne pomienionych badań, wyłożone wyczerpująco w pracy ogłoszonej w r. 1883 w *Annales des Mines* i wydanej oddzielnie pod tyt.: „*Recherches expérimentales et théorétiques sur la combustion des mélanges gazeux explosifs*“. W pracy tej autorowie zbadali poraz pierwszy systematycznie zjawiska, towarzyszące procesowi spalania mieszanin gazowych, oznaczyli ich granice zapalności, temperatury ich zapłonienia, 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. Temi 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 Chemji teoretycznej (*Theoretische Chemie*, 7-te 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 kwestji“. K. Jel-

linek (w Lehrbuch der physikalischen Chemie, Stuttgart 1914, tm 1, str. 185) nazywa te badania wspaniałemi i stawia je na równi z klasycznymi badaniami Regnaulta nad ciepłem właściwym gazów.

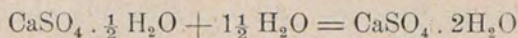
Tem niemniej owe klasyczne prace Mallarda i Le Chateliera były przez długi szereg lat zapoznawane i pomijane milczeniem przez fizyków i fizyko-chemików. Dopiero F. Haber zwrócił na nie baczniejszą uwagę w swych wykładach: „Thermodynamik technischer Gasreaktionen, München 1905“, a następnie W. Nernst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

Badania Le Chateliera nad wybuchowemi mieszaninami gazowemi, aczkolwiek podjęte w celach czysto utylitarnych-praktycznych, postawiły go w rzędzie genialnych eksperymentatorów i teoretyków pierwszorzędnych. Badaniami temi wkroczył on poraz pierwszy w dziedzinę t. zw. „mechaniki chemicznej“, czyli ogólniej mówiąc, w dziedzinę chemji fizycznej, której uprawą zajmował się następnie bez przerwy, czerpiąc tematy do swych badań teoretycznych przeważnie z zakresu zagadnień technicznych.

Druga serja prac doświadczalnych Le Chateliera dotyczy budowy chemicznej cementu portlandzkiego. Le Chatelier zainteresował się temi 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 r. 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 p. t. „Recherches experimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques“, wydanej ponownie w roku 1904 i uzupełnionej przedrukiem późniejszych badań nad tą samą kwestją.

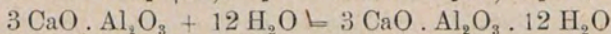
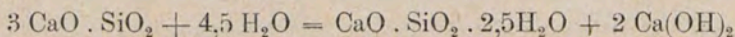
Główne wyniki tych klasycznych badań Le Chateliera nad zaprawami hydraulicznymi dają się streścić w sposób następujący: Gips palony sztukatorski przedstawia półwodny siarczan wa-

pnia $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, który w zetknięciu z wodą pobiera półtory jej drobiny i zamienia się na siarczan dwuwodny:



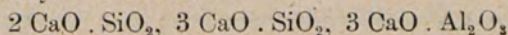
tworzący zbitą masę jednolitą. Mechanizm tego procesu krzepnięcia polega na tem, że siarczan półwodny jest w wodzie znacznie łatwiej rozpuszczalny niż siarczan dwuwodny; stykając się przeto z wodą, przechodzi on częściowo do roztworu i wytwarza roztwory przesycone względem siarczanu dwuwodnego, z których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

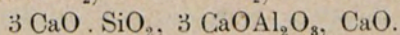


krystaliczne sole wodne, trudniej rozpuszczalne, niżli odpowiednie sole bezwodne. Pod działaniem przeto wody na cement, krzemian trójwapniowy oraz glinian trójwapniowy przechodzą początkowo do roztworu, tworząc roztwory przesycone względem wodnego krzemianu wapniowego oraz wodnego glinianu trójwapniowego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

Ta teoria krzepnięcia cementów hydraulicznych została bardzo gwałtownie zaatakowana przez chemików niemieckich, kwestjonujących możliwość występowania w cemencie krzemianu trójwapniowego, jedyne go 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 latach 30-tu słuszność poglądów Le Chateliera na budowę chemiczną cementów, a tem samem 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 istota chemiczna cementu portlandzkiego, zarówno jak i mechanizmu krzepnięcia wszelkich zapraw hydraulicznych. Le Chatelier nie zadowolnił się temi wynikami teoretycznymi swych badań, lecz zebrane podczas nich zasoby doświadczenia praktycznego, dostosował do potrzeb przemysłu w dziełku p. t.: „*Procédés d'essai des matériaux hydrauliques*“, wydanem 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 z r. 1883, jest wspólna jego praca z Mallardem nad przemianą polimorficzną jodku srebrowego. W pracy tej autorowie 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 kg na 1 cm² dokonywa się ona w zwykłej temperaturze pokojowej. Praca ta stanowi w literaturze naukowej pierwsze wyczerpujące studjum nad przemianami polimorficznymi, których szczegółowem zbadaniem zajął się następnie prof. Tammann z Dorpatu, zestawiając wyniki swych prac w cennej monografji p. t.: „*Krystallisieren und Schmelzen*“, Lipsk 1903“.

Niemniej doniosłe były również badania Le Chateliera z r. 1884 i 1885 nad rozkładem 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 prężność dysocjacji termicznej całego szeregu związków chemicznych, ważnych pod względem technicznym, jako to: węglanu wapnia, ołowianu wapnia, minji oraz dwutlenku baru. Są to pierwsze

dokładniejsze 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 trój-fazowych, które doprowadziły go, przed Van't Hoffem, do ustanowienia ogólnej zależności, zachodzącej pomiędzy rozpuszczalnością s 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-Roozeboom.

Ponadto Le Chatelier pierwszy zbadał systematycznie krzywe topliwości dla szeregu podwójnych mieszanin soli mineralnych trudnotopliwych, przyczem 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 nastę-

puie zestawione w obszernej rozprawie p. t. „Recherches sur la dissolution. Paryż 1897“, krzyżowały się częściowo z analogicznymi badaniami Van't Hoffa oraz Bakhuis-Roozeboom. 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 studjów 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 wybuchowemi mieszaninami gazowemi, 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 kwestji z najogólniejszego punktu widzenia teoretycznego, mianowicie z punktu widzenia termodynamicznego, zapoczątkował we Francji J. Moutier, egzaminator w Ecole Polytechnique, w swych wykładach z 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 stasowaniem termodynamiki do rozwiązywania zagadnień z dziedziny statyki chemicznej i poczynając od r. 1884 ogłosił w tym przedmiocie, w Comptes rendus de l'Academie, szereg cennych przyczynków, ujętych następnie w pewien całokształt w wyczerpującej rozprawie, zatytułowanej „Recherches experimentales et theoriques sur les equilibres chimiques“, drukowanej w roku 1888 w Annales des Mines oraz w wydaniu książkowym.

W tych badaniach teoretycznych zeszedł 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 poraz pierwszy t. zw. „zasada przeciwdziałania“, zwana zównież „zasadą

Le Chateliera“, lub „zasadą Le Chateliera-Brauna“. Zasadą ta orzeka, że „jeśli wyrzucić z zewnątrz jakikolwiek 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 n. p. 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, tm 1, str. 15) zasada ta uitorowała 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 równo-

cznie 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. Nadto 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 i t. p.

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

Pomienione pomysły energetyczne stanowią kulminacyjny punkt działalności teoretyczno-spekulacyjnej Le Chateliera. W późniejszych bowiem pracach wraca on znów do zagadnień doświadczalnych i teoretycznych, dotyczących bezpośrednio różnych konkretnych procesów technicznych.

Ze studjami Le Chateliera nad procesami równowag chemicznych, wiąże się najściślej jego badania nad 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 pyrometru platyno-irydowego, skombinowanego z galvanometrem Depretz-d'Arsonvalla, który to przyrząd czynił zadość wszelkim wymogom, 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 pyrotechnicznemu, w szczególności przemysłowi ceramicznemu i metalurgicznemu nieocenione narzędzie pomiarowe, umożliwiające przeprowadzanie ścisłej kontroli prawidłowego biegu odpowiednich procesów ogniowych.

W dziele napisanem wspólnie ze swym asystentem Bou-douarde'm p. t. „*Mesure des temperatures eleveés, Paryż 1900*“, podał Le Chatelier krytyczny opis ważniejszych metod, stosowanych w praktyce laboratoryjnej i technicznej do pomiarów temperatur wysokich, zarówno jak i wskazówki praktyczne, dotyczące wykonywania tych pomiarów.

Z pomocą tego pyrometru platyno-irydowego wykonał sam Le Chatelier cały szereg badań doświadczalnych nad procesami równowag chemicznych w temperaturach wysokich, o których uprzednio wspominaliśmy. Pozatem wykonał on szereg badań nad zachowaniem się niektórych składników produktów ceramicznych w temperaturach wysokich. W szczególności stwierdził poraz pierwszy, że kwarc ulega w temp. 575.⁰ przemianie polimorficznej, połączonej ze znacznym zwiększeniem jego objętości, które to zjawisko jest przyczyną pewnych trudności technicznych, następujących się w fabrykacji niektórych produktów ceramicznych.

Nieporównanie donioślejszemi 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 Sorbyem, Roberts-Austenem, Osmondem, Czernowem, Kurnakowem i Tammannem do twórców i budowniczych nowoczesnej metalografji.

W latach dziewiędziesiątych, 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 szkielek, inni natomiast do określonych związków chemicznych, nie przytaczając na poparcie tych poglądów żadnych danych realnych. W pierwszych swych pracach nad przewodnictwem elektrycznym metali i ich stopów oraz nad wpływem temperatury na tę ich własność fizyczną (1886), potwierdził Le Chatelier słuszność obserwacji Osmonda nad występowaniem alotropowych odmian żelaza oraz innych metali. Stwierdził on również słuszność 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 wykryszalizowują oddzielnie; 2-o na stopy, których składniki tworzą ze sobą związki chemiczne, oraz 3- na stopy, których składniki wykryszalizowują pod postacią kształtów mieszanych, czyli roztworów stałych. Ta „teoria roztworowa“ stopów, przyjęta dziś powszechnie i rozwinięta przez Osmonda, Bakhuis-Roozebooma, Kurnakowa, Tammana i innych utworowała drogę do systematycznego i racjonalnego poznania istoty tych produktów technicznych, a zarazem przyczyniła się do znakomitego udoskonalenia ich fabrykacji.

Żapoznawszy się i zaprzyjaźniwszy ze znakomitem metalografem francuskim Florisem Osmondem, Le Chatelier nauczył go obchodzenia się ze swym pyrometrem, 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 odbitem, a nadto konstrukcja pyrometru samoregstrującego 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 pomieniony uczoney przyjął wybitny udział w stworzeniu i ugruntowaniu t. zw. „mechaniki chemicznej“, jak niemniej 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. Tem niemniej większość podręczników chemii fizycznej, zwłaszcza niemieckich, przemilcza o tych zasługach Le Chateliera, podnosząc i akcentując conajwyżej 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 zbie-

gały z analogicznymi pracami twórców nowoczesnej chemii fizycznej, zwłaszcza z badaniami Van't-Hoffa, Ostwalda i Bakhuis-Roozebooma.

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

Z drugiej strony nieco młodsza generacja fizyko-chemików 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. Ponadto 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.

Pomienione prace twórczo-badawcze Le Chateliera nie wyczerpują całej jego działalności naukowej. Poza temi badaniami doświadczalnymi i teoretycznymi rozwija on niemniej 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, zamie-

niając ją na równorzędną katedrę chemji technicznej, którą zajmował do ostatnich czasów.

Z wykładów chemji technicznej, mianych przez Le Chateliera w École des Mines, ukazała się pewna część w wydaniu litografowanym p. t. „Cours de Chimie Industrielle. Leçons sur la Combustion. Paryż 1896, 4-ka, str. 395“. Obejmują one teorię i technologję procesów spalania, fabrykację gazu świetlnego, technologję 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.

Utarty typ nowoczesnych podręczników technologii chemicznej stworzył Rudolf Wagner w swem klasycznem dziele p. t. „Die chemische Technologie fasslich dargestellt nach dem neuestens Standpunkte des Gewerbewesens und der Wissenschaft“¹⁾, wydanem poraz pierwszy w r. 1850, w którym to dziele starał się on oprzeć wykład technologii na wynikach badań chemicznych. Za tym przykładem Wagnera poszli następnie inni autorowie 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 pionierskiem i godnem naśladownictwa.

Znacznie później spróbował Hans Jüptner dać w swem dziele p. t.: „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 pomienionym 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.

¹⁾ Literatura polska posiada bardzo dobry przekład tego dzieła, dokonany z 10-go jego wydania przez nieodżałowanej pamięci Juliana Grabowskiego p. t. „Podręcznik technologii chemicznej, Warszawa 1879“.

W r. 1912 opracował Le Chatelier literacko pewien dział swoich wykładów z technologii i ogłosił drukiem pierwszą ich część pod tyt.: „Introduction à l'étude de la Metallurgie. Le chauffage Industriel. Paryż 1912⁴”. 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 chemji mineralnej w College de France, zaś w roku 1907 na katedrę chemji mineralnej w Sorbonnie (Faculté des Sciences) jako następca przedwcześnie zmarłego H. Moissana. W następnym roku powołała go Paryzka 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 przedewszystkiem na prawidłowości ogólne, dające się ująć i wyrazić zapomocą ścisłych wzorów matematycznych. Uważając, że do wyuczenia się na pamięć faktów wystarczają w zupełności zwykle podręczniki szkolne, starał się on wdrażać słuchaczy przedewszystkiem 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 p. t.: „Leçons sur le charbon. La combustion, les lois chimiques, Paryż 1908⁴”, przedstawiająca treść jego wykładów początkowych kursu chemji mineralnej, mianego w Sorbonnie w r. 1907. We wstępie do tego dzieła wyraża się on w sposób następujący o dotychczasowym charakterze nauczania chemji w szkołach akademickich: „W chemji... 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 wprawdzie niezbędną podstawę nauki, ale bynajmniej nie samą naukę.

„Ten sposób przedstawiania treści chemji, zapoczątkowany

w pierwszej ćwierci 19-go stulecia przez Thenarda i Gay-Lussaca, w ich wykładach, mianych w Sorbonnie, w College de France oraz w Ecole Polytechnique, a następnie utrwalony w druku przez Reghault'a w jego znakomitym podręczniku, stał się wzorem dla większości późniejszych podręczników. Pomimo, że chemja dawno już wyszła z powijaków niemowlęstwa, stając się za przykładem fizyki nauką ścisłą i ogólną o materji i energji oraz o prawach, regulujących wzajemne ich stosunki, — to jednak zasadniczy charakter współczesnych podręczników chemji mineralnej nie wyszedł daleko poza owe ramy systematycznego opisu faktów i doświadczeń.

„Dziś nauczanie akademickie chemji ma za zadanie nietylko 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 materji i energji, znajomość tego rodzaju by umożliwiła im w następstwie jaknajlepsze wykorzystanie surowych zasobów energji 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 chemji ogólnej wiadomości o zasadniczych podstawach technologii procesów mineralnych.

Inne dzieło Le Chateliera p. t. „La Silice et les Silicates, Paryż 1914“, zawdzięczające swe powstanie również jego wykładom z chemji mineralnej, mianym w Sorbonnie, przedstawia bardzo cenną monografię naukową, czytającą się z wielkiem zainteresowaniem i pożytkiem. Rzecz ta również nadaje się do przyswojenia jej naszej literaturze naukowo-technicznej.

Nie można pominąć milezieniem również licznych wystąpień publicznych Le Chateliera w sprawach nauczania oraz nauki. Zwłaszcza godnemi 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 tem, że badają one

zjawiska niewyodrębnione, 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“. Sam on znajdował stale prawdziwą rozkosz i zadowolenie w studjowaniu 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, zadawalniania się dorzucaniem nowych cegiełek do wspaniałego gmachu wiedzy współczesnej, utwierdzanie praw dawno odkrytych zapomocą 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 monografji, 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 monografji Le Chateliera, ogłoszonych w postaci książkowej:

1. Mallard E. et Le Chatelier H., *Recherches experimentales et théoretiques sur la combustion des mélanges gazeux explosifs*, Paris 1883, 8-ka, str. 299.
2. *Recherches sur la constitution des ciments hydrauliques*, Paris 1887, 8-ka, str. 87.
3. *Recherches expérimentales et théoretiques sur les équilibres chimiques*, Paris 1888, 8-ka, str. 230.
4. *Procédés d'essai des matériaux hydrauliques*, Paris 1893, 8-ka str. 167.
5. *Le grisou*, Paris 1892, 12-ka, str. 187.

6. Cours de Chimie Industrielle. Leçons sur la Combustion, Paris 1896, 4-ka, str. 395.
7. Recherches sur la dissolution, Paris 1897, 8-ka str. 89.
8. Gibbs Willard, Equilibre des systèmes chimiques, trad. par H. Le Chatelier, Paris 1899, 8-ka, str. 211
9. et Boudouard, Mesure des températures élevées, Paris 1900, 8-ka, str. 220; — Burgess G. et Le Chatelier, Messung hoher Temperaturen, Berlin 1913.
10. Recherches expérimentales sur la constitution des matiers hydrauliques, 2 Edit., Paris 1904, 8-ka, str. 196.
11. Leçons sur le Carbon. La combustion, les lois chimiques, Paris 1908, 8-ka, str. 456; — Vom Kohlenstoff. Vorlesungen. Halle, 1913, 8-ka, str. 14, 330.
12. Introduction à l'étude de la Metallurgie. Le Chauffage Industriel, Paris 1912, 8-ka, str. 528.
13. La Silice et les Silicates, Paris 1914, 8-ka, str. 578; — Kieselsäure und Silicate, über v. Finkelstein, Leipzig 1920, 8-ka, str. 458.