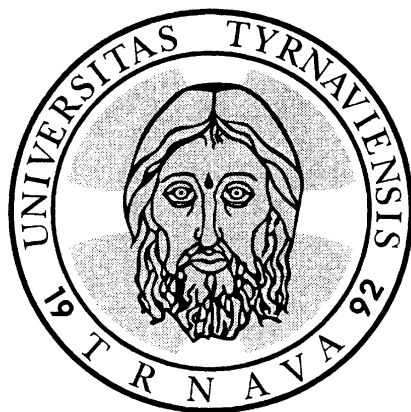


VYSOKOŠKOLSKÉ SKRIPTÁ

Pedagogická fakulta Trnavskej univerzity v Trnave



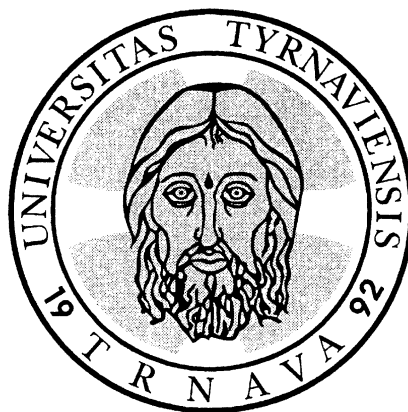
Mária Linkešová

KAPITOLY Z HISTÓRIE CHÉMIE

Trnavská univerzita v Trnave

VYSOKOŠKOLSKÉ SKRIPTÁ

Pedagogická fakulta Trnavskej univerzity v Trnave



Mária Linkešová

KAPITOLY Z HISTÓRIE CHÉMIE

2. prepracované vydanie

2010

© doc. Ing. Mária Linkešová, PhD., 2010

Recenzenti: prof. RNDr. Milan Melicherčík, PhD.

doc. Ing. Ján Reguli, CSc.

Text neprešiel jazykovou úpravou.

Za odbornú stránku týchto vysokoškolských skrípt zodpovedá autorka.

Schválené Vedeckou radou Pedagogickej fakulty Trnavskej univerzity v Trnave dňa 7. 10. 2010 ako vysokoškolské skriptá pre Pedagogickú fakultu Trnavskej univerzity v Trnave.

ISBN 978-80-8082-399-3

Čiarový kód EAN: 9788080823993

Úvod

Predkladaný text je študijnou pomôckou pre poslucháčov prednášok z predmetu história chémie určených budúcim učiteľom druhého stupňa základných škôl a stredných škôl. Nie je to príručka pre špecialistu historika, ale pre chemika, ktorý chce získať orientačné poznatky o vzniku, počiatkoch vývoja, úspechoch i neúspechoch svojej vedy. Nepôjde v nej o podrobný historický prehľad, bude to skôr stručný pohľad na jednotlivé epochy vo vývoji chemických poznatkov. Domnievame sa, že na vývoj chémie sa treba pozerat' s prihliadnutím na vývoj ľudskej civilizácie a uvedomiť si, ktoré poznatky chemickej povahy ju ovplyvnili, hoci boli často získané intuitívne alebo i náhodne, bez racionálneho poznania.

Existuje viacero kníh podávajúcich históriu chémie rôznymi spôsobmi, napríklad prostredníctvom životopisov významných chemikov a ich vkladov do vývoja chémie. My sme si tento postup nevybrali. V jednotlivých epochách budeme vyberať a triediť tie závažnejšie fakty a udalosti, ktoré posúvali vývoj chemického poznania, resp. vedy vpred. Pri tomto podaní, samozrejme, nemôžeme obísť mená jednotlivých vedcov, ako aj niektoré letopočty. Mená nám budú demonštrovať predstaviteľov istých myšlienok, letopočty sú potrebné na chronologické zaradenie jednotlivých objavov, prípadne ideí.

Našou snahou bude:

- vystihnúť dôležité epochy vývoja chemického poznania,
- zistiť, kedy a za akých okolností vzniká chémia ako veda,
- všímať si postupnosť získavania základných empirických poznatkov a ich teoretického spracovania,
- ukázať súvislosti medzi technickou úrovňou výroby v danej dobe, jej požiadavkami a teoretickými a praktickými úlohami chemického poznania a vedy,
- podať históriu chémie ako zákonitý vývoj od menej dokonalého poznania ku dokonalejšiemu,
- na príklade chémie ako prírodnej vedy ukázať, ktoré podstatné znaky tvoria prírodnú vedu.

Pri pohľade na históriu akejkoľvek vedy si treba uvedomiť, že vedu a jej vývoj neurčujú iba všeobecné požiadavky spoločnosti, jej myšlienkový a technický stav, ale veda je tvorená jednotlivými ľuďmi – vynálezcami, objaviteľmi, ktorých činnosť, erudovanosť, schopnosť teoretického myslenia, intuícia, ale aj pracovitosť boli mnohokrát hybnou silou pokroku. Títo ľudia však boli ľuďmi so všetkými svojimi vlastnosťami, osobitosťami i chybami. Neprináleží nám hodnotiť, či boli tieto ich ľudské vlastnosti dobré či zlé. Ony totiž tiež ovplyvňovali vývoj, či už ho poháňali vpred, alebo aj brzdili.

Ak hovoríme o vývoji ľudského poznania vedúceho k prírodným vedám, konkrétne k chémii ako vede, musíme vychádzať zo známych poznatkov z histórie. Ak však postupujeme smerom späť proti času, množstvo poznatkov zo starších čias stále klesá. Čas nemilosrdne zahmlieva obraz udalostí, najmä v obdobiach, keď sa písmo používalo menej,

prípadne vôbec neexistovalo. Tam sa musíme často opierať len o nálezy archeológov. Hoci chémia ako veda ešte neexistovala, je dôležité zaoberať sa i týmito obdobiami.

Veda nemôže vzniknúť z nulového poznania. Každá veda totiž začína tam, kde je nazhromaždené určité množstvo empirických vedomostí z danej oblasti poznania, i keď v zdanlivom chaose, a vytvorí sa potreba systematicky ich utriediť, teoreticky spracovať, vyvodiť závery, odvodiť zákonitosti, predpovedať chovanie objektov a nakoniec ich využiť v praxi.

A čo to vlastne veda je? Definícií vedy je mnoho. Napríklad: *Veda je zložitá, korigovateľná a integrované úsilie mnohých ľudí o skutočné poznanie reality.* (Mario Bunge, Ruben Ardila, *Philosophy of Psychology*, Springer Verlag 1987). *Korigovateľná* znamená, že žiaden názor sa neprijíma nekriticky, že je nutné kriticky ho zhodnotiť a ak sa aj prijme, v ďalšom vývoji sa môže opravovať, vylepšovať, upresňovať a v krajnom prípade aj zavrhnúť. *Integrované* znamená, že veda je len jedna a vzniká spájaním jednotlivých poznatkov mnohých ľudí. A napokon zostala *zložitá* poznania i vývoja – tú budeme v našom texte ešte často demonštrovať.

Chémia patrí do skupiny prírodných vied. Úlohou prírodných vied je hľadať a nachádzať zákonitosti pôsobiace v prírode, opisovať ich, vysvetľovať a získané poznatky potom využívať v praxi. Zákonitosti poznávania sveta a postupy, ktorými sa realizuje poznávací proces, sú spoločné pre všetky vedy. Oboznámenie sa s cestami, ktorými sa ubera ľudské poznanie, je dobrou metodickou pomôckou pre činnosť človeka v danej oblasti, pretože sa ľahšie vyhne chybám a omylom pri svojej vlastnej činnosti i pri hodnotení súčasného stavu a vývoja poznania v danej oblasti.

Pretože sa v texte budú často používať niektoré pojmy a kategórie z oblasti gnozeológie (náuky zaoberajúcej sa teóriou poznania), považovali sme za vhodné zaradiť na úvod niekoľko odsekov, v ktorých oboznámime čitateľov s obsahom jednotlivých pojmov používaných v tomto texte. Pretože budeme spomínať i mená mnohých vedcov, dodržiavame pri ich písaní nasledujúce zásady: pokiaľ sú to mená písané v origináli latinkou, ale s diakritickými znamienkami nepoužívanými v slovenčine, zachováваме originálny zápis. Mená pri prvej zmienke uvádzame v nominatíve s plným uvedením osobných mien, v ďalšom texte používame iba skratku najpoužívanejšieho osobného mena, príp. iba priezvisko.

1 Proces poznávania sveta

Okolité svet sa trvalo premieta do vedomia každého človeka prostredníctvom zmyslových orgánov. Vytvorený obraz v mozgu človeka je spracovávaný, abstrahovaný a ukladaný do pamäti. Tento proces sa nazýva *proces poznania*. Podstatou poznania je vytvorenie určitých obrazov vo vedomí človeka. Poznanie sa realizuje dvojakou cestou: cestou zmyslového poznania a cestou abstraktného myslenia.

Zmyslové poznanie sa uskutočňuje pomocou pocitov a vnemov. Pocity sú čiastočné obrazy vzniknuté pôsobením skutočnosti na určitý zmyslový orgán, vnem je už integrovaný obraz vzniknutý vo vedomí súčtom – superpozíciou pocitov. Zmyslové poznanie má empiricky opisný – fenomenologický charakter.

Abstraktné myslenie je podmienkou vyššej formy poznávania. Z mnohých pozorovaní vyberá spoločné hlbšie vzťahy a súvislosti. Myslením sa vytvárajú pojmy. Sú to ideálne obrazy zbavené hrubej závislosti od jednotlivých konkrétnych vnemov, odrážajúce všeobecné, široko platné vlastnosti a vzťahy predmetov a javov. Najdôležitejšie pojmy sa nazývajú kategórie.

Tieto úvahy platia všeobecne pri každom poznávacom procese.

Vo vedeckom bádani sa používajú vyskúšané a overené metódy. Sú to najmä pozorovanie, experiment, porovnávanie a hľadanie analógie. *Pozorovanie* je cieľavedomé získavanie vnemov týkajúcich sa informácie o danom objekte a je významnou metódou empirického poznávania. *Experiment* je postup vedeckého skúmania, pri ktorom sa za špecifických podmienok pozoruje daný jav. Je umelo inscenovaný z vôle človeka, so snahou sledovať napríklad jeden vplyv a ostatné vylúčiť. *Porovnávací postup* slúži na odhaľovanie zhody, resp. rozdielov medzi skúmaným javom a ostatnými javmi. *Hľadanie analógie* je myšlienkový postup, pri ktorom sa na základe podobnosti určitej vlastnosti viacerých objektov usudzuje na zhodu niektorých ďalších vlastností.

Myšlienkový postup, pri ktorom z jednotlivých javov vyvodzujeme všeobecný priebeh, je *induktívny postup*. *Deduktívny postup* je naopak vytváranie nových záverov ako logických dôsledkov predtým poznaných závislostí určitého typu.

Myšlienkové členenie objektov poznania na jednotlivé stránky alebo zložky sa nazýva *analýza*. Myšlienkové zjednotenie určitých stránok javov sa nazýva *syntéza*.

Jednou z výrazových foriem vedeckého myslenia je konštrukcia hypotéz, teórií, zákonov a podobne. *Hypotéza* je určitý predpoklad o príčinách pozorovaného javu. Je konštruovaná na základe zistených faktov a údajov. Je to pracovný nástroj, pomocou ktorého spätne môžeme daný jav overovať v praxi. Hypotéza nie je súčasťou objektívnej pravdy, je však dôležitým nástrojom nášho skúmania objektívnej pravdy.

Ak sa hypotéza široko uplatní a overí sa jej pravdivosť, stáva sa *vedeckou teóriou*. Vedecká teória je pracovným nástrojom vedy, opisuje určitú skupinu javov a zhodnocuje a vysvetľuje ich na základe určitých našich myšlienkových predpokladov. Vedecká teória vždy opisuje javy z určitého aspektu.

Moderné vedecké teórie sa vyznačujú tým, že majú určitú sféru pôsobnosti a v rámci tejto sféry majú aproximatívny (približujúci sa) charakter. Keďže sa k určitému bodu možno

priblížiť z rôznych aspektov, môžu súčasne existovať rôzne teórie, ktoré sa môžu pozerat' na ten istý problém z rôznych, dokonca protiľahlých strán. Preto môžu existovať i viaceré súčasne platné teórie, ktoré si v určitých bodoch protirečia. Moderné vedecké teórie sa vývojom vedy obvykle nevyvracajú, ale sa zdokonaľujú a integrujú do nového obrazu reality. Tým je daná určitá „nesmrteľnosť“ moderných teórií.

Myšlienkové pochody nakoniec smerujú k formulácii *prírodných zákonov*. Prírodné zákony sú súčasťou objektívnej pravdy pre ich všeobecnú platnosť a nezávislosť na predpokladoch. Platnosť prírodných zákonov je všeobecná a prekračuje rámec jednotlivých vied. Ich formulácie sa časom môžu upravovať, aby výstižnejšie vyjadrovali obsah, ale nedochádza k ich vyvráteniu. Každý prírodný zákon má hranice platnosti, pre ktoré bol odvodený.

2 Niektoré základné charakteristiky vedy

Veda vzniká až vtedy, keď sa nahromadí určité množstvo poznatkov z nejakej oblasti, a keď vzniká potreba tieto poznatky teoreticky spracovať pomocou abstraktného myslenia.

Dôležitou vlastnosťou vedy je jej nepretržitý *vývoj*. Veda sa vyvíja v dôsledku jej vlastných potrieb a zákonitostí. Základnou hybnou silou je boj s omylom, presadzovanie a nahradzovanie pravdivejších predstáv miesto menej pravdivých. Vedecké poznanie má charakter postupného, stále hlbšieho prenikania do podstaty skúmaných objektov. Žiadna prírodná veda však nemá za cieľ objaviť absolútnu pravdu. Tá sa vzhľadom na existenciu nekonečného počtu vlastností každého objektu nedá dosiahnuť. To ale neznamená, že príroda je nepoznatelná.

Na druhej strane sa však žiadna veda nevyvíja mimo organizovanej ľudskej spoločnosti – *civilizácie*. Potreby civilizácie sú vonkajšími impulzmi pre vývoj poznania a vo vyššom štádiu pre vývoj vedy.

Poznávací proces prebieha v čase a má svoje vnútorné zákonitosti. Nemôže preskočiť určité etapy, epochy, obdobia.

Všimnime si vývoj vied od starého Egypta a antického Grécka. V tomto období sa v Egypte rozvíjali také vedy, ktoré boli bezprostredne potrebné: astronómia, matematika, geometria. V Egypte bola pre potreby poľnohospodárstva potrebná astronómia aj geometria – astronómovia sledovali ročné obdobia a upozorňovali na príchod pravidelných záplav, po záplavách bolo potrebné znovu vymerať polia. V antickom Grécku zase filozofia zhŕňala všetko ľudské poznanie a pokúšala sa ho teoreticky obsiahnuť a spracovať.

Vývoj najmä v posledných storočiach jednoznačne ukazuje, že s pribúdaním poznania dochádza k definovaniu jednotlivých vied (prírodné vedy, spoločenské vedy). Tento proces nie je ukončený. V dvadsiatom storočí môžeme pozorovať rozštiepovanie sa jednotlivých vied na rôzne vedné disciplíny, ktoré sú relatívne samostatné. Je to zrejme trvalý proces. Na druhej strane vznikajú vedné disciplíny, ktoré majú funkciu spájania zdanlivo nesúvisiacich oblastí, ako napríklad bioanorganická chémia, fyzikálna chémia, chemická fyzika a podobne.

Ďalšou výraznou črtou vývoja vedy je jeho *periodizácia*. Vo vývoji vedy existujú určité obdobia, ktoré sú charakteristické nastoľovaním a riešením určitých problémov alebo skupiny problémov. Tieto obdobia sú zväčša výrazne časovo odlišiteľné, ale často sa i prelínajú. Použijeme ich ako témy jednotlivých kapitol, napríklad obdobie staroveku, obdobie alchýmie, obdobie flogistónovej teórie, obdobie kvantitatívnych zákonov v chémii, obdobie systematizácie chémie, obdobie kvantovej mechaniky a podobne.

V predchádzajúcom texte sme spomenuli pojem „civilizácia“. Keďže ho budeme ďalej používať, priblížime si jeho obsah.

O civilizácii hovoríme vtedy, ak istá spoločnosť (kmeňové spoločenstvo, národ) na určitom území vytvorí organizovanú spoločnosť s istou technickou vyspelosťou pri získavaní svojich materiálnych potrieb, pričom sú definované vzťahy medzi ľuďmi (vládári, remeselníci, poddaní, otroci) s definovanými formami spôsobu života (kočovný, usadlý). Hovoríme napríklad o civilizácii staroegyptskej, antickej, mayskej, stredovekej, novovekej, technickej. Civilizácia opisuje skôr materiálne stránky spoločnosti na rozdiel od *kultúry*,

ktorá predstavuje súbor duchovných a umeleckých výrazových foriem tej ktorej spoločnosti v určitom období. Vedy budú svojou duchovnou podstatou patriť do kultúry, ale svojím vplyvom na materiálny život aj do civilizácie, a to predovšetkým prírodné vedy.

Niekedy je ťažko rozlišovať hranice medzi civilizáciou a kultúrou. V mnohých prameňoch sa používa aj výraz technická kultúra, resp. technická civilizácia. Teória hudby patrí napríklad do kultúry, výroba husíeľ do civilizácie. Národopis (veda o ľudových zvykoch a umení) patrí do kultúry, pritom však opisuje aj civilizačnú úroveň výroby, napríklad textilu, čipiek, spracovania koží a podobne. Technológia výroby kyseliny sírovej je súčasť civilizácie.

Súčasná civilizácia je výsledkom rozvoja ľudstva od počiatkov jeho existencie. Súčasná doba technickej civilizácie, trvajúce asi 200 rokov, je v porovnaní s celkovými mnohotisícročnými dejinami ľudstva nesmierne krátke.

Keďže budeme v druhej časti našich textov hovoriť o vývoji chémie ako vedy, je potrebné si uvedomiť, ktoré základné súčasti tvoria každú prírodnú vedu.

V prvom rade sem patria *faktografické poznatky empirického charakteru*. Sú pozorované či namerané údaje, veličiny, vlastnosti viac-menej neodškriepiteľného charakteru. Vývinom vedy sa hromadia, môžu sa spresňovať, triediť do určitých systémov a podobne. Tieto poznatky tvoria objektívny základ vedy.

Druhú oblasť vedy tvoria *predstavy teoretického charakteru*, ako *hypotézy, teórie, zákonitosti, axiómy a podobne*. Ich hlavnou úlohou je vytvoriť z chaotického súhrnu faktov jednotný systém. Sú myšlienkovou bázou vedy.

V každej prírodnej vede sa tvorí a neustále rozvíja určitý *systém metód* (aj experimentálnych), ktorými sa získavajú a overujú nové poznatky. Metodiky danej vedy sú základom nielen experimentálnej pracovnej náplne vedcov, ale spolu s faktografickým materiálom tvoria oporu teoretických predstáv prírodnej vedy.

Štvrtou oblasťou, ktorá musí byť nutne rozpracovaná vo vede, je *nomenklatúra*, čiže *názvoslovie*. Ak má veda slúžiť ľudstvu a rozvíjať sa, musí mať vypracovaný súbor definovaných pojmov a názvov, ktorých obsah je dohodnutý a zrejмый, aby sa dal používať v komunikácii najmä medzi odborníkmi.

Nasledujúce kapitoly budú mať v určitom slova zmysle ilustratívny charakter týchto štyroch oblastí vedy. Zároveň nepriamo poskytnú určitý podklad na rozlíšenie vedeckých názorov od nevedeckých či pseudovedeckých.

3 Definícia chémie

V nasledujúcom texte sa nebudeme zaoberať dejinami civilizácie ako celku, ale len dejinami vývoja teoretických chemických poznatkov a vývojom chemickej praxe na úrovni remeselnej výroby, resp. v neskoršom období chemického priemyslu. V ďalších častiach textu sa budeme zaoberať najmä vznikom a vývojom chémie ako vedy. Preto si musíme uvedomiť, ako budeme chémiu ako vedu definovať.

Linus Carl PAULING (1901 – 1994), jeden z najvýznamnejších chemikov 20. storočia a nositeľ Nobelovej ceny za chémiu a Nobelovej ceny za mier, definoval chémiu ako *vedu o látkach, ich štruktúre, vlastnostiach a o ich reakciách, v dôsledku ktorých sa jedny látky menia na druhé*.

Na základe tejto definície možno povedať, že chémia zahŕňa všetky oblasti ľudskej činnosti, pri ktorých sa využíva chemická premena látok, teda taká premena, pri ktorej z jedných látok vznikajú nové látky s inou štruktúrou a obvykle aj s iným prvkovým zložením. V porovnaní s definíciou bol historický postup opačný: učitelia najprv poznávali premeny a až potom riešili štruktúru látok.

Keď hovoríme o histórii chémie, je zrejme vhodné zmieniť sa i o histórii vzniku slova „chémia“. V 1. storočí nášho letopočtu sa v starých spisoch v Egypte (už ovplyvnenom starovekým Gréckom) objavovalo slovo *chýmia*, a to v spojitosti s premenou látok, najmä mystickou a tajnou premenou rôznych kovov na zlato. Pôvod názvu sa nedá jednoznačne určiť. Je možné, že pochádza z názvu takéhoto spisu, Iná hypotéza uvádza spojitosť s gréckym slovom *chýmos*, čo bola istá kvapalina používaná pri vtedajších experimentoch, tretia hypotéza odvodzuje slovo chémia od starohebrejského názvu Egypta *Cham* alebo *Chemi*, čo znamenalo „Čierna zem“. A práve Egypt je krajinou, ktorá priniesla ľudstvu počiatky chémie, získavané pri hľadaní postupov balzamovania mŕtvych.

4 Pravek a starovek

Hoci z obdobia praveku a staroveku máme v porovnaní s naším vekom relatívne málo informácií, predsa len možno pozorovať určité objavy, ktoré zásadne ovplyvnili vývoj ľudskej civilizácie. Mnohé archeologické nálezy ukazujú, že ani v dávnych dobách neboli poznatky ľudí len povrchné a zlomkovité. Hoci technika bola z nášho pohľadu na veľmi nízkej úrovni, predsa sa človek v rámci svojich poznatkov vždy snažil o určitú dokonalosť. Napríklad nález človeka z doby medenej zachovaného v alpskom ľadovci, nájdeného v roku 1991 na hranici Rakúska a Talianska, ktorého ľudovo pomenovali Ötzi (podľa miesta nálezu – Ötztal), ukázal, že materiál jeho oblečenia a obuvi, luku, šípov a iných vecí z jeho výbavy bol vybraný veľmi odborne a starostlivo, s dokonalou znalosťou vtedy existujúcich materiálov, aby kvalita a funkčnosť výrobku bola čo najlepšia (obr. 1, 2).

Časť vedomostí sa v priebehu času určite stráca. Civilizácia však pokračuje ďalej na základe odovzdávania a rozširovania vedomostí.



Obr. 1 Ötziho mumifikované telo nachádzajúce sa v Juhotirolskom archeologickom múzeu v Bolzane



Obr. 2 Ötziho výbava – medená sekera, nôž s čepeľou z pazúrika a puzdrom, tulec na šípy s pazúrikovými hrotni

4.1 Oheň

Počiatky ľudskej spoločnosti v dávnom praveku (staršia doba kamenná) sú výrazne determinované objavom ohňa. Objav ohňa bol výrazným a rozhodujúcim stupňom vo vývoji pravekej spoločnosti. Odlíšiť človeka od zvierat možno na základe viacerých kritérií. Môže to byť napríklad artikulovaná reč či používanie pracovných nástrojov. Tieto kritériá však nie sú celkom jednoznačné, pretože zvieratá sa tiež dorozumievajú a mnohé primáty používajú i jednoduché nástroje. Dôležitým odlišovacím kritériom je príprava a využitie ohňa. Žiadne zviera totiž oheň nepoužíva. Objav ohňa tak oddelil ľudstvo od ostatných živočíchov.

Oheň slúžil ako univerzálny prostriedok na ochranu proti divým zvieratám, tme a zime. Bol súčasne zbraňou aj pracovným prostriedkom. Slúžil na prípravu jedál, čím sa likvidovali niektoré skupiny choroboplodných zárodkov v potrave, či už mäsitej, alebo rastlinnej. Sušenie a údenie mäsa a pečenie „chleba“ (posúchov) bolo vlastne prvým konzervovaním potravín, umožňujúcim skladovanie. Nezanedbateľná je i možnosť zohrievania sa za chladného počasia a sušenia odevu. Oheň umožnil ľudskej populácii rozšíriť priestor svojho pôsobenia do vyšších zemepisných šírok, teda i do našich oblastí.

S používaním ohňa sú späté rôzne činnosti, z ktorých mnohé by sme mohli označiť za chemické výrobné procesy. Napríklad opaľovaním drevených hrotov sa dosahovala ich väčšia tvrdosť. Poznanie ohňa umožnilo napr. výrobu terpentínového oleja, dechtu, smoly, rôznych olejov z olejnatých semien, sadzí na výrobu atramentu, mydla z dreveného popola, farbív. V Egypte sa vyrábala stavením piesku, sódy a medených stružlín farba nazvaná egyptská modrá, sulfid zinočnatý sa používal ako liečivo a podobne. Ako vidieť, oheň bol nevyhnutnou podmienkou rozvoja civilizácie.

Príprava ohňa nebola ľahká. Spočiatku ho človek získaval iba z náhodného zapálenia napr. bleskom a starostlivo ho udržiaval. Keď sa ho naučil zapáľovať, pripravoval ho väčšinou trením kúskov dreva, čiže premenou mechanickej práce na teplo, prípadne kresaním iskier. Tieto spôsoby pretrvávali celé tisícročia. Zápalky sa objavili až od roku 1825.

4.2 Keramika

Ďalším závažným vynálezom, pri ktorom sa menia látky pôsobením ohňa, je vypaľovanie keramiky. Vypálená hlina sa stáva odolnou voči vode, je mechanicky pevná. Pre archeológov je dôležité, že podľa spôsobu spracovania keramiky možno u predhistorických civilizácií veľmi pekne sledovať technický pokrok. Súčasne im slúži ako jedno z dôležitých kritérií rozlišovania kultúr.

Nádoby z vypáleného hlineného a neskôr aj glazovaného materiálu sa dajú použiť na varenie. Prechod k varenej potrave pomohol znížiť až odstrániť mnoho infekčných chorôb, umožnil ľahšiu stráviteľnosť určitých potravín a predĺžil ich skladovateľnosť. Okrem keramických nádob sa už v starom Babylone z hlíny vyrábali najprv nepálené a neskôr pálené tehly ako stavebný materiál a na ozdobu fasád sa používali glazované farebné tehly.

Výroba vypaľovanej keramiky však nie je jednoduchá a bezproblémová. Úspešná výroba vyžadovala od tvorcu veľa mechanickej zručnosti, ale aj veľa znalostí o technológii prípravy a o použitom materiáli. Nie každá hlina sa dá vypáliť na celistvý črep. Hoci pri

vypaľovaní jednoznačne prebiehajú chemické procesy, dodnes mnohé odvetvia prípravy lacnejšej keramiky pracujú prevažne na základe empirických skúseností.

4.3 Kovy a drevné uhlie

Prvými kovmi, ktoré ľudstvo používalo, boli zrejme zlato a striebro. Najstaršie použité zlato bolo získavané ryžovaním z nánosov zlatonosných riek a používalo sa väčšinou na výrobu nádob a ozdôb, nie na výrobu nástrojov. V prírode sa zlato obvykle nevyskytuje rýdze, ale v zmesi s inými kovmi, najčastejšie so striebrom (tzv. *elektrum*). Naši predkovia však už pre niekoľkými tisíckami rokov poznali chemické spôsoby na obohatenie takejto zmesi o zlato, resp. na odstránenie striebra.

V Sýrii sa našli prstene, pochádzajúce zo 4. tisícročia pred n. l., ktoré boli odlievane a následne ešte tepané. Obsah zlata sa v nich pohybuje medzi 65 až 95 %, zvyšok je striebro. Ich povrch je však rýdzejší, 80 – 95 % zlata. Pôvodne sa myslelo, že menej ušľachtilé striebro sa stratilo z povrchu v priebehu dlhého ležania v zemi, ale zistilo sa, že tepanie bolo urobené až po tom, čo sa z povrchu odstránilo striebro.

Prečistenie v celom objeme, čiže rafinovanie zlata, sa robilo podobne dlhú dobu. V Lýdii, bohatom kráľovstve v západnej časti dnešného Turecka, sa ťažilo zlato, ktoré obsahovalo 15 – 30 % striebra. V 7. storočí pred n. l. sa tu začali raziť prvé mince. Spočiatku sa na to používalo *elektrum*, ale kráľ KROISOS (561 – 547 pred n. l.) nechal za svojej vlády raziť mince z prakticky rýdneho zlata – obsahujú 99 % zlata, zvyšok tvorí striebro, meď a stopové množstvá olova a železa (obr. 3). Pri archeologických vykopávkach v Sardách, hlavnom meste Lýdie, sa našli dielne s pomôckami, ktoré sa zhodujú s tými, ktoré boli opisované v dielach o spracovaní zlata, napísaných v 12. storočí n. l.



Obr. 3 Lev a býk – minca kráľa Kroisa z rýdneho zlata (dĺžka 16 mm)

Okrem zlata a striebra sa postupne začali používať aj iné kovy, ktoré sa však v prírode nenachádzali v čistej forme, prípadne iba zriedkavo. Pri ich výrobe sa objavil istý druh „zeminy“, ktorý sa správal v ohni inak ako hlina. Bola to ruda, z ktorej v ohni vznikla tavenina kovu. Okolo roku 3000 pred našim letopočtom bolo umenie tavby niektorých kovov známe v Egypte, Babylone, Perzii, Indii a Číne.

Na tavenie kovov sa museli konštruovať pece, kde sa dala vyvinúť dostatočne vysoká teplota potrebná na ich roztavenie. Musel sa vyriešiť intenzívny prívod vzduchu, napríklad pomocou mechov, a najmä vyriešiť problém dostatočne výhrevného paliva. Drevo sa na tento účel priamo nehodilo, bolo ho treba spracovať na *drevné uhlie*. Pritom sa získali vedľajšie produkty – *decht a smola*, využiteľné na napúšťanie dreva, textilu, tesnenie lodí, výrobu fákief na svietenie a podobne. Drevné uhlie a kováčske mechy sa používali na získavanie kovov až do konca 18. storočia. Až potom sa zaviedla výroba koksu a jeho použitie ako redukčného činidla.



Obr. 4 Milier na výrobu drevného uhlia predtým, ako sa pokryje hlinou a začne sa vypaľovať (fotografia približne z roku 1890)

Výroba drevného uhlia mala však i nepriaznivé následky. Veľká spotreba drevného uhlia mala už v staroveku závažné ekologické následky. Predpokladá sa, že vznik polopúštnych a púštnych oblastí Blízkeho východu bol spôsobený nadmerným výrubom lesov na výrobu drevného uhlia. V biblii sa napríklad spomína územie dnešného Libanonu ako prales, kde žili divé zvieratá. Oblasť severného Ománu, kde sa v praveku dobývala meď, je podobne ako Libanon tiež púštnou krajinou.

V ľudských dejinách sa môžeme často stretnúť (a stretávame sa dodnes) so snahou vyničiť bujnú vegetáciu pralesa ako neobývateľného prostredia a premeniť ho na krajinu stepného typu, obývateľnú – kultúrnu. Ak sa tak však deje živelne, neuvážene, môže dôjsť k vzniku púšte, ktorá je opäť neobývateľná, ale z opačných dôvodov.

4.4 Sklo

Výroba skla sa objavuje už v starovekom Egypte. Sklo sa vyrábalo z piesku, vápna, sódy a potaše. Ako surovina dodávajúca do skloviny sodík a draslík sa používal aj vínný kameň a popol z dreva. Spočiatku bolo sklo nepriehľadné, neskôr sa dalo pripravovať aj priehľadné ba i farebné. Vyrábali sa z neho koráliky a menšie nádoby – mištičky a fľaštičky, v ktorých sa obvykle uchovávali liečivé, resp. kozmetické prípravky. V 1. storočí pred našim

letopočtom sa objavila i sklárska píšťala na výrobu dutého fúkaného skla. Z Egypta prešla výroba skla do Rímskeho impéria, odtiaľ neskôr cez Španielsko do Galie a Porýnia.



Obr. 5 Sklárska dielňa podľa Agricolu (*De re metallica libri XII*, 1556)



Obr. 6 Sklené nádoby z obdobia Rímskej ríše, 5. až 6. storočie pred n. l. (Archeologické múzeum v Argostoli na ostrove Kefalónia, Grécko)

4.5 Stavebné spojivá

V starovekom Egypte, podobne ako v Indii a Číne, sa pri stavebných prácach ako stavebné spojivo používalo *pálené vápno*, pri výrobe ktorého sa potrebovalo veľa dreva, resp. drevného uhlia. Starí Babylončania spojovali nepálené tehly asfaltom. V Egypte sa používala aj *sadra*, čo ukazujú viaceré nálezy v hrobkách (sadrové masky, pečate na omietke). Už od čias Rimanov sa používal aj takzvaný *románsky cement*, ktorý sa vyrábal zo zmesi vápenca a sopečného popola, tzv. *puzolánu* (pomenovaného podľa talianskeho mesta Pozzuoli ležiaceho blízko Vezuvu). Je to vulkanický hliníto-kremičitan, ktorého prítomnosť spôsobuje hydraulické vlastnosti malty (t. j. tuhnutie bez pôsobenia oxidu uhličitého). Vápno vypálené z takejto zmesi má vlastnosti blízke cementu.

4.6 Biochemické procesy

V staroveku sa rozvíjali i také chemické procesy, ktoré nepotrebovali vysoké teploty a prebiehali pri normálnej teplote. Sú to procesy prebiehajúce účinkom mikroorganizmov, predovšetkým kvasné.

V neznámom dávnoveku sa človek naučil spracovávať mlieko kvasením na *kyslé mlieko*, *tvoroh*, *srvátku* a *syry*. Kvasením sladkých ovocných štiav sa pripravovali alkoholické nápoje – *vína*. Víno pravdepodobne poznalo ľudstvo v starom svete v krajoch, kde rástol vinič, už od pradávna. Už v biblii v Starom zákone v knihe Genezis sa spomína, ako Lót v opitosti páchal neprístojnosti.

Archeológovia z Pensylvánskej univerzity pri skúmaní črepov nádob z iránskeho pohoria Zagros, starých asi 5 – 7 tisíc rokov, dokázali chromatografickou a spektrálnou analýzou, že obsahujú látky, ktoré sa nachádzajú aj vo víne, napríklad vápenatú soľ kyseliny vínnej. Tieto síce mohli pochádzať aj z muštu alebo sirupu, dokázala sa tu však prítomnosť

terpentínovej živice, ktorá sa spolu s inými látkami, napríklad myrhou, používala na konzervovanie vína, čím sa chránilo pred skvasením na ocot. Takto sa konzervovalo víno napríklad v starom Grécku. (Tento spôsob úpravy vína sa v Grécku používa dodnes.)

Vedelo sa tiež, že pri určitých podmienkach z hroznového muštu kvasením vzniká víno a pri iných *ocot*. Ocot sa používal nielen v potravinárstve, ale napríklad aj pri príprave olovenej bieloby.

Už v starom Egypte bola známa aj príprava *kvaseného chleba*. O tom môžeme nájsť zmienku tiež už v biblii – pri úteku Židov z Egypta Mojžiš zakázal ženám pripravovať kvasený chlieb, aby ich nezdržovalo čakanie na jeho vykvasenie.

Pri spracovaní koží, takzvanom vyčiňovaní, boli potrebné mnohé látky, ako napríklad soľ, kamenec, kôra z borovice, jelše, duba, a tiež aj rôzne farbivá. Usne sa napríklad farbili na čierne pomocou modrej skalice získanej z minerálnych prameňov.

V starovekom Egypte a susedných zemiach boli rozpracované metodiky získavania rôznych *farieb* a farebných látok, či už z rastlinných materiálov (napr. *indigo* – modrofialové farbivo z indigovníka) alebo zo živočíšnych (napr. *košenila*, resp. *karmín* – červené farbivo z usušených oplodnených samičiek červca nopálového – obr. 7, *kráľovský purpur* – červenofialové farbivo z morského ulitníka ostranky (*Murex*)).

V tomto období bola rozvinutá i výroba rôznych *kozmetických prípravkov* a *voňaviek*. Bohaté ženy v Egypte používali krémy, líčidlá, farby na vlasy, vonné oleje a iné voňavky v širokej palete. Väčšinou to boli látky rastlinného, ale i živočíšneho pôvodu a vyskytovali sa i minerálne látky, obvykle farbivá, napríklad na prášok roztreté okry a ultramarín na očné viečka. Prvými známymi chemikmi boli babylonské výrobkyne parfumov. Prvou takouto chemičkou, o ktorej sa našla zmienka na tabuľke s klinovým písmom nájdenej v Mezopotámii a pochádzajúcej z 2. tisícročia pred n. l., bola „TAPPUTI, výrobkyňa parfumov“.

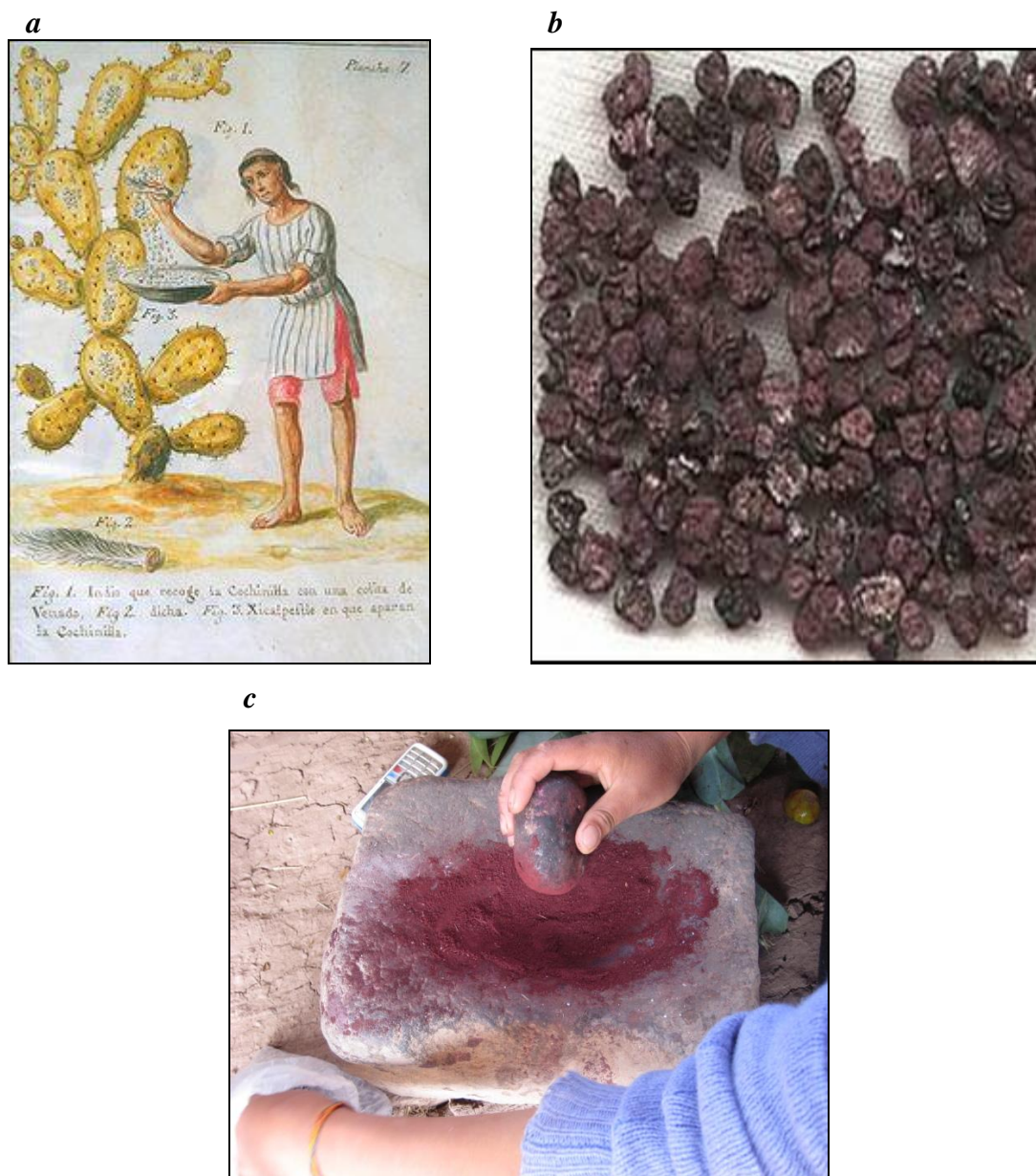
Už v Egypte a neskôr aj v antickom Ríme sa rozvíjala znalosť liečiv. Využívali sa tu bohaté anatomické a chemické skúsenosti získané pri mumifikovaní a objavovali sa liečivé účinky mnohých látok.

Liečivá sa získavali z prírody od nepamäti. Používali ich všetky prírodné národy, o čom svedčia mnohé národopisné štúdie. Nález už spomínaného pravekého človeka Ötziho poskytol mnohé poznatky i z tejto oblasti. Mal pri sebe napríklad protijed proti uhryznutiu zmije, ale aj halucinogénnu hubu.

Spolu s týmito znalosťami v liečení sa s ešte väčším úspechom rozvíjali vedomosti o jedoch. Používanie jedov bolo veľmi rozšírené na likvidáciu nepriateľov, najmä preto, že neexistovali metódy dôkazu príčin smrti. *Jedy* sa dali dokazovať chemickými reakciami až v 19. storočí. Napríklad cyankáli (kyanid draselný) nebolo v tých časoch známe, ale vedelo sa, že extrakt z horkých mandlí je jedovatý. V Číne už 200 rokov pred našim letopočtom používali arzenik (oxid arzenitý) na ničenie hmyzu a poznali viaceré látky na morenie zrna pred sejbou. V antických dobách poznali účinok síry pri vydymovaní vínnych sudov aj na ochranu viniča.

Z dosiaľ povedaného je zrejmé, že v staroveku narastalo množstvo jednotlivých poznatkov a že vedomosti sa odovzdávali prevažne ústne, ako bolo a dodnes je zvykom pri remeselných zručnostiach. Všeobecné nedoceňovanie remeselnej práce slobodných remeselníkov i otrokov, ktorí v hierarchii spoločnosti stáli veľmi nízko, spôsobilo, že sa používané postupy obvykle písomne vôbec nezachytávali, a čo je ešte dôležitejšie, javy pozorované pri tejto práci sa teoreticky nespracovávali. Niekedy sa výrobné postupy

používané v kráľovských alebo kňazských dielňach i zámerne tajili, aby sa nedostali do nepovolaných rúk. Tu sú hlavné rozdiely medzi poznatkami z chémie a poznatkami z matematiky, geometrie a astronómie – poznatky z týchto odvetví boli spracované aj teoreticky a neboli tajomstvom, ale naopak, stali sa študijným odvetvím. Pritom základy týchto vied, tak isto ako aj chémie, boli položené práve v Egypte.



Obr. 7 Košenila

- a** Juhoamerický Indián zbierajúci košenilu pomocou jelenieho chvosta (autor José Antonio de Alzate y Ramírez, 1777)
- b** Usušené oplodnené samičky červca nopálového (*Dactylopius coccus*) žijúceho na kaktuse druhu opuncia
- c** Príprava karmínového farbiva rozotieraním východiskovej suroviny

4.7 Doba bronzová

V ranom období staroveku sa v Egypte používala na výrobu zbraní a nástrojov *med'*, čo dalo tomuto obdobiu aj pomenovanie – *eneolit* (z latinského *aeneus* – *med'* a gréckeho λίθος – *litos* – *kameň*, t. j. doba medená, resp. medeno-kamenná). Neskôr bola med' vytvrdzovaná prídavkom *arzenu*. Doba bronzová dostala meno podľa *bronzu* – *zliatiny medi a cínu*, prípadne i s prísadou olova. Táto zliatina, ktorú pripravili v Babylone, bola tvrdšia ako egyptská med'. Babylončania boli veľmi dobrí pozorovatelia, systematicky a cielene sa zaoberajúci výrobou kovov a jej zlepšovaním. Vo vynaliezavosti ničím nezaostávali napríklad za Bessemerom (sir Henry BESSEMER, 1813 – 1898) a Thomasom (Sidney Gilchrist THOMAS, 1850 – 1885), žijúcimi v 19. storočí, ktorí vyriešili priemyselnú výrobu ocele zo surového železa.

Výroba bronzu umožnila vyrábať úžitkové predmety, ako ihly, kliešte, lampy na olej, meče, prilby a podobne, ktoré sa predtým dali vyrobiť len ťažko. Bronzové predmety sa vyrábali ľahšie ako kamenné, opotrebované alebo zničené predmety sa na rozdiel od kamenných dali pretaviť a materiál tak opäť zužitkovať. Samozrejme, že sa používali i naďalej také materiály ako drevo a kameň, či už ako stavebný materiál, alebo v prípade kameňa i na výrobu mlynských kameňov.

V strednej a severnej Európe trvala doba bronzová asi od roku 1900 do roku 650 pred našim letopočtom.

4.8 Doba železná

Okolo roku 1000 pred našim letopočtom sa v Indii, Arménsku, Mezopotámii a Egypte začala revolučná výroba železa. *Železo* bolo známe aj predtým, ale ako veľká vzácnosť a pravdepodobne bolo meteoritického pôvodu. Jeho vzácnosť možno dokumentovať na náleze kompletnej záhrobnej výbavy egyptského faraóna TUTANCHAMONA, ktorý žil v 14. storočí pred našim letopočtom (vládol asi 1347 – 1339 pred n. l.). Vo svojej hrobke mal



Obr. 8 Sarkofágy Tutanchamona a jeho manželky (Egyptské národné múzeum, Káhira)

mnoho kilogramov zlata, ale len niekoľko predmetov zo železa o celkovej hmotnosti niekoľko desiatok gramov, ako napríklad železný amulet na tele a železné ostrie na bronzových nožoch a mečoch. Tieto železné predmety boli asi darmi zo západnej Ázie.

Železo sa spočiatku vyrábalo v malých ťažných peciach vyhrievaných drevným uhlím, v ktorých sa dosahovala teplota okolo 1 300 °C. Pri tejto teplote sa železo z rudy redukuje, ale nie je postačujúca na jeho roztavenie a obohatenie sa uhlíkom. (Teplota topenia čistého železa je 1 535 °C.) Získavalo sa tak pórovité železo s nízkym obsahom uhlíka, nazývané *železná huba*, ktoré bolo mäkké a kujné. Ihneď po vybratí z pece sa skulo na takzvanú *železnú lupu*, čo bol konečný produkt a polotovár pre ďalšie kovárske spracovanie. V metalurgickej terminológii sa tento postup nazýva *priama metóda výroby železa* (zo železnej rudy sa vytavilo priamo kujné železo). V Uhorsku sa na označenie tohto typu pecí používalo maďarské pomenovanie *tótkemence* – t. j. *slovenská pec* (obr. 9).

Vývoj pri priamej metóde výroby železa išiel od výroby v jamách vhlbených do zeme cez nízke nadzemné ťažné pece až po vyššie ťažné pece. Prívodom vzduchu bol spočiatku prirodzený ťah vetra, potom si pomáhali obyčajnými ručnými alebo šliapacími mechmi a napokon mechmi poháňanými vodnou silou. Železo sa kovalo najprv len ručnými kladivami a neskôr kladivami poháňanými vodnou silou.

Bohaté archeologické nálezy takéhoto hutníctva železa boli odkryté na Slovensku a južnej Morave. Ich pôvod je datovaný do obdobia pred 9. storočím nášho letopočtu, čiže ešte pred príchod Slovanov na územie strednej Európy. Skúsenosti získané výskumom lokalít v okolí Blanska viedli miestnych archeológov k postaveniu funkčných replík hlinených ťažných pecí, v ktorých pri pokusných tavných skutočne získali kvalitné kujné železo.

Až opakovaným nahrievaním s drevným uhlím sa získalo železo s vyšším obsahom uhlíka, čím sa stalo tvrdším a použiteľným ako oceľ. Tento postup sa v princípe používal až do konca 18. storočia. Po odhalení tajomstva výroby ocele a jej kalenia spotreba železa rýchlo stúpala a železo sa stalo dominujúcim kovovým materiálom.



Obr. 9 Rekonštrukcia tzv. slovenskej ťažnej pece na výrobu železa (výška nadzemnej časti cca 120 cm)

Čoskoro po objave železa sa začala vyrábať *mosadz* (zliatina zinku a medi) a *olovo*. Olovo sa pre svoju tvárnosť využívalo už od dôb starého Ríma až do polovice 20. storočia na výrobu vodovodných rúr a pre svoju veľkú hustotu na výrobu guľiek do prakov a ručných strelných zbraní, na čo sa vlastne používa až dodnes.

V antických dobách (asi 500 rokov pred našim letopočtom) poznali sedem kovov ako samostatných látok. Bolo to zlato, striebro, meď, cín, olovo, ortuť a železo. Zoznam týchto kovov sa rozšíril až v 16. storočí o čistý zinok. Ďalšie kovy sa objavili až v nasledujúcich storočiach.

5 Antika

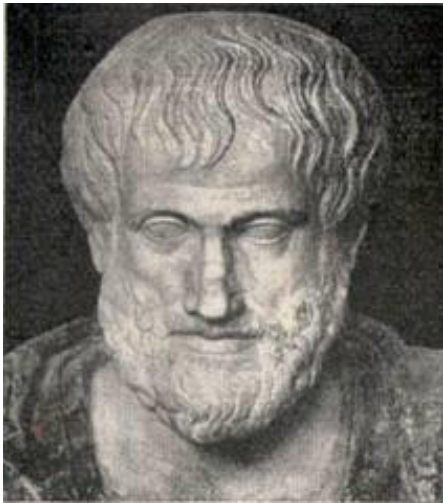
Prvé teoretické úvahy o látkach a ich vlastnostiach sa objavujú až v Grécku asi od roku 600 pred naším letopočtom. Prečo práve tu? V Grécku sa začala rozvíjať *filozofia* (filozof – milovník múdrosti) nezávislá od mytológie a náboženstva. Filozofi sa vo svojich úvahách zaoberali vesmírom ako aj štruktúrou objektov, ktoré ho tvoria. Nezaujímal ich spôsob prípravy tých alebo iných látok a priebeh jednotlivých procesov. Problémy sa snažili riešiť logickým uvažovaním a vytvoriť tak filozofický systém – svetonázor. Pri svojich teoretických úvahách sa po prvý raz zaoberali témami, ktoré sa dnes nazývajú chemickou teóriou, pritom však nepoužívali experiment a nesnažili sa zhodnotiť praktické vedomosti.

Nebudeme sa snažiť podať charakteristiku alebo kritiku gréckej filozofie. Uvádžeme ju iba v súvislosti s objavením sa niektorých pojmov a názorov využívaných neskôr v chémii, konkrétne v chemickej teórii. Je to predovšetkým problematika elementov (prvkov) – živlov a atómová teória.

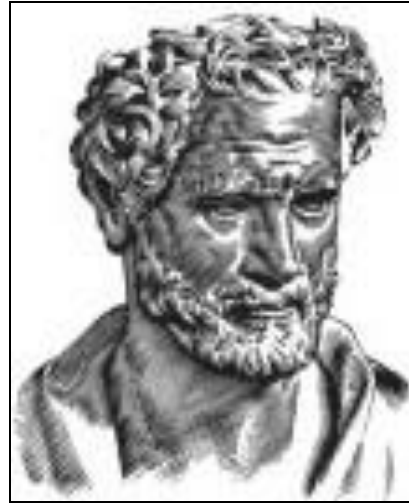
Grécky filozof TÁLES z Milétu (?624 – ?547 pred n. l.) sa teoreticky zaoberal premenami látok jednej na druhú. Ak sa hocikaká látka môže premeniť na inú, znamená to, že rôzne látky sú variantmi tej istej základnej látky, takzvanej *pralátky*. Na otázku, čo je touto pralátkou, odpovedal, že je to *voda*. Vystihol správne, že voda je v moriach, ktoré obklopujú zem, v oblakoch, riekach aj pod zemou, a že bez vody nemôže existovať ani život. Toto učenie o pralátke bolo prijaté aj neskoršími filozofmi, prebiehali iba diskusie, či je onou pralátkou iba voda. ANAXIMÉNES z Milétu (?588 – 528/525 pred n. l.) predpokladal, že pralátkou je *vzduch*. EMPEDOKLES z Akragantu (?490 – 430 pred n. l.), žiak Pytagora, bol toho názoru, že môžu byť štyri pralátky, tzv. *živly*. Tieto predstavy prehľbil ARISTOTELES zo Stageiry (384 – 322 pred n. l.), výnimočný a uznávaný filozof, ktorého diela boli uznávané aj v stredovekej Európe (obr. 10). Podľa Aristotela existovali štyri pralátky, nazýval ich *elementy* (prvky), ktoré niesli vždy dvojicu vlastností: *ohreň* – teplo a sucho, *vzduch* – teplo a vlhko, *zem* – chlad a sucho a *voda* – chlad a vlhko. Neskôr Aristoteles pridal ešte piaty element, tzv. *quinta essentia* (piata podstata) – *éter* (αιθερ), ktorý je dokonalý, na rozdiel od predchádzajúcich nedokonalých. Éter prestupuje všetky látky aj nebeské telesá. Aristotelove myšlienky mali korene v gréckej mytológii, kde bol každý boh nositeľom určitej vlastnosti. Ako možno vidieť, antický výraz „element“ nemal význam dnešného prvku, ale predstavoval určitý súbor vlastností. Z dnešného hľadiska je v ňom zamenený objekt a jeho vlastnosť.

Aristoteles bol mimoriadne uznávaný nielen v antickom svete, ale mal obrovskú autoritu v stredovekom kresťanskom svete, až do tej miery, že sa jeho názory v stredoveku nekriticky zachovávali a užívali, s podobnou autoritou akú mala biblia.

Jedným z ďalších dôležitých problémov, ktorým sa zaoberali grécki filozofi, bola *deliteľnosť hmoty*. Filozofi úvahami dospeli k názoru, že pri delení nejakej látky, napríklad kameňa, musíme prísť nakoniec k častici, ktorá sa už ďalej deliť nedá. Táto častica dostala názov *atomos* (άτομος), čo znamená nedeliteľný. Tento názor vyslovil LEUKIPPOS z Milétu (5. stor. pred n. l.) a rozpracoval DEMOKRITOS z Abdéry (?460 – 370 pred n. l.) (obr. 11). Bol to názor prekvapujúco moderný. Je zaujímavé, že Aristoteles tieto ich názory zavrhol, a preto sa stali nepopulárne a v nasledujúcich storočiach upadli do zabudnutia.



Obr. 10 Aristoteles



Obr. 11 Demokritos

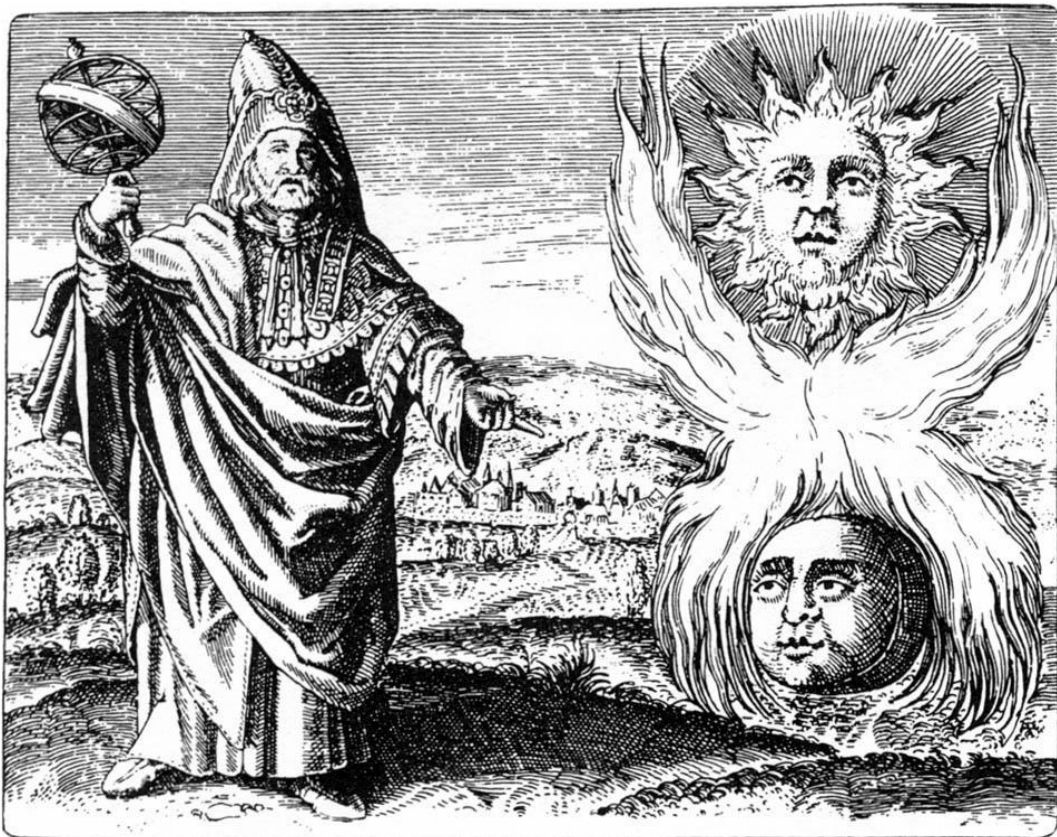
K prívržencom atomistickej teórie patrila filozof EPIKUROSOV zo Samu (341 – 270 pred n. l.), ktorý mal svojich stúpencov i v nasledujúcich storočiach. Jedným z nich bol rímsky filozof LUCRETIUS (Lucretius Carus Titus, ?97 – 55 pred n. l.), autor básne *De Rerum Natura* (O podstate vecí), ktorá bola považovaná za najlepšie napísanú didaktickú báseň. V nej sa vracia k Leukipovej a Demokritovej atómovej teórii. Hoci práce Demokrita a Epikura sa ako celok neujali a zachovali sa z nich len úryvky a citáty, Lucretiova báseň pomohla zachovať pojem nedeliteľnej častice až do dôb, v ktorých sa začali používať nové vedecké metódy a keď sa pojem „atóm“ stal dokázaným vedeckým pojmom.

6 Obdobie alchýmie

Pri tejto epoche rozvoja chemických poznatkov sa budeme zaoberať historickým obdobím približne od roku 400 pred naším letopočtom do 16. storočia nášho letopočtu. Toto veľmi dlhé obdobie, trvajúce prakticky dve tisícročia, možno rozdeliť na tri etapy: grécko-egyptské obdobie, obdobie arabskej alchýmie a etapu európskej, resp. západnej alchýmie.

Najstaršie obdobie, grécko-egyptské, dalo alchýmii myšlienkový základ a určilo štýl jej práce. Arabské obdobie dalo alchýmii jej meno. Začalo sa príchodom Arabov na Blízky východ a opanovaním Egypta. Z arabského sveta sa vedomosti postupne šírili do kresťanskej stredovekej Európy, i keď kresťania väčšinou viedli s arabským svetom nezmieriteľné boje a vojny.

Pre prearabské obdobie sa pre alchýmiu často používa synonymum *hermetizmus*, *hermetická veda*. Tento pojem označuje v širšom zmysle tajné vedy vôbec. Názov je odvodený od mena mýtického prvého alchymistu – HERMES TRISMEGISTOS (Trikrát najväčší Hermes). V skutočnosti nikdy nežil, ale alchymisti ho považovali za zakladateľa alchýmie a pripisuje sa mu veľké množstvo textov starých aj niekoľko tisíc rokov, ktoré mali obrovský vplyv na vývoj alchýmie ako na odvetvie prírodnej filozofie (obr. 12).



Obr. 12 Hermes Trismegistos – fiktívny portrét od Michaela Maiera (dvorný alchymista a lekár cisára Rudolfa II.) uvedený v knihe *Symbola aureae mensae*

6.1 Egyptská alchýmia

V predchádzajúcej kapitole sme sa venovali teoretickým filozofickým predstavám rozvíjaným v antickom Grécku a praktickým vedomostiam zo spracovania látok v krajinách Blízkeho východu, najmä v Egypte. Osobitnou charakteristickou črtou vývoja v Egypte bola skutočnosť, že okrem znalostí remeselníkov sa vedomosti o spracovaní zlata a ďalších kovov i iných látok rozvíjali na uzavretých nedostupných pracoviskách, ktoré patrili buď k panovníckemu dvoru alebo predovšetkým ku chrámovým komplexom. Veľmi dobre rozpracované metodiky a postupy mala i mumifikácia, ale jej opisy sú len hmlisté, neúplné a zväčša obrazné. Bola to totiž posvätná činnosť, ktorú nebolo vhodné znesvätiť opisom prípravy telesnej schránky mŕtveho pre jeho uloženie na večný odpočinok. Čo je raz napísané, to sa skôr či neskôr stane verejným majetkom a mumifikácia bola tajným a posvätným umením. Hoci najstaršia dochovaná časť múmie je približne z roku 2600 pred našim letopočtom, prvý podrobnejší opis techniky mumifikácie podal až v 5. storočí pred našim letopočtom grécky historik HERODOTOS z Halikarnassu (?484 – 430 pred n. l.).

To spôsobovalo, že vedomosti sa väčšinou považovali za tajné a tajomné, spojené s náboženstvom a určené len pre vyvolených. Úzke spojenie tohto umenia, nazývaného „chemeia“, s náboženstvom spôsobovalo, že obyčajní ľudia sa báli tých, ktorí sa ním zaoberali. Zdalo sa im, že „chemici“ ovládajú tajomné a nebezpečné znalosti, podobne ako astrológovia, ktorí veštili budúcnosť alebo žreci, kňazi obetujúci bohom, čím uzmierovali rozhnevaných bohov. „Chemici“ zase premieňali jedny látky na iné. To všetko boli pre obyčajných ľudí tajné a obávané činnosti. Tento strach pred tajomnom je psychologickým základom tohto obdobia, v ktorom sa začalo rozvíjať umenie, ktoré môžeme považovať za predchodkyňu dnešnej chémie.

V 4. storočí pred našim letopočtom vytvoril ALEXANDER MACEDÓNSKY (356 – 323 pred n. l.) veľkú ríšu, v ktorej sa zliala kultúra a civilizácia Grécka s východnými kultúrami, napríklad s egyptskou. Takto sa premiešali aj prvky gréckej filozofie a egyptské znalosti z chémie, čo vytvorilo myšlienkovú bázu *alchýmie*.

Ak sa hodnotí alebo charakterizuje obdobie alchýmie, tak sa často prezentuje iba snaha alchymistov nájsť „*elixir vitae*“ – elixír, ktorý zaručuje aspoň dlhý život, ak nie nesmrteľnosť, a *kameň mudrcov* – prostriedok, ktorý pomôže premeniť čokoľvek na zlato, čiže realizovať tzv. *transmutáciu*. Tieto problémy boli hlavným praktickým cieľom a záujmom alchýmie počas celých dvoch tisícročí. A keďže oba tieto ciele boli nereálne, alchýmia sa dnes často hodnotí len ako poblúdenie. Prečo však vznikla takáto sústava názorov a prečo sa tak dlho udržali? Za jednu z príčin možno považovať rozdiel medzi dnešným chápaním pojmu prvok a elementom – živlom, o ktorom uvažovali grécki filozofi. V tomto období sa tiež nerozlišovalo medzi vlastnosťami živej a neživej prírody. O kameňoch a mineráloch sa predpokladalo, že sa „rodia“ v zemi a z menej ušľachtilej podoby postupne „dozrievajú“ až do tej najušľachtilejšej, do podoby zlata. Tento názor podporovala aj skutočnosť, že zlato nájdené v prírode býva často v zmesi s inými kovmi, najčastejšie so striebrom (elektrum), čiže býva v rozličnom stupni zrelosti. Preto boli snahy alchymistov zamerané na to, ako v laboratórnych podmienkach urýchliť dozretie určitých procesov, napríklad vznik zlata.

Prečo sa zamerali práve na tento problém? Požiadavky spoločnosti na spotrebu zlata a striebra, predovšetkým u vládnucej vrstvy, boli veľmi veľké. Spomeňme, koľko zlata mal v hrobke Tutanchamon a pritom to bol len celkom bezvýznamný, krátko vládnuci faraón. Aké bohatstvo museli mať vo svojej posmrtnej výbave významnejší faraóni?

Náleziská drahých kovov, ktoré využívali Egypťania, sa vyčerpávali, čo nútilo k zvýšenému úsiliu získať tieto kovy iným spôsobom. Grécka filozofia o živloch dávala teoretický predpoklad pre realizáciu transmútácie. Umožňovala to zámena vlastností objektov za samotné objekty. Prečo bola udržiavaná taká prísna tajomnosť? Dať do rúk obyčajným ľuďom možnosť prípravy zlata a striebra, by znamenalo zrútenie ekonomiky celej spoločnosti.

Už u grécko-egyptských alchymistov sa objavili názory, že hlavnou zložkou kovov je ortuť, ktorá je nositeľom kovových vlastností a druhou zložkou je síra. Verilo sa, že ich správnym zlúčením vo vhodných pomeroch vznikajú rôzne kovy, a to aj ušľachtilé, ako zlato a striebro. Neskôr sa za tretiu časť kovov považoval arzén. Prídavok arzénu do zliatin totiž dodával tuhosť a lesk podobný zlata alebo striebru.

Pre lepšie pochopenie spôsobu uvažovania učencov v tejto dobe si pripomeňme názor, ktorý sa rozšíril na prelome letopočtov. Verilo sa, že každý zo siedmich vtedy známych kovov má spojitosť s určitým nebeským telesom. Zlato je v spojení so Slnkom, striebro s Mesiacom, meď s Venušou, železo s Marsom, olovo so Saturnom, cín s Jupiterom a ortuť s Merkúrom (tab. 1). Toto číslo sedem sa zdalo byť magickým a zhoda počtu známych kovov s počtom planét bola tak nápadná, že sa o úzkej súvislosti vôbec nepochybovalo. Tieto mystické vzťahy sa udržali veľmi dlho a v niektorých astrologických predstavách sa ožívujú dodnes. (Názvy dní v niektorých jazykoch ešte aj dnes ukazujú spojitosť s nebeskými telesami, napríklad v latinčine či francúzštine, ortuť v niektorých jazykoch doteraz nesie meno planéty Merkúr, napr. v angličtine *mercury*.)

Tab. 1 Súvislosť názvov najstaršie známych prvkov a nebeských telies

Kov	zlato	striebro	železo	ortuť	cín	meď	olovo
Symbol	○	☾	♂	♀	♃	♀	♄
Nebeské teleso	Slnko	Mesiac	Mars	Merkúr	Jupiter	Venuša	Saturn

Mystika zohrávala dôležitú úlohu pri rozvoji spôsobu uvažovania a aj celkového myslenia nielen v prvej etape, ale po celý čas pôsobenia alchymie. Mystika vychádza z predpokladu, že poznanie skutočnej pravdy sa dá dosiahnuť meditáciou alebo duchovným poznaním nezávisle od zmyslového vnímania a rozumu, iba vcítením sa do problému. Podobne i poznanie podstaty látok a procesov je možné iba vcítením sa do problému.

Ak sa však pozrieme na praktickú činnosť alchymistov, vidíme, že aj pri všetkých nedostatkoch v pochopení princípov chemického myslenia sa niektoré odvetvia postupne rozvíjali. Medzi ne patrila napríklad metalurgia. Bolo známe pokrývanie kovov inými kovmi (obvykle drahými) *amalgamovaním*. Využívala sa pri tom schopnosť ortuti rozpúšťať zlato alebo striebro. Amalgámom sa natrela napríklad meď a mierne sa vyžihala. Ortuť sa vyparila a na povrchu kovu zostala vrstvička lesklého zlata alebo striebra.

V Egypte sa získavali tiež niektoré soli. Boli to napríklad *kamence* alebo *salmiak* – chlorid amónny, získavaný z oázy Ammona alebo z moču a výkalov tiav. Z organických *farbív* sa získavalo indigo, košenila, purpur a iné.

V grécko-egyptskom období bola v Alexandrii založená vedecká inštitúcia nazvaná *Museion* (Μουσείον της Αλεξάνδρειας – Svätyňa múz v Alexandrii), pri ktorej sa vybudovala knižnica, obsahujúca na tie časy neuveriteľné množstvo rukopisov – okolo

sedemsto tisíc. Boli medzi nimi aj rukopisy týkajúce sa chémie. Vtedajšiu vedu však postihlo niekoľko katastrof, ktoré zničili väčšinu písomností. V roku 47 pred n. l. dobyli Alexandriu Rimania a značnú časť knižnice zničili. Pustošenie spisov zavŕšili fanatickí kresťania v roku 385 a neskôr Arabi, ktorí dobyli Alexandriu v roku 640. Medzitým rímsky cisár Dioklecián okolo roku 300 pred n. l. rozkázal ničiť spisy o chémii, pretože sa obával lacného zlata, ktoré by mohli získať jeho protivníci.

6.2 Arabská alchymia

Arabi vo svojej expanzii v rokoch 632 až 750 obsadili krajiny od Indusu až po Pyreneje. V tomto období bojovali proti všetkým spisom, ktoré pojednávali o veciach nespomínaných v koráne, ako chybným a škodlivým. Až v neskorších rokoch, keď sa usadili a rozvíjali svoju civilizáciu, museli začať rozvíjať aj poznatky chemickej povahy. Už od 8. storočia sa objavujú v arabskom svete učení muži, ktorí rozvíjali aj chemické poznanie. Vtedy vznikol i názov alchymia pridaním arabského člena „al“ k používanému staroegyptskému názvu. V predchádzajúcom texte sme uvádzali, že od 4. storočia pred našim letopočtom sa začína najstaršie obdobie alchymie, ale výraz „alchymia“ sa zaviedol až v 8. storočí nášho letopočtu, dovtedy sa používal výraz „chymia“. Keďže predchádzajúce obdobie malo rovnakú myšlienkovú podstatu teoretických predstáv i praktických činností, nazývame celé toto obdobie alchymistické.

Je zaujímavé, že hoci arabskí alchymisti vo svojich teoretických predstavách väčšinou nadväzovali na predstavy grécko-egyptské, rozvíjali pri tom skôr *farmaceutické* a *lekárske* poznatky. Vyrábali sa i rôzne farbivá nielen na textil, ale aj na glazované tehly. Bolo to predovšetkým preto, že Mohamedáni, podobne ako Židia, mali zakázané zobrazovať ľudí, a tak sa veľmi rozvinula ornamentika stien, pričom potrebovali najrôznejšie farebné materiály, používané hlavne v podobe kachličiek, ktoré boli tvarovo a farebne stále a mali glazovaný povrch. Samozrejme, že nechýbali ani práce pri hľadaní elixíru života (je to tiež slovo arabského pôvodu: *el ixir*) a prostriedku potrebného na uskutočnenie transmutácie.

6.3 Európska alchymia

V kresťanskej Európe sa alchymia začala rozvíjať až po 10. – 11. storočí. Impulz na to dali križiacke výpravy, po tom, čo križiacke vojská počas svojej prvej výpravy dobyli Jeruzalem a dve storočia vládli na pobreží dnešnej Sýrie. Pri nich sa dostávali do styku s arabskou civilizáciou a donášali do Európy knižné vedomosti. Touto cestou sa v Európe dostali do povedomia Aristotelove práce spolu s prácami arabských učencov, ako boli napríklad GEBER (vlastným menom Abú Músá Džábir ibn Hajján, ?720 – ?800), AVICENNA (vlastným menom Abú Alí Hosejn ibn Abdolláh ibn Hasan ibn Alí ibn Síná, 980 – 1037) a iní. Aristotelove práce preložil do latinčiny ALBERTUS MAGNUS (Albert Veľký, 1193 – 1280) (obr. 13). Tento učenec podal vo svojich prácach o alchymii taký exaktný opis arzénu, že ho dlho považovali za jeho objaviteľa, hoci znečistený sa používal už dávno predtým.



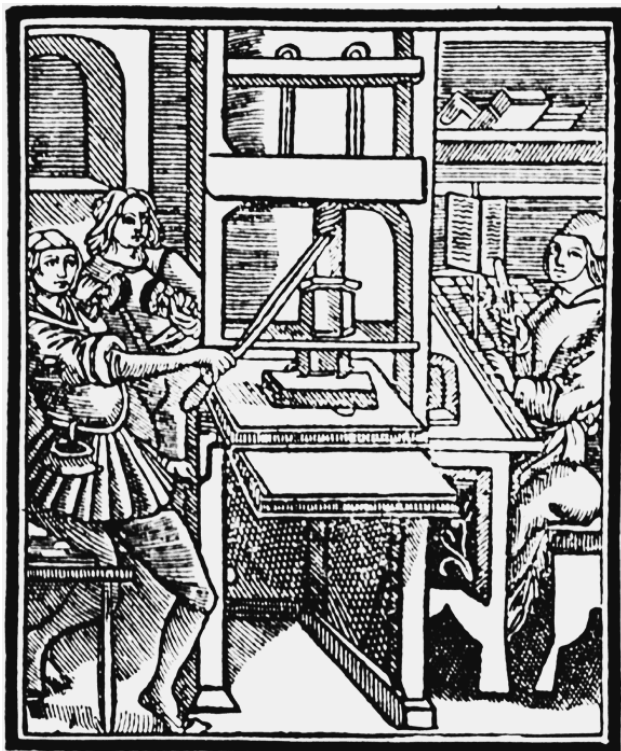
Obr. 13 Albertus Magnus

Druhá časť stykov s arabským svetom bola na Pyrenejskom polostrove, ktorý bol obsadený Arabmi. Arabi boli z neho postupne vytlačení kresťanskými španielskymi vojskami, ale v obdobiach mieru koexistencia týchto dvoch spoločností viedla k výmene určitých kultúrnych a civilizačných prvkov. V Tolede bola založená dokonca škola, ktorá prekladala arabské texty do latinčiny.

Aristotelove diela boli uznané aj cirkevnými kruhmi, takže sa mohli šíriť medzi vzdelancami. Tým sa upevňovali predstavy o transmutácii látok. Alchymistické predstavy sa po 11. storočí v Európe veľmi šírili. Tajomnosť, zakázaná činnosť a mysticizmus napomáhali rôznym podvodníkom a klamárom priživovať sa na alchýmii. Sľubovali vyrábať zlato a elixír života. Ktorý vládár a veľmož by o to nemal záujem? Nečudo, že v roku 1317 pápež Ján XXII. dal alchýmii do klatby. Klatba mala za následok aj to, že i seriózní bádatelia museli pri skúmaní vlastností a prípravy látok (chémie) pracovať tajne.

Technický vývoj v Európe sa v 13. – 14. storočí zrýchľoval. V 13. storočí sa začal používať kompas a začala sa epocha moreplavieb a objavovania nových svetov. Bol nadviazaný priamy styk s Indiou, v roku 1492 Krištof KOLUMBUS objavil Ameriku. Začiatkom 15. storočia GUTENBERG (celým menom Johannes Gensfleisch zur Laden zum Gutenberg, ?1400 – 1468) zaviedol kníhtlač s pohyblivým písmom. Tým sa umožnilo rozšírenie kníh, ktoré sa tak stali dostupné širokému okruhu čitateľov (obr. 14).

Z chemických objavov treba spomenúť, že po 11. storočí bola známa *kyselina sírová*, ktorú volali *spiritus vitrioli* alebo *oleum vitrioli*. Vitriol sa pre svoj lesklý sklovitý vzhľad (z latinského *vitreus* – sklený) nazývali kryštallohydráty síranov kovov, z ktorých sa vyrábala. Okrem iného ju dostávali aj rozkladom – „destiláciou“ kamencov. *Kyselina chlorovodíková* sa získavala pôsobením kyseliny sírovej na kuchynskú soľ. Nazývali ju *spiritus sali*. Dodnes sa jej hovorí kyselina soľná a po nemecky Salzgeist, čiže duch soli. Podobne bola známa i *kyselina dusičná* vyrábaná nahrievaním zmesi sanitry (dusičnanu sodného alebo draselného) so zmesou síranu meďnatého a kamencov. Existuje opis *lúčavky kráľovskej* z roku 1270, kto-



Obr. 14 Gutenbergov tlačiarenský lis

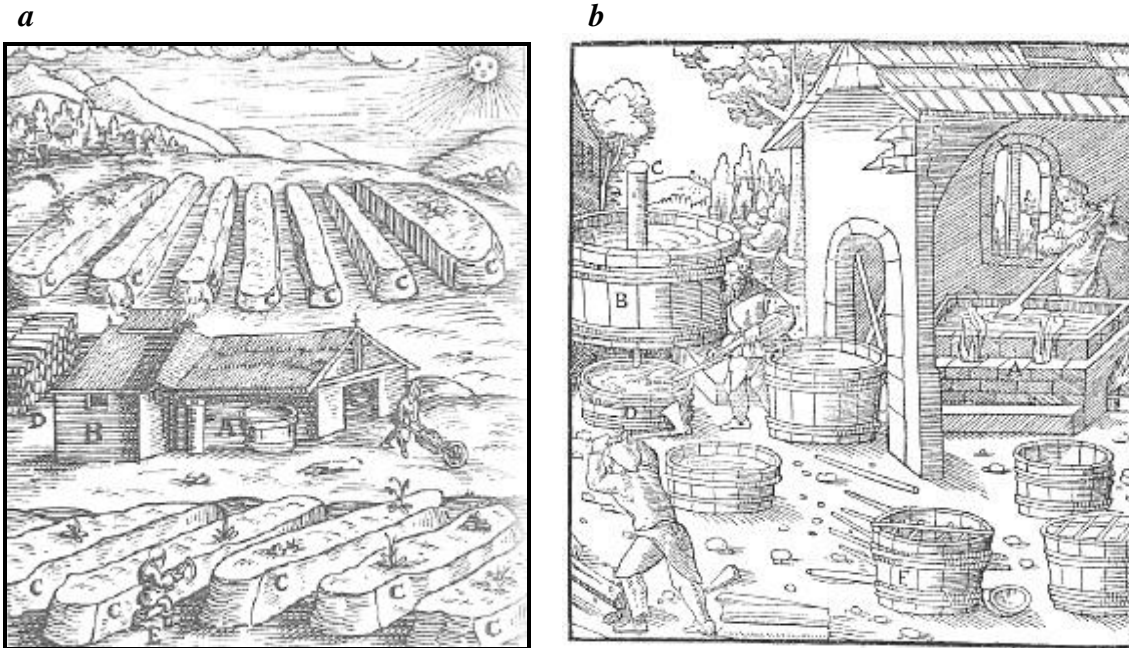
rá sa pripravovala účinkom kyseliny dusičnej na chlorid amónny. Z hľadiska vývoja chémie bol po objave železa najväčším objavom práve objav silných minerálnych kyselín. Časový rozdiel týchto dvoch objavov je 3000 rokov.

Náhodne objavené *reakcie kyselín* s potašou (uhličitanom draselným) a inými *zásadami*, ako sú hasené vápno a uhličitaný, dali popud pre systematické skúmanie reakcií na prípravu *solí*, dnes by sme povedali reakcií neutralizačných. Z ďalších anorganických reakcií boli objavené reakcie prípravy dusičnanu strieborného rozpustením striebra v kyseline dusičnej a príprava chloridu strieborného účinkom kyseliny chlorovodíkovej na dusičnan. Med' sa pripravovala takzvanou cementáciou, čo je pôsobenie neušľachtileho kovu, napr. železa na roztoky obsahujúce rozpustné meďnaté zlúčeniny. Synteticky sa pripravil červený sulfid ortutnatý, čiže nerast rumelka (cinabarit), a to priamym zlučovaním ortuti a síry, čo veľmi pomohlo pri pochopení chémie ortuti. Rumelka bola známa už v staroveku ako liečivo. Poznali aj celý rad ďalších zlúčení ortuti. Vedeli pripraviť rôzne formy oxidov železa, najmä ako farbivá. Zahrievaním antimonitu (sulfid antimonitý) so železom sa pripravil čistý antimón a uznal sa ako nový kov.

V roku 1242 opísal anglický alchymista Roger BACON (1214 – 1294) prípravu *pušného prachu*. Skutočný vynálezca je neznámy, pušný prach poznali už v starej Číne. Vynález pušného prachu bol pre ďalší vývoj mimoriadne významný. Spôsobil nesmierne zmeny vo vojenstve, a tým aj v stavebníctve, predovšetkým v obranných stavbách a v spoločnosti vôbec. Na výrobu pušného prachu boli potrebné tri zložky: síra, drevné uhlie a sanitra.

Príprava a opis vlastností *sanitry* bol publikovaný tiež začiatkom 13. storočia. V polovici tohto storočia bola opísaná aj postup jej čistenia *rekryštalizácia*, používaný na získanie čistého dusičnanu draselného z prírodných nálezísk. Spočiatku sa používala ako prísada používaná pri výrobe „čínskych ohnivých striel a kopijí“. Neskôr, keď začala stúpať spotreba pušného prachu, začala sa sanitra vyrábať po celej Európe na takzvaných

„sanitrových plantážach“. Zmiešavala sa v nich hlina s hnojom, odpadkami z porážok, krvou a podobne, zalialo sa to močovkou, prihrnulo vrstvou zeme a nechalo sa v hroblíach stáť asi dva roky. Potom sa zemina vylúhovala vodou a zo získaného roztoku sa kryštalizáciou získala sanitra. Týmto spôsobom sa pripravovala až do priemyselnej revolúcie, kedy sa začali dusičnany vyrábať synteticky. Výroba sanitry už vyžadovala ovládanie metód delenia zmesí a čistenia látok. Nečistá sanitra sa na výrobu pušného prachu nemohla použiť (obr. 15).



Obr. 15 Výroba sanitry podľa Agricolu (*De re metallica libri XII*, 1556)

- a** Sanitrová plantáž: **A** nádrž na zbieranie dažďovej vody zo strechy, **B** budova, v ktorej sa spracúva obsah „dozretej“ sanitrovej hriadky, **C** sanitrové hriadky – dlhé rady záhonov s pórovitými stenami naplnené zmesou rastlinných zvyškov, krvi a hnoja ako zdroja dusíka s prídavkom vápna alebo popola na urýchlenie nitrifikácie
- b** Dielňa na spracovanie sanitry: **A** nádrž na odparovanie nasýteného roztoku sanitry, **B** vylúhovanie sanitrovej hlíny, **C** zátka, **D** zberač výluhu, **E** kryštalizačná kaďa s medenými tyčkami slúžiacimi ako kryštalizačné jadrá

Výroba pušného prachu znamenala vo vývoji Európy aspoň taký zlom, ako objav výroby železa. Spolu s výrobou pušného prachu nastali požiadavky na výrobu diel a pušiek, na čo je potrebná presná mechanika a už nestačí remeslo dedinského kováča. V neposlednom rade to vyžadovalo pokrok i pri príprave nových zliatin potrebných na ich výrobu. Neskôr sa pušný prach začal využívať i na iné ako vojenské účely. V roku 1627 v Banskej Štiavnici pri bankových prácach po prvý raz použili pri ťažbe strelný prach na rozdrúžovanie horniny, čo sa považuje za jeho prvé mierové využitie

Od 11. storočia sa z vín získaval *destiláciou* čistý alkohol. Takto sa pripravovala i kyselina octová a podobné prchavé látky.

V Číne sa už od 7. storočia vyrábalo takzvané vymrznuté víno. V zime v horách sa pri veľkých mrazoch z vína nechala čiastočne vykryštalizovať voda, čím sa v ňom koncentroval alkohol. Po odfiltrovaní kryštálikov ľadu sa tak získali alkoholické nápoje s obsahom

alkoholu až 40 %. Touto technikou sa omnoho neskôr vo Francúzsku vyrábal z jablkového vína kalvados.

Zmýšľanie o alchýmii ako o období bludov, príp. podvodov je prinajmenšom nespravodlivé. Pri pokusoch vyrobiť zlato objavili alchymisti veľa užitočných vecí. Obdobie európskej alchýmie napríklad prinieslo veľa znalostí z praktickej chémie. Boli to najmä rôzne *chemické operácie* spojené so zahrievaním, ako napríklad už spomínaná destilácia, uskutočňovaná na priamom ohni, prípadne na pieskovom alebo vodnom kúpeli, ďalej odparovanie, filtrácia, kryštalizácia a rekryštalizácia, vylúhovanie, rozklad látok a ich zlučovanie a podobne (obr. 16).



Obr. 16 Pohľad do alchymistickej dielne, resp. dávnej chemickej manufaktúry (G. Agricola, *De re metallica libri XII*, 1556)

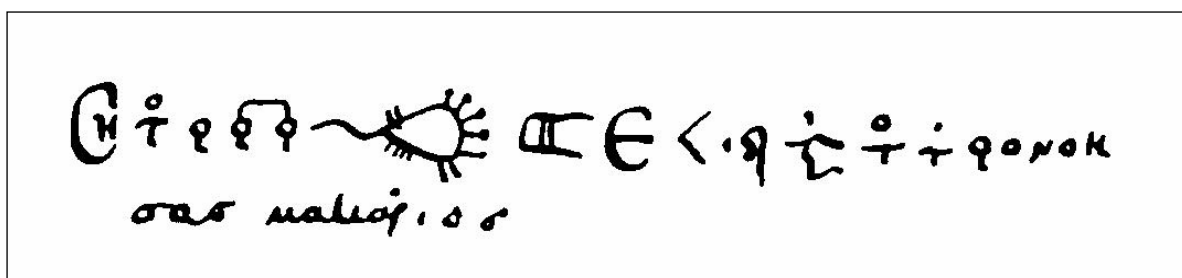
Tieto poznatky vytvárali podmienky na lepšie poznanie chemických zlúčenín, pretože umožňovali ich prípravu v čistom stave, a tým aj ich využitie, či už v medicíne alebo praktickom živote vôbec. Alchymisti objavili nové prvky, ako napríklad fosfor, antimón, naučili sa pripraviť veľa nových „lučebnín“ – kyselinu sírovú, chlorovodíkovú, dusičnú, éter, berlínsku modrú. Alchymistovi Johannovi Friedrichovi BÖTTGEROVI (1682 – 1719) sa pri pokusoch vyrobiť zlato z hliny podarilo objaviť výrobu porcelánu, ktorú síce už dávno predtým poznali Číňania, ale v Európe bola jeho výroba dlho veľkou neznámou.

Na záver rozprávania o alchýmii treba povedať, že hoci v priebehu 16. až 18. storočia boli položené základy vedeckej chémie, neznamená to, že alchymistické predstavy automaticky vymizli. Paradoxne najviac kníh o alchýmii bolo vydaných v 17. a 18. storočí

(po vynájdení kníhtlače). Tajomnosť má svoje publikum aj dnes, stačí si všimnúť publikované horoskopy, snáre, práce o moci drahých kameňov a podobne.

6.4 Vývoj názvov látok v období alchýmie

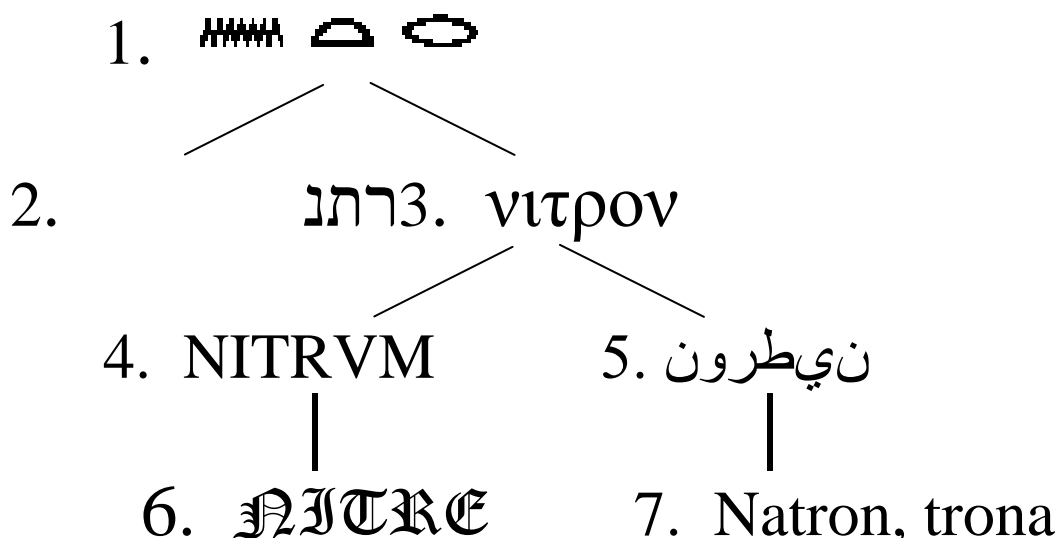
Hoci o alchýmii bolo vydaných veľa kníh, uvádzať z nich príklady a citáty je problematické. Jednou z hlavných príčin je obťažný preklad z jazyka, väčšinou stredovekej latinčiny alebo nemčiny. Text je obvykle viac či menej kryptografický, v inotajoch, na pomenovanie látok, dejov a činností sú použité termíny, ktorých význam býva často neznámy a doslovný preklad je vyslovene zavádzajúci.



Obr. 17 Najstarší známy chemický návod napísaný symbolmi a dodnes nerozlúštený – tzv. *formula kraba*, pomenovaný podľa tvaru piateho symbolu zľava, vzdialene pripomínajúceho tvarom kraba. Pripisuje sa alchymistovi Zosimovi z Panopole (3. stor. n. l.) a má vraj skrývať tajomstvo transmutácie. V skutočnosti ide asi o tajný zápis egyptských remeselníkov postupu výroby napodobenín zlata. Prvý symbol znamená zrejme začiatok správy, druhý univerzálnu hmotu – snáď zliatinu olova a meď, tretí medenku. Piaty symbol („krab“) znamená pravdepodobne fixáciu, ktorou sa mala prchavá látka stať odolnou voči ohňu. Význam ostatných symbolov je neznámy.

Zložitosť tejto orientácie sa v starých alchymistických a neskôr aj chemických textoch sa pokúsime predstaviť na vývoji názvu jednej látky, od najstarších písomných zmienok až po dnešok.

Herodotos vo svojom opise mumifikácie spomína látku nazývaná *nitron*, používanú na vysušenie tela mŕtveho. V starom Egypte bola známa látka napísaná hieroglyfmi ako *n-t-r*. Keďže egyptské hieroglyfy zapisovali iba spoluhlásky, čítalo sa to asi ako *neter*. Táto látka bola znečistený uhličitan sodný, získavaný z povrchu solných jazier. Vyvážala sa aj za hranice, takže ju poznali aj starovekí Židia, ktorí ju zapisovali tiež ako *n-t-r* (pretože v hebrejčine sa takisto zapisujú iba spoluhlásky). Keď sa do Egypta rozšírila grécka kultúra, zapisovali túto látku ako *nitron* (νιτρον) alebo *natron* (νατρον). Po nástupe nadvlády Rimanov bol nimi zavedený názov *nitrum*. Arabi neskôr prevzali názov od Grékov ako *natrun*. S Arabmi sa dostal tento názov do Španielska a odtiaľ do Francúzska, Anglicka a Nemecka a používal sa ako *natron*. Dnes toto slovo zostalo napríklad v švédčine ako *trona* a používa sa na technické označenie uhličitanu sodného. Ešte v polovici 20. storočia sa v slovenčine používal technologický výraz *žieravý nátron*, čo bol hydroxid sodný získaný z roztoku uhličitanu sodného účinkom hydroxidu vápenatého. (Premeny tohto slova sú demonštrované na obr. 18.)



Obr. 18 Premeny a spôsoby písania slova *n-t-r*:
1 egyptský (*n-t-r*), **2** hebrejský (*n-t-r*), **3** grécky (*nitron*), **4** latinský (*nitrum*), **5** arabský (*natrun*, vyslovuje sa najtrún), **6** staronemecký (*Nitre*), **7** súčasný. Zápisy **1**, **2** a **5** sa čítajú sprava doľava

Už v starovekom Egypte sa vedelo, že vlastnosti látky zapisovanej ako *n-t-r* sa dajú zosilniť, ak sa tento roztok alebo roztok výluhu dreveného popola (obsahujúci uhličitan draselný) prelieva cez pálené vápno. Tým vzniká roztok hydroxidu sodného, resp. draselného.

Tieto roztoky sa používali na uskladňovanie vnútorností mŕtveho v osobitých nádobách. Takýto postup výroby bol známy aj v Európe a v Anglicku sa takto získaný produkt nazýval *kaustická sóda*. Keď sir Humphry DAVY (1778 – 1829) v roku 1807 elektrolyzou tejto látky pripravil čistý kov, nazval ho *sodium* (*sodík*). V Nemecku sa roztok hydroxidu sodného nazýval *Natronlauge* (natronový lúh) a z tejto krajiny prišiel návrh pomenovať Davym pripravený kov *natronium*, čo Švéd Jöns Jacob BERZELIUS (1779 – 1848) skrátil na *natrium*.

Vývoj názvu pokračoval súčasne i v druhej vetve. Pôvodné latinské *nitrum* sa používalo pre uhličitan sodný. V stredovekej Európe koncom 13. storočia začali alchymisti používať výraz *sal nitrum* aj pre dusičnan draselný. To viedlo v 17. storočí k zmätkom, takže sa na odlišenie používali pomenovania *sal nitri dávny* (pre uhličitan sodný) a *sal nitri moderný* (pre dusičnan draselný). To sa prejavilo i v anglickom názve kyseliny dusičnej *nitric acid*. V starej slovenčine i češtine sa názvom *sanytra* označoval dusičnan draselný.

Na dovŕšenie názvoslovných problémov Antoine Laurent LAVOISIER (1743 – 1794), ktorý v 18. storočí navrhol súčasné názvoslovie, použil vo francúzštine pre dusík názov *azot* pochádzajúci z gréčtiny a znamenajúci „bez života“. Tento názov sa používa dodnes v ruštine.

V medzinárodnom meradle zvíťazil názov *nitrogenium*, s významom „dávajúci život nitru“, za ktorým sa skrýva staroegyptské *neter*, resp. stredoveké *sal nitri* ako dusičnan draselný.

Na príklade komplikovaného historického vývoja názvu takej jednoduchkej zlúčeniny, akou je uhličitan sodný alebo dusičnan draselný, sme sa pokúsili demonštrovať zložitosť

a problémy vývoja chemického názvoslovia. Tieto peripetie vývoja zložitých obrátov nám zároveň názorne demonštrujú aj to, že veda sa skladá

- nielen:
 - a) z faktografického materiálu a experimentálnych znalostí,
 - b) z teoretických zovšeobecňujúcich predstáv,
 - c) z teoretických a experimentálnych metód a postupov, ktoré sú odskúšané a štandardne používané,
- ale aj:
 - d) z jednoznačnej nomenklatúry.

Mnohé omyly vyplývali z neprehľadnosti spôsobovanej tajnostkárstvom alchymistov a aj nedokonalosťou analytických postupov, ktorá často zapríčinila zámenu látok s podobnými vlastnosťami. Teda aj nedostatok všeobecne záväzného a zrozumiteľného názvoslovia brzdil vývoj, čo bol ďalší nedostatok alchémie. Tento nedostatok bol umocnený snahou o vedomé zatajovanie poznatkov, či už z dôvodov zisťovania, alebo štýlu práce v „tajnej oblasti“. Takýto spôsob práce znemožňoval komunikáciu medzi jednotlivými pracovníkmi a nedovoľoval ani kritiku ako dôsledok komunikácie a hodnotenie práce pri vzájomnom kontakte učencov.

To, že alchémia za pomerne dlhý čas (asi 2000 rokov) dosiahla relatívne skromné výsledky, možno zdôvodniť okrem spomínaných problémov aj postavením nereálneho cieľa. Cieľ bol stanovený bez znalosti cesty k nemu. Ak by aj bola transmutácia možná, nemohli ju alchymisti objaviť pre svoj nevhodný prístup k riešeniu prírodovedného problému, pretože používali prístup vcítania sa do problému bez konkrétneho kritického skúmania a poznania objektu. V ďalších kapitolách sa budeme snažiť ukázať, aké množstvo problémov bolo potrebné v chémii a fyzike vyriešiť, aby sa dosiahli oveľa skromnejšie výsledky, ako je transmutácia.

V tejto kapitole sme sa zaoberali iba egyptskou, arabskou a európskou alchýmiou a nezmieňovali sme sa o situácii napríklad v Indii alebo Číne. Tu sa tiež dosiahli mnohé chemické úspechy (napríklad výroba porcelánu, pušného prachu). Napriek určitým špecifikám bola situácia v týchto krajinách podobná. Zdá sa, že obdobie alchémie nebolo náhodným alebo lokálnym javom, prípadne slepou cestou. Toto obdobie bolo aj popri všetkých uvedených výhradách pravdepodobne historicky nutným vývojovým štádiom poznávania sveta pred vznikom chémie ako vedy.

7 Obdobie zjednotenia

Na začiatku 16. storočia ešte vládnu názory alchymistov, ale alchýmia stráca doterajší význam. Je to obdobie renesancie v spoločnosti, vede a v umení, kedy sa ľudia slobodnejšie zaujímajú o minulosť a je možné pozorovať slobodomyselné a logické rozmýšľanie a záujem o okolitý svet. Je to epocha slávnych moreplavieb a objavenia Ameriky.

Objem všetkých znalostí o prírode a spoločnosti v porovnaní so súčasnosťou nebol v období renesancie veľmi veľký, a preto môžu v tomto období pôsobiť nadaní učitelia, ktorí zvládajú celú učenosť danej doby od umenia, filozofie, až po prírodné vedy – polyhistori.

Nastáva veľký rozvoj v oblasti prírodovedných poznatkov, predovšetkým vo fyzike. Fyzika našla v experimentoch spracovávaných pomocou matematických metód prostriedok na svoj plný rozvoj. Galileove (Galileo GALILEI, 1564 – 1642) a neskôr Newtonove (Isaac NEWTON, 1642 – 1727) práce položili základy klasickej fyziky, ktoré sú vo svojej oblasti platnosti použiteľné dodnes. Je zaujímavé, že vo svojich chemických názoroch bol Newton stúpencom alchýmie a dychtivo hľadal recept na premenu kovov na zlato. Ani pri svojej genialite sa nevedel vymaniť z okruhu názorov alchýmie. Je to dôsledok viac ako 2000-ročného panovania alchymistického spôsobu myslenia.

7.1 Iatrochémia

Prvé práce, ktoré sa vymaňujú z myšlienkového okruhu tradičnej alchýmie, sú práce PARACELSA (vlastným menom Philippus Aurelius Theophrastus Bombastus von Hohenheim, 1493 – 1541) a Georgia AGRICOLU (s pôvodným nemeckým tvarom mena Georg Pauer, foneticky Bauer, 1494 – 1555).

Paracelsus bol lekár a zaoberal sa chemickými pochodmi za účelom prípravy liekov. Vytvoril základy nového štýlu v chémii, tzv. *iatrochémie*. Iatrochémia (nazývaná aj *chemiatria*, z gréckeho *ιατρος* – lekár), ktorá sa rozvíjala v 16. a 17. storočí, vysvetľuje vznik chorôb chemickými príčinami a hľadá lieky v chemicky vyrobených zlúčeninách namiesto prírodných látok. Sám Paracelsus vo všetkých svojich spisoch považoval transmutáciu za podradnejšiu úlohu, než je výroba účinných liekov, čo vyjadril slovami: „Nie ako oni (alchymisti) hovoria: alchýmia – rob zlato, striebro. Tu je úloha: rob lieky a obráť ich proti chorobám.“

Po teoretickej stránke však Paracelsus používal modifikované alchymistické predstavy a ako lekár bol dosť rozporuplnou osobnosťou. Na jednej strane ho mnohí považovali za zázračného lekára, na druhej strane musel v dôsledku svojich neúspechov v liečení mnohokrát ujsť do inej krajiny, keď predávkovoval niektoré anorganické zlúčeniny medi, ortuti alebo arzénu a pacienti zomreli. Jeho zásluha spočíva najmä v tom, že sa kriticky stavil k predchádzajúcim autoritám a snažil sa pomôcť ľuďom pri chorobách.

Lekárom bol aj Georgius Agricola. V rokoch 1527 – 1530 pracoval ako mestský lekár a lekárnik v českom banskom meste Jáchymov. Zaujímal sa najmä o minerály, získavanie kovov, banské diela a banské práce. Svojimi prácami o mineráloch položil základ modernej

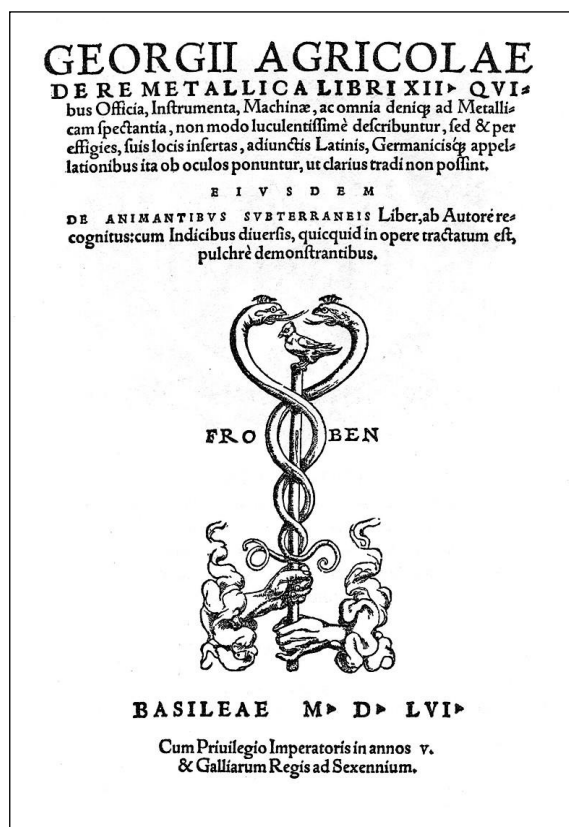
mineralógie ako vedy. Napísal niekoľko kníh s mineralogickou a banskou tematikou. Najvýznamnejším dielom je *De re metallica libri XII* (Dvanásť kníh o kovoch), ktoré vyšlo v roku 1556. Je výsledkom jeho vyše 20-ročnej práce a Agricola v ňom zhrnul všetky dovtedajšie znalosti o rudných ložiskách, banskej technike, spôsobe ťažby, skúšobníctve, aj hutníctve. Dielo je písané zrozumiteľným štýlom, je ilustrované 273 medirytinami názorne predstavujúcimi jednotlivé činnosti a každý obrázok je doplnený podrobnou vysvetľujúcou legendou. Bolo preložené do viacerých jazykov, medzi inými aj do češtiny (v roku 1933). Práca bola vlastne prvou knihou o metalurgii ako časti chemickej technológie. Bola veľmi populárna a po niekoľko storočí sa používala ako učebnica baníctva, metalurgie a skúšobníctva.



Obr. 19 Paracelsus. Kópia portrétu od Petra Paula Rubensa (1617/18), podľa originálu Paracelsovho súčasníka Quentina Metsysa, ktorý sa nezachoval



a



b

Obr. 20 Georgius Agricola: *a* portrét, *b* *De re Metallica libri XII* – titulná strana prvého vydania z roku 1556

Ďalšia osobnosť, ktorú treba spomenúť, je opäť lekár, Johann Rudolph GLAUBER (1604 – 1668). Zaoberal sa rozpracovaním a zdokonalením prípravy rôznych chemikálií. Rozpracoval prípravu kyseliny soľnej z kamennej soli, ako aj prípravu kyseliny sírovej. Študoval pritom aj zvyšok, ktorý mu zostal po zreagovaní, síran sodný. Túto soľ prečistil a objavil jej laxatívne účinky. Nazýval ju zázračnou soľou a pripisoval jej účinky všehoja. Súčasníci nazvali síran sodný Glauberovou soľou a tento názov sa občas používa dodnes.

Takto by sme vo vypočítavaní iatrochemikov a ich nových prínosov pre chémiu mohli pokračovať i ďalej. Ale i z dosiaľ povedaného možno vidieť, že úlohy, ktoré si zadali iatrochemici – príprava liekov – boli nad ich reálne sily a možnosti. Vzhľadom na to, že zdravotná situácia vtedajšej spoločnosti bola veľmi zlá (zúrili napríklad morové epidémie, ktoré zdecimovali obyvateľstvo na zlomok pôvodného počtu), bol vítaný každý pokus o liečenie. Lekári hľadali lieky a snažili sa ľuďom pomáhať. Ich situácia však nebola závideniahodná. Teoretické znalosti o vlastnostiach látok boli stále na úrovni alchýmie, resp. antiky, kedy sa zložka a vlastnosť látky v uvažovaní zamieňali. K dispozícii mali len pomerne málo definovaných zlúčenín, pretože základy prípravy čistých látok sa ešte len budovali. Pri infekčných chorobách, akou bol aj mor, nemali žiadne znalosti o ich pôvodcoch – mikroorganizmoch typu baktérií alebo vírusov.

Koncom 16. a 17. storočia sa skúmal ešte jeden veľký okruh problémov. Boli to *plyny*. Ešte z antických dôb sa považoval vzduch za jednu z pralátok, základných elementov. Pritom sa, samozrejme, zloženie vzduchu nerozlišovalo a za vzduch sa považovali i pary mnohých látok. Alchymisti sa pri svojich experimentoch stretávali s parami, ale tieto látky boli pre nich ťažko zachytiteľné a skúmateľné, a preto tajomné, čo sa často odrážalo i v názvoch. Napríklad latinský názov alkoholu je *spiritus*, čo znamená *duch*, *duša*, *dýchanie*.

Pojem „plyn“ (*gas*, z gréckeho $\chi\alpha\omicron\varsigma$ – chaos) bol definovaný práve v tomto čase. Napríklad Johann Baptista van HELMONT (1577 – 1644) opísal *gas silvestris*, ktorý získal pri horení dreva, čiže oxid uhličitý. Evangelista TORRICELLI (1608 – 1647), taliansky fyzik, dokázal, že vzduch má určitý tlak. Ukázal, že vzduch udrží stĺpec ortuti v určitej výške (napríklad 28 palcov). Takto bol skonštruovaný prvý barometer. Pri skúmaní fyzikálnych vlastností vzduchu sa dokázalo, že vzduch má aj určitú váhu (v dnešnej terminológii – *hmotnosť*). Na to bolo potrebné skonštruovať vývevu a neskôr aj kompresor.

Robert BOYLE (1627 – 1691) pozoroval pri sledovaní správania sa vzduchu v rúrke uzavretej ortuťou, že objem plynu je nepriamo úmerný tlaku. Francúz Edme MARIOTTE (1620 – 1684) spresnil tento vzťah tak, že exaktne platí pri konštantnej teplote (*Boyleov a Mariottov zákon*).

Mnohí učitelia zaoberajúci sa chémiou i fyzikou týchto čias, boli prívržencami Demokritových atomistických názorov. Pri skúmaní tuhých a kvapalných látok sa však táto hypotéza nedala jednoznačne podporiť alebo potvrdiť. Boyle však názorne dokázal, že na rozdiel od tuhých a kvapalných látok sa dá vzduch ľahko stlačiť. Stlačenie vzduchu možno vysvetliť len tak, že sa skladá z čiastočiek, *atómov*, ktoré sa nachádzajú rozptýlené v prázdnom priestore. Ak sa vyskytujú v plyne, potom možno pripustiť, že aj v tuhých a kvapalných látkach sú atómy. Ak je voda v podobe pary zložená z „atómov vody“, potom musí byť zložená z tých istých častíc aj v tuhom a kvapalnom stave. Ak toto platí pre vodu, prečo by to neplatilo pre všetky ostatné látky? (V tomto štádiu sa ešte nerozlišovali atómy a molekuly v dnešnom ponímaní.)

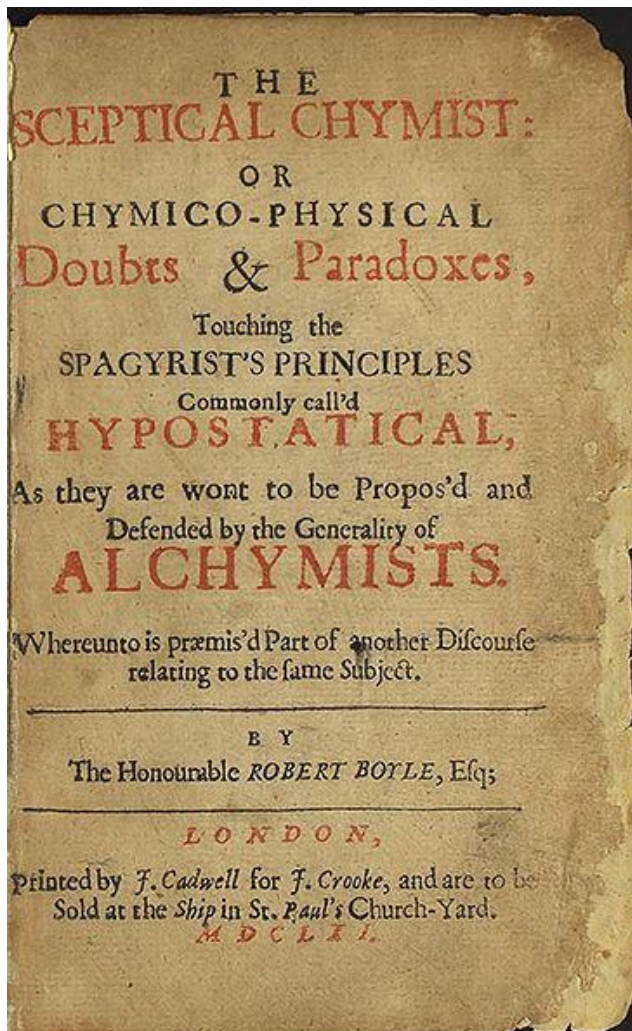
V období Boyleových začiatkov sa termín *alchymia* a *alchymista* z odbornej literatúry vytrácal. Boyle v názve svojej knihy *The Sceptical Chymist* (Skeptický chemik), vydané v roku 1661, vypustil prvú slabiku „al“. Od tých čias sa náuka o látkach a reakciách začala volať *chémiou*. Skeptikom sa nazval preto, lebo nechcel slepo nasledovať antické autority

a opakovať ich názory ako dogmy. Odmietal predstavy antických filozofov, ktorí tvrdili, že zákony sveta je možné nájsť špekulatívnou cestou (aprioristicky) len filozofickou úvahou. Namiesto toho sa snažil tieto zákony nájsť experimentálne (obr. 21).

a



b



Obr. 21 Robert Boyle: *a* portrét, *b* The Sceptical Chymist – titulná strana prvého vydania z roku 1661

Konečne sa od dôb Tálesa mení význam pojmu *prvok* (*element*) a začína sa používať v súčasnom chápaní. Uvažovalo sa, že prvok je jednoduchá látka, z ktorej sa skladajú zložitejšie látky. Určiť však, či je daná látka prvkom alebo nie, možno len experimentálne. Ak látku možno rozložiť na viacero látok, tak nie je prvkom. Jednoduchšie látky získané jej rozkladom sú prvkami alebo v krajnom prípade sa môžu za prvky považovať, až kým sa ich nepodarí rozložiť na ešte jednoduchšie. Ak sa dve látky, ktoré sa javia ako prvky, zlúčia a vytvoria tretiu homogénnu látku, túto látku budeme nazývať *zlúčeninou*. Táto sa musí dať opäť rozložiť na dve východiskové látky.

Ešte viac ako o sto rokov neskôr Lavoisier vo svojej knihe *Traité élémentaire de chimie* (Základné pojednanie o chémii) doslova píše: „...všetky látky, ktoré sme doteraz nemohli žiadnym spôsobom rozložiť, sú pre nás elementy. Nie však preto, že by sme mohli

tvrdiť, že tieto látky, ktoré považujeme za jednoduché, sa neskladajú z dvoch alebo viac prvkov, ale preto, že tieto prvky nevieme nijako od seba oddeliť, alebo presnejšie, nemáme žiadne prostriedky na ich rozdelenie. Z nášho hľadiska sa chovajú ako jednoduché, pokiaľ nám pokus alebo pozorovanie neukáže opak.“

Podľa tohto mal termín *prvok* konvenčný a relatívny význam. Napríklad kremeň sa bude považovať za prvok dovtedy, kým sa chemikom nepodarí rozložiť ho na viac častí. Tento relatívny význam si pojem *prvok* udržal až do 20. storočia.

Prístup k definovaniu prvku na základe tohto princípu však nevylučoval, že sa experimentálne môže dokázať existencia gréckych elementov, resp. živlov – ohňa, vody, vzduchu a zeme. Súčasne skutočnosť, že asi dve tisícročia sa alchymisti a ich predchodcovia snažili získať zlato z iných kovov, sa u Boyla prejavila tým, že tento prístup nezavrhol, ale dokonca považoval kovy za zlúčeniny v dnešnom slova zmysle.

Pripomeňme, že v tom čase bolo ešte z antických čias známych sedem kovov, a to zlato, striebro, meď, železo, cín, olovo, ortuť a dva nekovy uhlík a síra. Okrem toho stredovekí alchymisti pripravili arzén, antimón, bizmut a zinok. Arabskí alchymisti pravdepodobne poznali aj fosfor, ktorý bol znovu objavený v 17. storočí. Pri všetkých týchto látkach sa však s určitosťou nevedelo, či ide o prvky. Napríklad o halogénoch, konkrétne o chlóre, sa ešte v 19. storočí myslelo, že ide o oxid. Usudzovalo sa tak na základe kyslíkovej teórie kyselín, podľa ktorej je kyselina látka, ktorá vzniká z oxidu a vody, napríklad kyselina siričitá, fosforečná a podobne. Kyselina soľná získaná z kamennej soli sa nazývala *acidum muriaticum*, kde *murium* bol zatiaľ ešte neznámy prvok, dávajúci s kyslíkom a vodou kyselinu soľnú (z latinčiny *muria* – lúh sodný, t. j. roztok NaOH).

V čom vidíme dôležitosť tohto obdobia? Predovšetkým vo formulovaní požiadaviek chémie ako prírodnej vedy:

- *kvalitatívny opis*, ale aj schopnosť *kvantitatívneho merania*,
- *kritické skúmanie objektov* bez opierania sa o filozofické authority staršieho obdobia (antické alebo stredoveké scholastické) a ich dogmy,
- *zverejňovanie výsledkov svojich prác a možnosť verejnej obhajoby*, resp. diskusie, na rozdiel od alchymie ako utajovanej vedy,
- *odklon od mystiky k racionálnosti*, nie vcítenie sa do problémov, ale *hľadanie racionálneho riešenia s možnosťou kritiky a dôkazov*.

Všetky tieto črty vytvárali predpoklady pre rozvoj chémie ako vedy.

Treba si uvedomiť i to, že s vývojom vedy sa vyvíjali i vedecké pojmy. Postupne sa ich význam upravoval alebo dostávali úplne nový význam. Jednotlivé pojmy sa časom menia, pretože sa ich obsah upravuje vývojom vedy. Tu sme narazili na problém pojmu *prvok* (*element*), ktorý sa inak chápal v antike (bol to skôr princíp, živiel, nositeľ niektorých vlastností) a inak v 17. storočí, kde sa prvok začína chápať ako časť zložitej látky. Súčasne sa definuje i pojem *zlúčenina*. Ale až do 20. storočia, keď vedci jednoznačne vedia identifikovať prvok na základe počtu protónov v atóme, má pojem *prvok* viac-menej konvenčný charakter.

7.2 Flogistónová teória

Mnohé objavy 17. storočia (najmä objav tlaku vzduchu a objav vákua) využili na prelome 17. a 18. storočia nielen chemici a fyzici, ale aj technici. V tomto čase boli skonštruované prvé parné stroje. James WATT (1736 – 1819) skonštruoval univerzálny *parný stroj*, ktorý sa dal využiť na pohon točivých zariadení. Bolo to dôležité odpútanie sa od nestálej a nie všade dostupnej sily vetra a pohonu vodného kolesa. Zároveň sa prešlo od výlučného používania dreva a drevného uhlia ako paliva na využívanie *kamenného uhlia*, z ktorého sa neskôr začal vyrábať *koks*. Tieto dva technické objavy (parný stroj a koks) umožnili vyrábať železo vo vysokých peciach, do ktorých sa dúchal vzduch. Zároveň sa umožnil rozvoj baníctva, lebo pomocou parného stroja sa mohol do baní vháňať vzduch, čerpať von voda a neskôr aj vyvážať narúbaná surovina.

Treba si uvedomiť, že v civilizácii a technike ide o zásadný obrat, pretože tento objav zmenil mnohé spôsoby výroby, keďže popri spomínanej sile vetra, vodných tokov a najmä sile svalov, či už ľudských alebo zvieracích, sa objavuje nový výkonný *stroj*, ktorý je schopný konať prácu.

V tejto súvislosti zaujali chemikov otázky spojené s procesom horenia: Prečo niektoré látky horia a iné nie? Čo sa deje s látkami pri ich horení?

Prvú predstavu o horení a jeho príčinách sformuloval na konci 17. storočia Georg Ernest STAHL (?1660 – 1734). Predpokladal, že príčinou horenia látok je prítomnosť nejakej zložky, spôsobujúcej horľavosť. Túto zložku pomenoval *flogistón*, z gréckeho slova *flogistos* (φλογιστος) – horľavý. Flogistón je nehorľavý, veľmi jemný, neustále sa pohybujúci vírivým pohybom a schopný prenikať všetkými hmotami. Podľa tejto teórie sú horľavé látky bohaté na flogistón, ktorý z nich pri horení uniká, odovzdáva sa iným látkam a tým ich mení. Zvyšok po horení (popol) už žiaden flogistón nemá, a preto nehorí. Napríklad drevné uhlie bol skoro čistý flogistón, a preto zhorelo takmer bez zvyšku. Hrdzavenie železa je podobný proces, pričom flogistón z kovu uniká. Z rudy, ktorá flogistón neobsahuje, sa pri styku s drevným uhlím pri vysokej teplote dostáva do kovu flogistón z uhlia, ktoré je naň bohaté. Pritom z uhlia vzniká popol chudobný na flogistón. Úloha vzduchu pri horení je podľa tejto teórie len nepriama – vzduch pomáha flogistónu prenášať.

Teória mala veľký úspech v metalurgii, kde pretrvala až do 19. storočia. Predpokladalo sa, že kovy sú zložené z flogistónu a popola (zeminy), ktorý je pre každý kov iný. Pri žíhaní z kovov flogistón uniká a kov sa mení na zeminu. Opačným procesom, žíhaním zeminy s uhlím prechádza flogistón z uhlia do zeminy a mení ju na kov. Vzácné kovy (zlato, striebro) majú flogistón veľmi pevne viazaný, tak, že sa ani veľmi silným žíhaním nedá z nich vypudiť a premeniť tieto kovy na zeminy. (*Zemina* bola v dnešnom ponímaní vlastne ruda.)

Teória flogistónu bola prvou teóriou, ktorá umožňovala jednotne vysvetliť celý rad chemických reakcií. Chemici 18. storočia ju prijali a ďalej rozvíjali. Stahlovi nasledovníci prisúdili flogistónu neskôr hmotnú formu. Problém s úbytkom váhy chápali tak, že pri horení dreva, papiera a iných spáliteľných látok zostávalo len malé množstvo popola alebo sadzí, teda že flogistón musel uniknúť. Váhu plynov nebrali spočiatku do úvahy. Hoci už alchymistom bolo známe, že pri hrdzavení váha narastá, tento problém sa nepovažoval za veľmi dôležitý. Zástancovia flogistónovej teórie boli ochotní pripustiť, že pri hrdzavení má flogistón zápornú váhu.

Ako sme už niekoľkokrát spomenuli, chemici sa vo svojich výskumoch zaoberali najmä tuhými a kvapalnými látkami. Plyny, hoci ich aj pozorovali, neskúmali. Nevedeli ani

8 Koniec flogistónovej teórie a vznik vedeckej chémie

Koncom 18. storočia sa nazhromaždilo veľké množstvo experimentálnych materiálov, ktoré bolo treba systemizovať na základe princípov jednej teórie, ale práce obsahujúce nové poznatky neboli pre tento účel dostatočne kvantitatívne spracované. V mysliach chemikov sa naďalej udržiavali predstavy alchymistov, napríklad viera v možnosť transmutácie. Stále sa napríklad verilo i tomu, že varom vody vzniká „zemina“, pretože po odparení zostáva po nej tuhý zvyšok, a čím sa odparí viac vody, tým viacej „zeminy“ vzniká. Tento poznatok sa získal experimentálne pri destilácii vody v sklenených destilačných aparátúrach. V roku 1770 sa tento problém pokúsil riešiť Antoine Laurent Lavoisier. Jeho pokus prebiehal 101 dní. V nádobe vreľa voda, jej pary kondenzovali a vracali sa späť do varnej nádoby, takže nedochádzalo k jej stratám. Nádoba aj voda boli pred pokusom aj po ňom presne odvážené. Ukázalo sa, že ani celková váha aparatúry, ani váha vody sa nezmenili. Odkiaľ sa však vzala usadenina? Táto usadenina pochádzala zo sklenej aparatúry – dlhodobý styk vody so sklom (najmä ak nie je veľmi kvalitné) spôsobuje jeho leptanie. Presné odváženie jednotlivých súčastí pokusného zariadenia ukázalo, že voda neubudla, čiže sa nemohla na „zeminu“ premeniť.

Ďalší pokus, ktorý stojí za zmienku, bol pokus s diamantom. Diamant bol zahrievaný v uzavretej nádobe dovedy, kým nezmizol. Vzduch obsahoval po pokuse ten istý plyn ako po horení uhlia (oxid uhličitý), čo dokazovalo, že diamant je svojím zložením uhlíu blízky.

Pokusy so vznikom okovín na kovoch (cín, olovo) dokázali, že ak prebieha reakcia v uzavretej nádobe, váha celého systému sa nezmení. Zmenila sa až po otvorení nádoby, pričom vnikal dnu vzduch. Okoviny sú povrchové vrstvičky, ktoré sa tvoria na kove (najmä na železe) pri zahrievaní a kovaní. Sú to vlastne oxidy príslušného kovu. Tento termín sa v súčasnosti už používa málo, je spojený výlučne s kováckym spracovaním železa. Týmto spôsobom Lavoisier dokázal, že kov sa mení na okoviny nie vďaka strate flogistónu, ale spôsobuje to zlučovanie kovu s časťou vzduchu. Tieto i niektoré ďalšie Lavoisierove práce znamenajú *koniec flogistónovej teórie*.

Riešením problému – prečo sa na horenie spotrebuje iba jedna pätina objemu vzduchu – prišiel Lavoisier k záveru, že vzduch je zmesou dvoch plynov. Jedným je Priestleyov „deflogistónovaný vzduch“, ktorý spôsobuje horenie a hrdzavenie. Lavoisier ho nazval *oxygin*, neskôr *oxygène*, čiže kyslík, pretože predpokladal, že je nutnou súčasťou všetkých kyselín (z latinského *oxys* – kyslý a gréckeho *gennaio* – tvoriť). V tomto sa síce mýlil, ale táto analógia sa dodnes zachovala v názvosloví. Druhá časť vzduchu zaberajúca približne štyri pätiny jeho objemu – Rutherfordov „flogistónovaný vzduch“, bola označená ako samostatná látka a dostala názov *azot* (z gréckeho *neživý*), teda dusík. Neskôr dostal názov *nitrogène* – tvoriaci sanitru (sal nitri), keďže sa ukázalo, že je dôležitou súčasťou sanित्रy, teda dusičnanu draselného.

Lavoisier bol presvedčený, že proces, ktorý udržuje život – dýchanie, je prakticky zhodný s horením. Už predtým sa vedelo, že živočíchy vydychujú oxid uhličitý. Pri presnom kvantitatívnom spracovaní sa ukázalo, že pri dýchaní sa na oxid uhličitý premení len časť kyslíka. Súčasne zistil, že pri spaľovaní Cavendishovho plynu (vodíka) vzniká len a len voda. Zistil, že voda je zlúčenina kyslíka a druhého plynu, ktorý dostal názov *hydrogène* – tvoriaci vodu (z latinského *hydor* – voda), teda vodík. Tým sa zároveň vysvetlilo, kam sa pri dýchaní

stratila časť kyslíka: premenila sa na vodu. Zistenie, že voda je zložitá látka a nie základný element – živel, bolo veľmi dôležité pre tvorbu nového obsahu pojmu *prvok*.

Zhodnotenie celého radu Lavoisierových výskumov, najmä tých, pri ktorých sa používalo váženie, vyústilo do formulovania zákona o zachovaní váhy látok v priebehu chemických reakcií. Je to zákon známy pod súčasným názvom *zákon zachovania hmotnosti látok*. Nevie sa, kedy ho Lavoisier po prvý raz formuloval, ale postup realizácie jeho pokusov svedčí o cielenej práci dokázať ho. Explicitne bol formulovaný v roku 1789 v spise *Traité élémentaire de chimie* (Základné pojednanie o chémii).



Obr. 22 Dvojportrét – A. L. Lavoisier a jeho manželka Marie-Anne Pierette Paulze (autor Jacques-Loius David, asi 1788)

Vzdelaná Marie sa za Lavoisiera vydala ako trinásťročná a čoskoro po svadbe sa začala zaujímať o jeho vedeckú prácu. Ovládala angličtinu a latinčinu, z ktorých prekladala vedecké práce, výborne kreslila a ilustrovala všetky manželove práce, čo veľmi prispelo k ich názornosti a zrozumiteľnosti, počas experimentov sedela v laboratóriu a robila zápisy a nákresy zo všetkých činností, ktoré následne vyhodnocovala a spracovávala. Až do Lavoisierovej smrti bola jeho pravou rukou – vedeckou spolupracovníčkou a poradcom, laboratórnou asistentkou, prekladateľkou, ilustrátorkou, sekretárkou, a ako sa povrávalo, aj šéfom.

Nové poznatky Lavoisiera a jeho spolupracovníkov spôsobili racionalizáciu chémie a úplný pád predstáv o základných elementoch, s ktorými sa myšlienkovy operovalo viac ako dve tisícročia.

V už spomínanej knihe *Traité élémentaire de chimie* zhrnul Lavoisier dovtedajšie vedomosti z chémie spolu s najnovšími teóriami a použil v nej nové názvoslovie. Ihneď po jej vydaní mala veľký ohlas, pozitívny, ale aj negatívny (predovšetkým od zarytých zástancov flogistónovej teórie). Je to vlastne prvá učebnica chémie v súčasnom ponímaní. Bola veľmi populárna a preložili ju do viacerých jazykov.

Ďalším prelomovým Lavoisierovým dielom bola kniha *Méthode de Nomenclature chimique* (Metóda chemického názvoslovia) z roku 1787. Nomenklatúra použitá v tejto knihe je prvé racionálne názvoslovie, ktorého zásady sa používajú a rozvíjajú dodnes. Opustila sa tradícia pomenúvania látok podľa miesta nálezu alebo spôsobu výroby, prípadne prípravy. Napríklad kyselina sírová, ktorá sa volala „vitriolový olej“, dostala teraz názov *kyselina* (po francúzsky *acide*) podľa vlastností a *sírová* (po francúzsky *sulfurique*) podľa základného prvku, ktorý ju tvorí. V názvosloviach viacerých jazykov (napríklad vo francúzštine, nemčine, angličtine, ruštine) sa iné mocenstvo v názve vyjadrilo pomocou odlišnej prípony: *acide sulfurique* na rozdiel od *acide sulfureux* (kyselina siričitá). V češtine i slovenčine (do ktorej bolo české názvoslovie prebrané) udávajú číselnú hodnotu mocenstva názvoslovné prípony. Toto názvoslovie však bolo vytvorené až v 19. storočí a pre slovenčinu upravené v 20. storočí.

V predchádzajúcom texte sme si demonštrovali vznik vedeckej chémie na niekoľkých príkladoch, ktoré pomohli ukázať postupy pri riešení jednotlivých problémov. V tomto období nastal veľký rozmach nielen v teoretickom výskume, ale aj v praktickej činnosti chemikov spojenej s počiatkami priemyselnej výroby. Začala sa napríklad kontrola čistoty vôd, výroba pušného prachu, zavádzalo sa verejné osvetlenie ulíc a podobne. V kontinentálnej Európe sa zavádzal metrický systém mier a váh. Praktické úlohy a teoretický výskum sa pritom vzájomne ovplyvňovali.

Na záver tejto kapitoly je potrebné zmieniť sa o dvoch dôležitých problémoch obdobia vedeckej chémie. Je to *vývoj a pravdivosť teórií*, ako aj *priorita objavov* a spory okolo nej.

V priebehu celého vysokoškolského štúdia študenti zisťujú, že určitý problém sa dá riešiť alebo opísať viacerými postupmi za použitia rôznych teórií. Často sa vedú vášnivé spory o tom, či je na riešenie daného problému správne použiť tú alebo inú teóriu, ako hodnotiť staršiu teóriu a podobne. Je treba si uvedomiť, že každá hypotéza alebo teória je určitá myšlienková konštrukcia, ktorú si tvoríme na objasnenie a opis širšieho okruhu pozorovaných javov. Práve hĺbka a šírka našich pozorovaní daných javov určuje hĺbku a pravdivosť vzniknutej teórie. Tým si možno vysvetliť, prečo vôbec vznikla teória flogistónu a prečo musela napokon padnúť. Prípady flogistónovej teórie je extrémny prípad, vo vývoji vedy sa málokedy vyskytujúci, kedy dochádza k úplnému vyvráteniu určitej teórie. Pritom nemožno povedať, že by táto teória vychádzala z nevedeckých základov, iba ich výklad sa uberal nesprávnym smerom. Vedecké hypotézy a teórie sú naše myšlienkové pomôcky pre opis a vysvetľovanie prírodných javov, ktoré do dôsledkov nepoznáme. Tým sa líšia od prírodných zákonov, ktoré sú formulovaním pozorovanej prírodnej zákonitosti bez našich vysvetlení a pomocných predstáv.

Ak sledujeme podrobne históriu vedy, môžeme často naraziť na spor, kto je vlastne objaviteľom určitého zákona, zlúčeniny, prvku a podobne. V predchádzajúcom texte sa často

spomínal Lavoisier ako objaviteľ mnohých nových poznatkov. V sovietskej či ruskej literatúre uvádzajú ako autora viacerých týchto objavov Lomonosova. Skutočne, mnohé z objavov, ktorých prvenstvo sa pripisuje Lavoisierovi, urobil aj petrohradský profesor Michail Vasilievič LOMONOSOV (1711 – 1765) (obr. 23), podľa písomných dokumentov neraz aj o niekoľko desaťročí skôr. (Napríklad zákon zachovania hmotnosti objavil Lomonosov v roku 1756, Lavoisier v rokoch 1772 – 1777.) Prečo sa teda vo svete tieto objavy neprispisujú jemu? Lomonosov totiž väčšinu svojich prác zanechal v podobe rukopisov, ktoré boli publikované až neskôr, po jeho smrti, prípadne svoje výsledky šíril len súkromnými listami niektorým vedcom v zahraničí. Ak aj niečo publikoval, tak to bolo väčšinou v ruštine, ktorej európski učitelia nerozumeli. Nestali sa teda včas verejným duchovným majetkom. Na rozdiel od Ruska, vo Francúzsku, Anglicku, v Nemecku alebo Švédsku už vychádzali časopisy, kde sa dali publikovať najnovšie vedecké práce a objavy. Tým sa zaisťovala vzájomná informovanosť vedcov a zároveň bola možná oponentúra uverejnených prác, ktorá sa často i využívala. Možnosť oponentúry totiž pri rozvoji vedy nesmierne pomáha.



Obr. 23 M. V. Lomonosov

Aj v súčasnosti sa občas stáva, že určitý objav publikujú súčasne viacerí autori, čiže k nemu dospeli v rovnakom období. Vyplýva to z toho, že daný objav neprichádza zrazu ako blesk z jasného neba, ale dospeje sa k nemu vtedy, ak sú splnené najmä dve nasledujúce podmienky.

V prvom rade je to určitá nutná úroveň vedy. Spomeňme si napríklad, aké nesmierne množstvo experimentov bolo treba vykonať, kým sa od elementov – živlov, ktoré boli vlastne zosobnením určitých vlastností, dospelo k pojmu prvkov ako látok, z ktorých sa skladajú zlúčeniny. To súčasne umožnilo úvahu, že vlastnosti zlúčenín nie sú dané priemerom vlastností prvkov. Toto je príklad *myšlienkového základu vedy*.

Druhým rozhodujúcim faktorom pri rozvoji vedy je úroveň techniky, hoci o nej vo vedeckých prácach väčšinou nebýva ani zmienka. Napríklad v statiach o Lavoisierových pokusoch sa nehovorí, kto mu skonštruoval sklenené aparátúry alebo váhy o určitej citlivosti a presnosti. Ale bez dobrých a citlivých váh, na výsledky ktorých sa mohol spoľahnúť, by jeho objavy neboli možné. Chemici vždy potrebovali a potrebujú technikov, napríklad sklárov, jemných mechanikov, ktorí im pripravujú aparátúry a zariadenia. Vývoj techniky v mnohých i nechemických odvetviach teda značne podmieňuje možnosti chemických objavov. V súčasnosti sú napríklad presná mechanika, optika, elektronika a iné odvetvia techniky nutné pre vedecký výskum, ale aj pre praktické úlohy, ako je napríklad analýza látok. Tvoria tak *technickú bázu* vedného odboru chémie.

9 Základy atómovo-molekulových predstáv

V tejto kapitole sa budeme zaoberať vývojom chémie v prvej polovici 19. storočia, kedy sa budovali kvantitatívne empirické zákony a na ich základe atómovo-molekulová teória látok.

Najskôr si načrtne stav technického vývoja a ekonomickej úrovne vtedajšej spoločnosti. Ako sme už spomínali, koncom 18. storočia patrilo zostrojenie parného stroja a používanie uhlia k najdôležitejším objavom meniacim technickú úroveň výroby. Až dovtedy vládla remeselná, v krajnom prípade manufaktúrna výroba, ktoré boli založené na ručnej práci. Pre prechod k továrenskej výrobe bol potrebný racionálny prístup aj v chémii. Teoretické poznatky z chémie získané v 18. storočí viedli k veľkým úspechom aj v praktickej technickej a experimentálnej chémii. Chémia sa v 19. storočí stala jednou z hybných síl priemyselnej revolúcie.

Ako sme už spomenuli, v Anglicku bolo nahradené drevo a drevné uhlie uhlím a koksom, a to jednak na kúrenie, ale predovšetkým na výrobu železa. Vtedy nastal problém so skujňovaním železa, čiže s odstraňovaním prebytočného uhlíka zo surového železa, nakoľko po zavedení používania koksu sa v peciach na výrobu železa zvýšila teplota nad hodnotu 1 300 °C, pri ktorej sa uhlík v tekutom železe rozpúšťa a jeho obsah dosahuje až také hodnoty, že sa železo stáva nekujným. Z toho vyplynula nová úloha – odstrániť prítomné nežiaduce prímеси, nielen uhlík, ale aj kremík, fosfor a mangán a získať kujné železo.

V druhej polovici 18. storočia bol zavedený postup na skujňovanie železa nazývaný *pudlovanie*, ktorú rozpracoval v rokoch 1773 – 1774 Angličan Henry CORT (1740 – 1800). Pri tomto procese sú kov a uhlie od seba oddelené a vypaľovanie uhlíka zo surového železa sa robí pomocou dymových plynov obsahujúcich veľké množstvo kyslíka. Surové železo sa najprv roztaví v plameňovej peci pomocou dymových plynov, tavenina sa potom premiešava, čím sa dostane do styku s nadbytočným kyslíkom z dymových plynov. Uhlík sa zo surového železa vypaľuje, tým sa však zvyšuje teplota tavenia vsádzky, až táto napokon prejde do cestovitého stavu.

V 19. storočí sa vlastne začala vo veľkom vyrábať *ocel'* potrebná na strojové súčiastky. Niektorí autori pri tejto príležitosti hovoria o zmene doby železnej na oceľovú. Až v druhej polovici 19. storočia sa výroba ocele pudlovaním začala nahrádzať Bessemerovými konvertormi a Siemensovými a Martinovými pecami.

Ostatné oblasti výroby prešli podobným vývojom ako výroba železa a ocele. Napríklad textilný, sklársky a papierenský priemysel sa nemohli rozvíjať bez surovinovej bázy obsahujúcej kyselinu sírovú, sódu a chlór. Na pokrytie zvýšenej spotreby sódy sa nedali použiť jej obmedzené prírodné náleziská. Koncom 18. storočia (v roku 1791) Nicolas LEBLANC (1742 – 1806) vynašiel spôsob výroby sódy z chloridu sodného, kyseliny sírovej, vápenca a uhlia. Sóda bola potrebná pre textilný, sklársky, papierenský a farbiarsky priemysel, na výrobu mydla a na pranie. Leblancov spôsob bol v roku 1863 nahradený Solvayovým spôsobom (Ernest SOLVAY, 1838 – 1922), ktorý bol ekonomickejší v spotrebe paliva a získal sa ním čistejší produkt. Tento výrobný postup sa používa dodnes.

V textilnom a papierenskom priemysle sa nahrádzalo bielenie pomocou kyslého mlieka alebo slnenia na tráve bielením pomocou kyseliny siričitej a chlóru.

Výroba kyseliny sírovej sa zdokonalila, zaviedla sa výroba v olovených komorách, ktorá sa používala ešte v prvej polovici 20. storočia. V Európe sa podarilo vyrobiť porcelán, ktorý sa dosiaľ dovážal z Číny, kde bol známy už od 7. storočia. Zaviedla sa výroba cukru z cukrovej repy, čím sa Európa odbremenila od dovozu trstinového cukru zo zámoria. Práce chemikov ovplyvnili aj ďalšie odvetvia, ako garbiarstvo, farbiarstvo, pivovarníctvo a iné.

V oblasti teoretickej chémie bola prvá polovica 19. storočia obdobím tvorby a dokazovania atómovo-molekulovej teórie. Na niekoľkých príkladoch si ukážeme, ako sa postupne tvorila teória o atómoch a molekulách a na akých pilieroch empirických zákonov je postavená.

Objavy a skúmanie vlastností mnohých kyselín a ich reakcií s látkami zásaditej povahy (hydroxidmi, prípadne uhličitanmi) viedli nielen k formulovaniu definície *neutralizácie* a *solí*, ale viedli aj k viacerým kvantitatívnym poznatkom. Neutralizačnými reakciami sa zaoberal nemecký chemik Jeremias Benjamin RICHTER (1762 – 1807). V trojzväzkovom diele *Anfangsgründe der Stöchiometrie oder Messkunst chymischer Elemente* (Základy stechiometrie alebo umenie merania chemických prvkov), vydanom v rokoch 1792 až 1794, spracoval výsledky analýz mnohých neutralizačných reakcií a solí. Určil relatívne váhové množstvá kyselín a zásad, ktoré sú potrebné na vzájomnú neutralizáciu. Definoval tak *ekvivalentovú váhu* (*ekivalent*). Chemický ekvivalent je konštantné váhové množstvo určitej látky, ktoré zreaguje bez zvyšku s určitým váhovým množstvom inej látky. Zaviedol tu pojem *stechiometria* (z gréckeho στοιχειο – prvok, μετρο – merať), ktorý definoval ako „umenie (náuku), ktoré meria vzájomné kvantitatívne alebo váhové pomery prvkov v zlúčeninách“.

Teraz vyvstala otázka, či je tento vzťah ekvivalentov typický len pre reakcie kyselín a zásad, alebo je to všeobecne platná zákonitosť. Inak povedané, ak sa zlúči prvok X s prvkom Y na nejakú zlúčeninu alebo zlúčeniny, bude ich váhový pomer X:Y vždy rovnaký alebo sa bude meniť? Claude Louis BERTHOLLET (1748 – 1822) bol toho názoru, že tento pomer nie je konštantný. Ak sa syntetizuje látka XY za prebytku látky X, tak vo vzniknutej látke bude obsah látky X zvýšený. Proti tomuto názoru vystúpil Joseph Louis PROUST (1754 – 1826), ktorý na základe mnohých analýz dokazoval, že ak sú látky čisté, majú konštantné zloženie, ktoré je nezávislé od spôsobu prípravy. V rokoch 1801 až 1808 prebiehala medzi Proustom a Bertholletom verejná diskusia, v ktorej Proust dokázal, že Berthollet nemal celkom presné analýzy, prípadne nie celkom čisté látky. Berthollet neskôr uznal svoj omyl a priznal Proustovi správnosť jeho názorov. Takto objavené pravidlo sa dnes nazýva *zákon stálych zlučovacích pomerov* alebo *Proustov zákon* (1799).

Spor Bertholleta a Prousta, vedený asi osem rokov nielen samotnými vedcami, ale aj ich žiakmi, mal pre chémiu kladný efekt. Prispel k objasneniu používaných, nie presne definovaných vedeckých pojmov, ako napríklad *čistá látka* – *chemické individuum*, a z toho vyplývajúcich váhových pomerov prvkov v zlúčeninách.

Až v 20. storočí sa ukázalo, že existujú aj tuhé zlúčeniny, u ktorých môže zloženie v určitých medziach kolísať a nie sú to znečistené látky. Takéto zlúčeniny dostali názov *bertolidy*, na rozdiel od zlúčenín s konštantným zložením, ktoré sa nazývajú *daltonidy*.

Anglický chemik John DALTON (1766 – 1844) (obr. 24) formuloval v roku 1803 *zákon o násobných zlučovacích pomeroch*. Zaoberal sa zlúčeninami, ktoré sú tvorené tými istými prvkami, ale majú rozdielne zloženie. Napríklad keď sledoval oxid uhlíka, ktorý bol kyslý a oxid uhlíka, ktorý bol horľavý a jedovatý, zistil, že napríklad tri gramy uhlíka prvého plynu sa viažu s ôsmimi gramami kyslíka a v druhom plyne na tri gramy uhlíka pripadajú štyri gramy kyslíka. Tieto čísla, osem a štyri, sú v pomere 2:1.



Obr. 24 J. Dalton

Tieto výsledky spolu s výsledkami predchádzajúcich prác potvrdzovali jeho názory, že látky sa musia skladať z veľmi malých čiastočiek, ktoré na počesť Demokrita nazval *atómy*. Hoci sú tieto čiastočky také malé, že ich neumožňoval vidieť ani mikroskop, z výsledkov Daltonových meraní sa dali vyvodiť závery o ich konštantnej relatívnej váhe. Tu Dalton urobil vo svojich úvahách chybu. Predpokladal a vyslovil neopodstatnenú hypotézu, že atómy sa zlučujú vo väčšine zlúčenín v pomere 1:1, len v krajných prípadoch aj v iných pomeroch. Napríklad predpokladal, že sa jeden atóm vodíka zlučuje s jedným atómom kyslíka a tvoria tak vodu. Za tohto predpokladu zostavil Dalton prvú tabuľku *atómových váh* (relatívnych atómových hmotností). Časom sa však, samozrejme, začali hromadiť údaje o tom, že pomer atómov 1:1 vôbec nie je pravidlom. Aj popri spomínaných chybách zohrala uvedená tabuľka v chémii veľmi dôležitú úlohu.

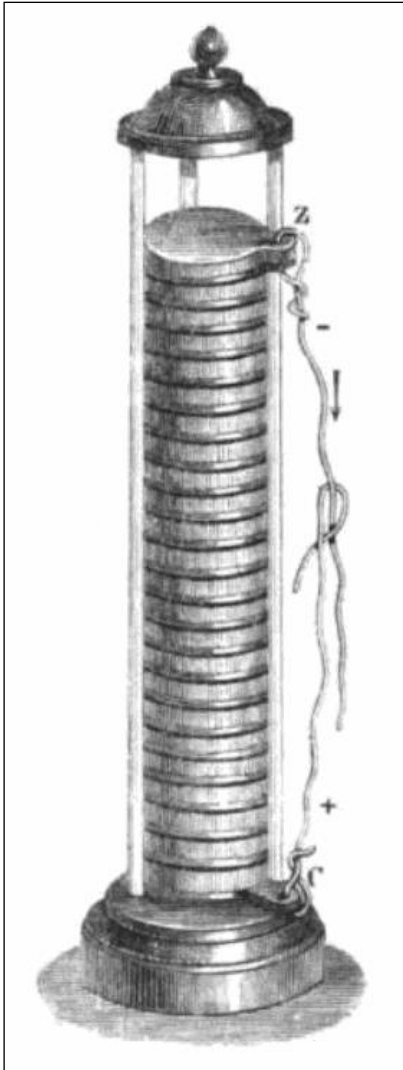
9.1 Použitie elektriny

V tomto období sa pri chemických pokusoch po prvýkrát začína používať elektrina. Prvé vedomosti o elektrine mali už starí Gréci, ktorí poznali, že jantár, po tom, čo sa intenzívne trie, je schopný priťahovať ľahké predmety. V roku 1600 fyzik William GILBERT (1544 – 1603) zistil, že aj viaceré iné látky získavajú trením schopnosť priťahovať drobné predmety. Podľa starého gréckeho názvu jantáru – *elektron* nazval tento jav *elektrinou*.

V roku 1793 Charles Francois SISTERNE DU FAY (1698 – 1739) definoval „dvojakú“ elektrinu, čiže dva opačné náboje. Američan Benjamin FRANKLIN (1706 – 1790) zastával hypotézu, že existuje len jedno elektrické fluidum. Ak ho je málo, tak má predmet záporný náboj, ak ho je na predmete veľa, tak má kladný náboj.

V roku 1800 Alessandro VOLTA (1745 – 1827) zistil, že medzi dvoma rôznymi kovmi ponorenými do vodného roztoku prebieha spojovacím drôtom elektrický prúd. Takto vlastne skonštruoval prvú elektrickú batériu. Volta použil meď a zinok oddelené od seba plstenou vrstvou nasiaknutou zriedenou kyselinou sírovou. Keďže jedna dvojica kovov

nedávala presvedčivé výsledky, urobil pokusy s dvadsiatimi ďalšími dvojicami. Takto bol skonštruovaný takzvaný *Voltov stĺp*, ktorý bol prvým chemickým zdrojom jednosmerného elektrického prúdu umožňujúcim napríklad rozklad vody na vodík a kyslík (obr. 25).



Obr. 25 Voltov stĺp – galvanický článok tvorený niekoľkými sériovo zapojenými elektrickými článkami so zinkovou a medenou elektródou, navzájom oddelenými plst'ou napustenou roztokom elektrolytu

Pri týchto pokusoch sa zistilo, že rozkladom vody vzniká dvojnásobný objem vodíka v porovnaní s kyslíkom. Do týchto čias sa považoval pomer vodíka a kyslíka vo vode za rovný 1:1. Z uvedeného pokusu však vyplývalo, že objemový pomer oboch prvkov je 2:1.

Nové dôkazy pre rozvoj atómovej teórie priniesli práce francúzskeho chemika Josepha Louisa GAY-LUSSACA (1778 – 1850). Tento bádateľ spolu s Alexandrom von HUMBOLDTOM (1769 – 1859) skúmal objemové pomery pri reakciách plynov. Výsledky zovšeobecnil v roku 1808 vo forme *zákona stálych objemových pomerov*: Objemy plynov vstupujúcich do reakcie, ako aj objemy vzniknutých produktov sú pri rovnakej teplote a pri rovnakom tlaku v pomere malých celých čísel.

Správne vysvetlenie zákona stálych objemových pomerov podal v roku 1811 taliansky fyzik Amedeo AVOGADRO (1776 – 1856) tým, že zaviedol predstavu o *molekule* ako najmenšej časti plynu. Základom jeho predstáv bolo to, že molekuly v plyne nemusia byť zložené len z atómov rôznych prvkov, ale aj z atómov toho istého prvku. Avogadrova

hypotéza znela: Rovnaké objemy plynov majú pri rovnakom tlaku a rovnakej teplote rovnaký počet *molekúl plynu*. Predtým sa predpokladalo, že prvky sú zložené z atómov; teraz Avogadro zaviedol predpoklad o molekulách prvkov. Táto jeho hypotéza bola vo všeobecnosti prijatá až po jeho smrti v roku 1860. Jej prijatiu bránili rôzne dôvody, najmä to, že chemici boli zameraní skôr experimentálne a nedôverovali čisto teoretickým a príliš prevratným úvahám.

9.2 Stanovenie atómových váh

Stanovenie ekvivalentu a zákony stálych a násobných zlučovacích pomerov, ako aj Avogadrov zákon, otvárali možnosť stanovenia relatívnych atómových, resp. molekulových hmotností, nazývané v tom čase skrátene atómové váhy. Ekvivalent bolo treba násobiť číslom, ktoré má dnes význam stechiometrického mocenstva a súviselo s písaním vzorcov. (Napríklad Dalton písal vodu HO, amoniak NH a podobne.) Zistiť mocenstvo však bolo veľmi problematické. Predpokladalo sa, že vodík je vo svojich zlúčeninách jednomocný. Ak sa však predpokladalo, že vzorec vody je HO, atómová váha kyslíka bola osem a všetky atómové váhy stanovené analýzou oxidov boli chybné. Našťastie, atómové váhy bolo možné už vtedy stanoviť i inými postupmi.

V roku 1819 francúzsky chemik Pierre Louis DULONG (1785 – 1838) a fyzik Alexis Thérèse PETIT (1791 – 1820) dokázali závislosť špecifického tepla prvkov v tuhom skupenstve od ich atómových váh. Nimi objavená zákonitosť – *pravidlo špecifických tepl*, resp. *Dulongovo a Petitovo pravidlo* – hovorí, že súčin špecifického tepla a atómovej váhy je konštantný a v jednotkách používaných v súčasnosti sa rovná $26,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Táto veličina je vlastne mólová tepelná kapacita. Pomocou tohto pravidla vypočítali atómové váhy dvanástich kovov a síry. Výpočty neboli veľmi presné (ako sa neskôr zistilo, pravidlo platí len pre prvky s relatívnou atómovou hmotnosťou vyššou ako 40 a pri vyšších teplotách), ale poskytovali riešenie v prípadoch, keď bol známy ekvivalent, ale nepoznal sa koeficient, ktorým ho treba vynásobiť, aby sa získala pomerná atómová váha prvkov. Problém spôsobovala nejasnosť pojmu „mocenstvo“ prvkov.

Ďalší nezávislý spôsob stanovenia atómovej váhy poskytuje *zákon izomorfizmu*. Bolo známe, že ak kryštalizujú dve látky z jedného roztoku, v niektorých prípadoch vzniknú kryštály obsahujúce jednu i druhú látku. Vznikajú takzvané *zmesové kryštály*. Býva to vtedy, keď obidve látky majú analogické chemické zloženie, v čistom stave kryštalizujú v rovnakej kryštalografickej sústave a majú podobný tvar kryštálov. Takéto látky sa nazývajú *izomorfné* a kryštály *zmesové*.

Nemecký chemik a mineralóg Eilhard MITSCHERLICH (1794 – 1863) z analógie chemického zloženia izomorfných látok odvodil záver, že tieto látky musia mať podobné chemické vlastnosti. Neskôr však tento názor pozmenil v tom zmysle, že izomorfia nezávisí natoľko od vlastností atómov, ale skôr od ich počtu. Odvodený zákon znie: Rovnaký počet atómov zlúčených rovnakým spôsobom dáva rovnakú kryštalickú formu, ktorej typ nezávisí od chemických vlastností látok, ale len od počtu a veľkosti atómov. Týmto spôsobom bolo možné zistiť počet častíc v látkach neznámeho zloženia, ktoré tvorili zmesové kryštály, čiže boli izomorfné s látkami známeho zloženia.

9.3 Atómové váhy a symboly prvkov

Vývoj pri stanovovaní atómových váh bol zložitý. Spočiatku sa pre ich vyjadrovanie používal ako základ najľahší z vtedy známych prvkov vodík, ktorému bola prisúdená hodnota atómovej váhy jedna. Pre praktické stanovovanie nebol tento základ veľmi vhodný, pretože sa obvykle stanovovali pomerné váhy kyslíkatých zlúčenín a v tejto stupnici mala pomerná atómová váha kyslíka hodnotu 15,9.

Vedúcou osobnosťou pri riešení problémov atómových váh bol švédsky chemik Berzelius, ktorý preveril analýzy asi 2 000 látok so snahou čo najpresnejšie určiť atómové váhy (obr. 26). V roku 1829 publikoval tabuľku obsahujúcu 53 vtedy známych prvkov s určenými pomernými atómovými váhami so základom pre kyslík rovným 100. Tieto atómové váhy sú na tie časy prekvapivo presné. Rádové chyby sú len pri trinástich prvkoch, ako napríklad dvojnásobná hodnota atómovej váhy prvkov tvoriacich dvojatómové molekuly. Pri svojich výskumoch sa opieral o práce Daltona, Dulonga, Petita, Mitscherlicha, ale Avogadrovu hypotézu neuznával.

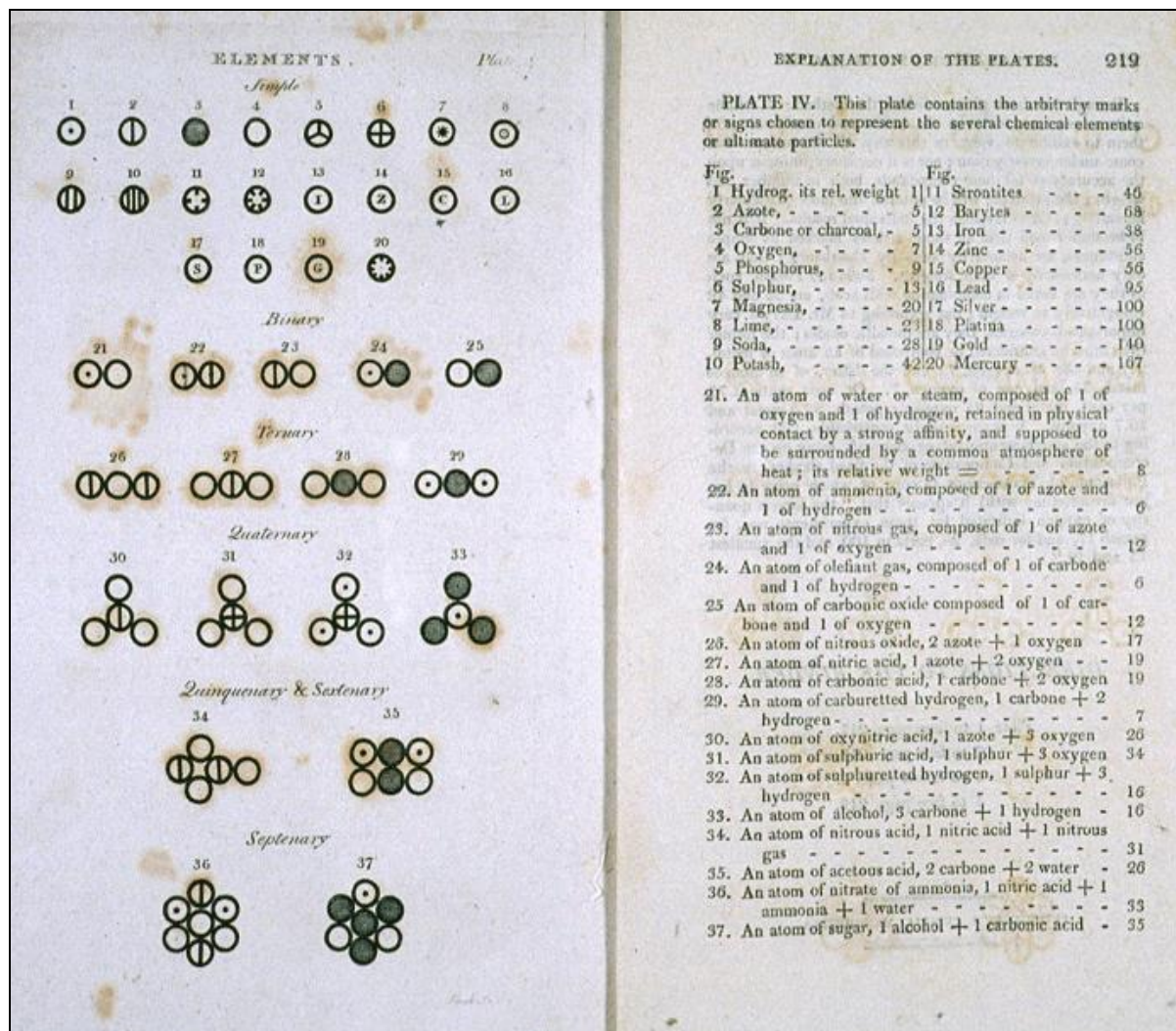


Obr. 26 J. J. Berzelius

Už niekoľko rokov pred publikovaním tejto tabuľky Berzelius navrhol a začal i používať symboly pre označovanie prvkov, ktoré sa používajú doposiaľ. Už predtým Dalton navrhol používať ako symboly prvkov krúžky s určitými rozlišovacími znakmi, ale tento spôsob bol ťažkopádny (obr. 27). Preto sa ujal Berzeliov návrh označovať atómy prvkov podľa prvého písmena ich latinského názvu, prípadne pre rozlíšenie pridať ďalšie písmeno z názvu. Zavedenie týchto symbolov umožnilo zapisovať priebeh chemických reakcií rovnicami s vlastnosťami algebrických rovníc.

Okrem uvedených prác rozpracoval Berzelius takzvanú *dualistickú teóriu* chemických zlúčenín. Podľa tejto teórie sa pri zlučovaní prvkov atómy priťahujú k sebe opačnými pólmi, pričom si kompenzujú elektrické náboje. Preto je každá zlúčenina zložená z dvoch častí zviazaných do jedného celku elektrochemickými silami a žiadne ďalšie sily neexistujú. Každú látku, aj keď sa skladá z viacerých prvkov, možno rozdeliť na kladnú a zápornú zložku. Napríklad síran sodný sa podľa tejto teórie skladá z kyseliny sírovej a žieravého

nátronu (hydroxidu sodného). Každá z týchto častí sa zase rozdeľuje na dve časti. Tak rozdeľoval zlúčeniny na zlúčeniny prvého, druhého a tretieho poriadku. Medzi zlúčeniny prvého poriadku patria oxidy, zlúčeninami druhého poriadku sú soli a zlúčeniny tretieho poriadku sú napríklad kamence. Táto teória vyhovovala pre mnohé anorganické zlúčeniny, ale bola ťažko použiteľná pre zlúčeniny organické a nepoužiteľná na vysvetlenie zloženia molekúl plynov.



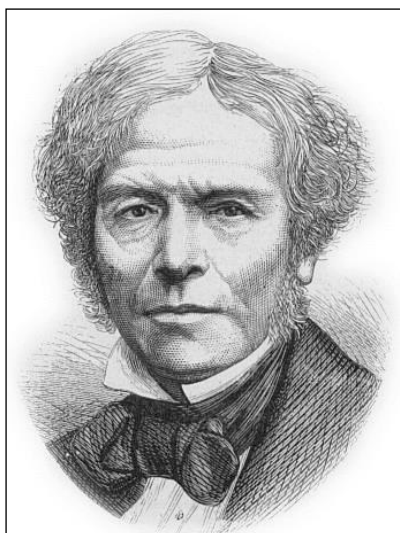
Obr. 27 Dvojstrana z Daltonovej knihy *A New System of Chemical Philosophy* (Nový systém chemickej filozofie, Manchester 1808). Vľavo sú Daltonove symboly pre niektoré atómy a z nich zložené zlúčeniny, podľa vtedajších predstáv o ich zložení (napr. atóm vody: 1 vodík + 1 kyslík, atóm amoniaku: 1 dusík + 1 vodík). Nepoužíva tu pojem „molekula“, ale „atóm zlúčeniny“. Pre dusík použil Lavoisierove pomenovanie „azot“. Na pravej strane sú vysvetlivky: 1 vodík, 2 dusík, 3 uhlík, 4 kyslík, 5 fosfor, 6 síra, 7 horčík, 8 vápnik, 9 sodík, 10 draslík, 11 stroncium, 12 bárium, 13 železo, 14 zinok, 15 meď, 16 olovo, 17 striebro, 18 platina, 19 zlato, 20 ortuť

9.4 Elektrolýza

V stati o začiatkoch využívania elektriny sme spomínali Voltov stĺp ako zdroj jednosmerného elektrického prúdu. Ďalší, kto sa zaoberal výskumom elektrochemických vlastností látok, konkrétne rozkladom látok elektrickým prúdom, bol sir Humphry Davy. Zistil, že ak chce získať napríklad sodík, vápnik, prípadne niektoré ďalšie kovy elektrolýzou z roztokov, získaval vždy vodík a nastával rozklad vody. Preto v roku 1807 uskutočnil elektrolýzu z tavenín. Z taveniny hydroxidu sodného a draselného pripravil sodík a draslík. Okrem toho pripravil elektrolýzou tavenín i kovy alkalických zemín, horčík, chlór, kremík a bór.

Jeho žiak Michael FARADAY (1791 – 1867) rozpracoval teoreticky rozklad látok elektrickým prúdom a pomenoval ho *elektrolýza*. Vodivý roztok alebo taveninu nazval *elektrolytom*, zaviedol pojmy *elektróda*, *katóda* a *anóda*. Reálne existujúce častice putujúce k elektródam nazval *ióny* (z gréckeho *ίών* – idúci) a podľa toho, ku ktorej elektróde počas elektrolýzy v roztoku putujú, ich pomenoval *katióny* a *anióny* (obr. 28).

a



b

1. ἤλεκτρον, and ὀδός, a way.
2. ἄνω, upwards, and ὀδός, a way.
3. κατά, downwards, and ὀδός, a way.
4. ἤλεκτρον, and λύω, solve. Noun, electrolyte; verb, electrolyze.
5. ἀνιών, that which goes up. [Neuter participle.]
6. κατιών, that which goes down.

Obr. 28 Michael Faraday: **a** portrét, **b** úryvok z článku *On Electrical Decomposition* (O elektrickom rozklade) uverejnenom v roku 1834 v časopise *Philosophical Transactions of the Royal Society* – slovníček gréckych slov, z ktorých pochádzajú nové, Faradayom vytvorené termíny použité v článku: 1 elektróda – z gréckeho *ηλεκτρον* (elektrón) + *οδός* (*odós* – cesta), 2 anóda – *άνω* (*áno* – hore) + *οδός* (*odós* – cesta), 3 katóda – *κατά* (*katá* – dole) + *οδός* (*odós* – cesta), 4 elektrolyt, elektrolýza – *ηλεκτρον* (elektrón) + *λύω* (*lyó* – rozpúšťať), 5 ανιών (*anión*) – ten, ktorý ide hore, 6 κατιών (*katión*) – ten, ktorý ide dole

V roku 1834 Faraday zistil, že rovnaké množstvo náboja rozkladá rôzne elektrolyty v pomere ich ekvivalentov. Hoci zo zákonov objavených Faradayom by sa boli mohli tiež vypočítať pomerné atómové váhy, bránili tomu subjektívne príčiny v myslení vedcov, pretože odporovali iba nedávno prijatej teórii o existencii atómu a jeho nedeliteľnosti. Pravdivosť Faradayových zákonov, možnosť vypočítania pomerných atómových váh a pojem základnej častice elektriny („atóm“ elektriny – *elektrón*) sa potvrdili a prijali až koncom 19. storočia.

V prvej polovici 19. storočia boli formulované mnohé skutočne základné empirické prírodné zákony, na podklade ktorých sa mohol vytvoriť celkom reálny pohľad na deje v chémii. Teoretické zhodnotenia experimentálnych poznatkov však boli obvykle jednostranné a často až extrémne (napríklad Berzeliova dualistická teória). Existovali rôzne teoretické predstavy, ktoré si protirečili. Predstavy o atómoch a molekulách neprijali za svoje často ani mnohí poprední vedci. Nevedeli sa napríklad zhodnúť ani na veľkosti pomerných váh atómov a molekúl – viedli spory, či je pomerná váha molekúl dvojnásobkom pomernej váhy atómov. Ich pochybnostiam sa nemožno diviť, pretože tieto predstavy sa zakladajú na nepriamych argumentoch, nakoľko priame jednoznačné dôkazy chýbali. V tomto období sa nachádza vývoj v stave veľkého názorového chaosu v náhľadoch na základné otázky zloženia látok, čiže v názoroch na existenciu atómov, molekúl, respektíve na hodnoty pomerných atómových váh. Príčinu tohto chaosu možno vidieť v tom, že sa veľké množstvo nahromadených empirických poznatkov dostalo do protikladu s ich nejednotným teoretickým spracovaním.

Bola táto situácia vo vývoji vedy nejako mimoriadna a neobvyklá alebo bola celkom zákonitá a samozrejماً a iba z nášho dnešného pohľadu je už ťažko pochopiteľná? Dnes už určite nikto nepochybuje o existencii atómov a molekúl, ale ešte pred relatívne krátkym časom, pred 80 – 90 rokmi, áno. Ako teda prebieha vývoj vedy? Na akých základoch vývoj vedy stojí? Odpoveď sa pokúsime dať slovami profesora Ladislava Kováča z jeho úvahy o poslaní stredovekej univerzity:

„Stredoveká univerzita chcela byť *universitas veritatum*, celok právd. Pravdy boli hotové, dopredu určené, išlo len o ich dokazovanie. Dnes uznávame, že nijakých hotových právd niet. Poznávanie nie je odhaľovaním právd, ale vyvracaním nepráv, znižovaním neznalostí, odstraňovaním fabulácií (predsudkov). Moderná univerzita je *universitas defabularum*, inštitúciou na odstraňovanie predsudkov. Zmenšenie neznalostí je výsledkom skúšania, robenia chýb a vyberania toho, čo v previerke s realitou obstálo.“ (Ladislav Kováč, Univerzita Komenského a Slovensko, *Mosty* 3, 14. 1. 1997)

10 Vznik organickej chémie

Pravdepodobne už v čase objavu ohňa človek rozdeľoval látky na horľavé a nehorľavé. K horľavým látkam patrilo drevo a iné rastlinné materiály, ale aj tuky a oleje, ktoré boli rastlinného i živočíšneho pôvodu. Voda, piesok, kamene a iné látky minerálneho pôvodu nehoreli. Už oddávna tak bol pozorovaný určitý súvis medzi schopnosťou látok horieť a ich pôvodom zo živej alebo neživej prírody. Samozrejme, že boli známe i určité výnimky, ako napríklad horľavá síra a asfalt alebo nehorľavé kosti. Nahromadenie poznatkov v 18. storočí ukazovalo, že nie je úplne vyhovujúce pripisovať materiálu pôvod podľa horľavosti.

U materiálov rôzneho pôvodu sa však pozorovali aj iné rozdiely. Látky pochádzajúce z neživej prírody boli napríklad termicky stále. Vyržali zahrievanie a v prípade, že sa roztavili alebo vyparili, po ochladení sa opäť obvykle zmenili na pôvodné látky. (Napríklad odparenie vody, roztavenie železa a iných kovov.) Na druhej strane olivový olej, cukor, drevo alebo iné látky pochádzajúce zo živej prírody dávali po zahriatí popol a dym. To, čo zostalo, nemalo s východiskovou látkou nič spoločné a získať tieto látky späť v pôvodnom stave sa žiadnym spôsobom nepodarilo. Uvedené dve skupiny látok sa teda chovali principiálne odlišne.

V roku 1807 navrhol Berzelius označovať látky podobné napríklad cukru, olivovému oleju a podobne ako *organické* látky, čiže pochádzajúce zo živej prírody. Látky podobné napríklad vode, soliam, ktoré pochádzajú z neživej prírody, nazval *anorganické*. Chemikov udivovala premena organických látok na neorganické v prípade, že boli podrobené tvrdšiemu zaobchádzaniu, napríklad zvýšenej teplote, ale opačný dej pozorovaný nebol.

V tomto období panoval takzvaný *vitalistický názor*, čiže predstava, podľa ktorej organické látky vznikajú len účinkom takzvanej *životnej sily* (z latinčiny *vis vitalis*). Organické látky môžu podľa tejto teórie vzniknúť len v tkanivách živých organizmov. Zástancom tejto teórie bol i Stahl, tvorca flogistónovej teórie.

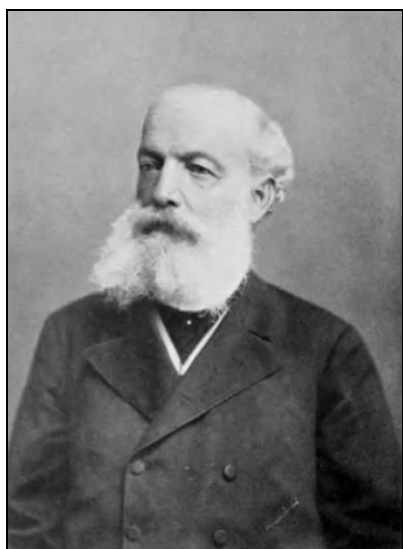
Prvú pochybnosť o vitalizme vyvolala práca Friedricha WÖHLERA (1800 – 1882) z roku 1828 zaoberajúca sa skúmaním vlastností kyanatanov. Z kyanatanu amónneho (NH_4NCO), patriaceho medzi anorganické látky, pripravil zahrievaním močovinu ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$). Močovina bola považovaná za typický produkt živej prírody. Tento prvý pokus nemožno ešte považovať za rozhodujúci, pretože nešlo o úplnú syntézu. Vyvolal však, samozrejme, búrlivú diskusiu medzi vedcami, ako aj ich záujem o syntézu ďalších organických zlúčenín.

V roku 1845 Adolf Wilhelm Hermann KOLBE (1818 – 1884) syntetizoval kyselinu octovú z jednotlivých prvkov, z ktorých sa skladá. Pri syntéze sledoval celú reťaz chemických reakcií od východiskových látok (uhlík, vodík, kyslík) až po výsledný produkt. Francúzsky chemik Marcelin BERTHELOT (1827 – 1907) v päťdesiatych rokoch 19. storočia systematicky rozpracoval syntézu organických zlúčenín. Syntetizoval napríklad metylalkohol, etylalkohol, metán, benzén, acetylén. Bol prvý, kto rozpracoval postupy organických syntéz a porušil tak hranicu medzi anorganickou a organickou chémiou. Stále však išlo o látky s relatívne malými molekulami. Organické látky s veľkými molekulami, ako sú škrob, tuky a bielkoviny, bolo problematické i analyzovať, nieto ešte syntetizovať. Analýzou bolo ťažké stanoviť čo i len počet atómov vodíka a uhlíka v molekule. Spočiatku

bolo o nich známe iba to, že ich možno zahrievaním so zriedenou kyselinou alebo hydroxidom rozložiť na určité menšie bloky.

V roku 1820 francúzsky chemik a botanik Henry BRACONNOT (1780 – 1854) získal pri spracovaní želatíny glycín, ako prvú zo skupiny látok, ktoré Berzelius neskôr nazval *aminokyseliny*. Od roku 1809 sa ďalší Francúz Michel Eugène CHEVREUL (1786 – 1889) zaoberal skúmaním tukov, z ktorých izoloval masné kyseliny a glycerín. Berthelot zosyntetizoval z glycerínu a rôznych mastných kyselín aj také tuky, ktoré sa v prírode nenachádzajú. Tieto a mnohé ďalšie syntézy ukázali, že je nevhodné rozdeľovať chémiu na anorganickú a organickú podľa toho, či látky pochádzajú zo živej prírody alebo nie.

V tom čase už bolo jasné, že mnohé organické látky majú veľké, až gigantické molekuly, v ktorých sa vždy nachádzajú atómy uhlíka a vodíka, a keďže sú uhlík a vodík horľavé, sú obvykle horľavé aj látky z nich zložené. Na základe poznania zloženia organických látok formuloval Friedrich August KEKULÉ von Stradonitz (1829 – 1896) (obr. 29) vo svojej učebnici chémie názor, že organická chémia je *chémiou zlúčenín uhlíka*. Anorganická chémia sa zaoberala ďalej len uhlíkom ako jednoduchou látkou a obmedzeným počtom jeho zlúčenín, ako napríklad oxidmi, kyselinou uhličitou, uhličitanmi, kyanidmi, karbidmi a podobne.



Obr. 29 F. A. Kekulé von Stradonitz

Z celkového vývoja organickej chémie vyplýval jednoduchý záver: keďže látky majú konštantné zloženie, určuje toto zloženie danú látku, a teda látky s rovnakým zložením majú rovnaké vlastnosti. Zo známeho zloženia možno určiť, o akú látku ide. Pomerne skoro sa však našli dvojice látok, ktoré mali síce rovnaké zloženie, ale mali rozdielne vlastnosti. Bol napríklad pripravený neexplozívny kyanatan strieborný (AgNCO , soľ kyseliny kyanatej HNCO) a silne explozívny fulminan strieborný (AgCNO , soľ kyseliny traskavej, HCNO), podobne kyselina hroznová a kyselina vínna, obe zloženia molekuly $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, ale líšiacie sa niektorými vlastnosťami. Takéto látky nazval Berzelius v roku 1830 *izomérmí*. Neskôr, po zdokonalení techniky stanovovania relatívnych molekulových hmotností, bol zavedený aj pojem *polyméria* na označenia látok, v ktorých štruktúra sa mnohonásobne opakuje jedna alebo niekoľko základných zložiek, nazvaných *monomérmí*.

10.1 Radikálová teória

Ďalší pojem, ktorý vznikol na začiatku 19. storočia, bol pojem *radikál*. Viacerí chemici si všimli, že v priebehu chemických reakcií sa určité atómové skupiny zachovávajú a prechádzajú celé od jednej organickej látky k druhej. Takáto skupina sa chová podobne ako prvok v reakciách anorganických zlúčenín. Prvý pozorovaný prípad bola skupina CN, ktorá pozostáva z dvoch atómov. Neskôr sa zistilo, že svoje zloženie v priebehu reakcií zachovávajú i oveľa väčšie skupiny, napríklad benzoyleová C_6H_5CO , pričom prenosom celej benzoyleovej skupiny vzniká napríklad kyselina benzoová, benzoylchlorid, benzoylbromid, benzoylsulfid. Berzelius, ktorý bol v tom čase v chémii uznávaný za najväčšieho arbitra, videl v týchto údajoch potvrdenie *radikálovej teórie* a využil ich na zdokonalenie svojej dualistickej teórie. Podľa jeho názoru musia aj organické zlúčeniny pozostávať z bipolárnych častíc. Radikál pritom predstavuje kladne nabitú a oxid záporne nabitú časticu. Preto sa organická chémia určitý čas nazývala aj *chémiou zložitých radikálov*. Názory zástancov radikálovej teórie možno teda stručne zhrnúť do vety: Na objasnenie tajomstva stavby veľkých molekúl stačí stanoviť zostavu určitého počtu radikálov, z ktorých je možné zostrojiť celú molekulu.

10.2 Unitárna teória

Zistenie mechanizmov reakcií, pri ktorých sa nahradzoval atóm vodíka (podľa dualistickej teórie kladný atóm) atómom halogénu alebo kyslíka (záporný atóm), spôsobilo pád dualistickej teórie a chemici sa priklonili k *unitárnej teórii*, pri ktorej sa chemická zlúčenina chápala už ako jednoliaty celok a nie ako zoskupenie opačne nabitých častíc. V tomto období sa ukázalo i to, že existencia kyseliny nie je podmienená prítomnosťou kyslíka a začala sa odlišovať kyselina a jej anhydrid. Justus von LIEBIG (1803 – 1873) vyslovil definíciu, že kyseliny sú látky obsahujúce vodík, ktorý môže byť nahradený atómom kovu. Bol zavedený aj pojem *sýtnosť kyselín*, ktorá je daná počtom nahraditeľných atómov vodíka v molekule kyseliny. Zistilo sa napríklad i to, že oxid fosforečný môže tvoriť aj viac rôznych kyselín, v závislosti od množstva vody viazanej vo vzniknutej kyseline.

10.3 Teória typov

Pri reakciách organických zlúčenín, pri ktorých prebiehala substitúcia atómov vodíka inými atómami, napríklad halogénmi, sa ukázalo, že novovzniknuté zlúčeniny nemajú principiálne odlišné vlastnosti v porovnaní s východiskovými látkami, a teda Berzeliova teória elektricky nabitých radikálov je pre organickú chémiu nevhodná.

Známych organických zlúčenín pribúdalo, preto ich bolo treba triediť a budovať ich systematiku. Budovanie systematiky v určitej vednej disciplíne, ktorá opisuje súbor objektov, je nutným štádiom vo vývoji vedy. Napríklad v botanike a zoológii systematiku vybudoval Carl LINNÉ (1707 – 1778) v roku 1758. Pokus o vysvetlenie vzájomných vzťahov medzi organickými zlúčeninami priniesla *teória typov*. Táto teória vychádzala z niektorých jednoduchých zlúčenín, ako chlorovodík, voda, amoniak, v ktorých sú atómy vodíka

nahrádzované inými atómovými skupinami, ako napríklad CH_3 , C_2H_5 a podobne. Od molekuly vody je tak možné odvodiť metanol alebo etanol, prípadne étery. Túto teóriu vyslovil a rozpracoval francúzsky chemik Auguste LAURENT (1807 – 1853). Predpokladá sa v nej, že každá organická zlúčenina má jadro, na ktoré sa naväzujú rozličné radikály. Táto teória slávila úspechy od Berzeliovej smrti v roku 1848 až do konca storočia.

V roku 1880 publikoval ruský chemik nemeckého pôvodu Friedrich BEILSTEIN (1838 – 1906) obširne dielo o organických látkach, v ktorom využil teóriu typov na systemizáciu organických zlúčenín. Táto teória však bola vnútorne nedopracovaná, pretože uvažovala ešte po starom s využitím radikálovej teórie a neriešila otázku štruktúry molekúl. Na to sa dalo odpovedať len riešením rozmiestnenia atómov v radikáloch. Beilstein zostavil v rokoch 1880 – 1883 so svojimi spolupracovníkmi mnohozväzkovú príručku organickej chémie *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie* (Beilsteinova príručka organickej chémie), ktorej pokračovania vychádzajú až dodnes. Jej štruktúra umožňuje ľahko a rýchlo nájsť informáciu o všetkých známych organických zlúčeninách. Toto Beilsteinove kompendium tvorí až doposiaľ základ faktografického materiálu organickej chémie.

11 Vyriešenie problému vzťahu pojmov atóm – molekula

11.1 Vzťahy medzi pojmami ekvivalent, atóm, molekula

V predchádzajúcej kapitole sme sa zaoberali vývojom názorov na existenciu atómov, molekúl, iónov a ekvivalentov a túto problematiku sme nechali nedokončenú. Uviedli sme, že Avogadro vyslovil hypotézu o molekulách plynov, ale nebola prijatá, napríklad aj preto, že protirečila Berzeliovej dualistickej teórii. V tejto kapitole sme spomínali teóriu radikálov a teóriu typov, ktoré sa používali v organickej chémii. I tieto dve teórie boli do značnej miery protirečivé. Problém spočíval predovšetkým v tom, že atóm a molekula boli pojmy, s ktorými chemici síce operovali, ale ich presné definovanie bolo sťažené nepriamosťou dôkazov a nejednotným výkladom výsledkov získaných nepriamymi experimentmi.

Do tohto myšlienkového chaosu viacerých protichodných názorov vstúpil taliansky chemik Stanislao CANNIZZARO (1826 – 1910), ktorý v práci *Sunto di un corso di filosofia chimica* (Prehľad kurzu chemickej filozofie), vydanéj v roku 1858, jednak oživil Avogadrovu hypotézu a jednak zhodnotil ostatné metódy stanovenia molekulových váh. Ani jeho výsledky neboli jednoznačne prijaté, možno aj preto, že túto prácu publikoval ešte pomerne mladý a neznámy a v taliančine. V roku 1860 sa konal v nemeckom meste Karlsruhe historicky prvý medzinárodný kongres modernej chémie. Na tomto kongrese Cannizzaro vystúpil s referátom o atómových a molekulových váhach, ktorý väčšinu prítomných zaujal a bol veľmi dobre prijatý. Výsledkom diskusií na tomto kongrese bolo vyjasnenie obsahu a vzťahu takých dôležitých pojmov, ako atóm, molekula, ekvivalent, atómová a ekvivalentová váha. Tým sa otvorila cesta k riešeniu mnohých ďalších problémov, ako napríklad valencia, stereochemia a podobne.

11.2 Zavedenie pojmu valencia

V druhej polovici 19. storočia rozpracoval Edward FRANKLAND (1825 – 1899) pri skúmaní organokovových zlúčenín *teóriu valencie* (valencia – väzba, sila, mocenstvo), podľa ktorej má každý atóm schopnosť nasýtiť sa určitým počtom iných atómov. Atóm vodíka sa viaže vždy len s jedným iným atómom, podobne aj atóm striebra, draslíka, atóm chlóru v chloridoch. Tieto atómy sa nasýtia jedným iným atómom, teda sú jednovalentné. Atóm kyslíka sa viaže obvykle s dvoma atómami, podobne ako atómy síry, vápnika atď., sú teda dvojevalentné, atóm dusíka v amoniaku či amínoch s tromi inými atómami, čiže je trojevalentným atómom. Zavedenie pojmu valencia (mocenstvo) vyriešilo problém s ekvivalentovou a atómovou váhou. Pre atóm vodíka bol prijatý ekvivalent jedna, pre atóm kyslíka ekvivalent jedna polovica, pre atóm dusíka jedna tretina atómových váh týchto prvkov atď. (Atómová váha je súčinom ekvivalentu a mocenstva.) S touto teóriou boli vo výbornej zhode i Faradayove zákony, konkrétne druhý Faradayov zákon.

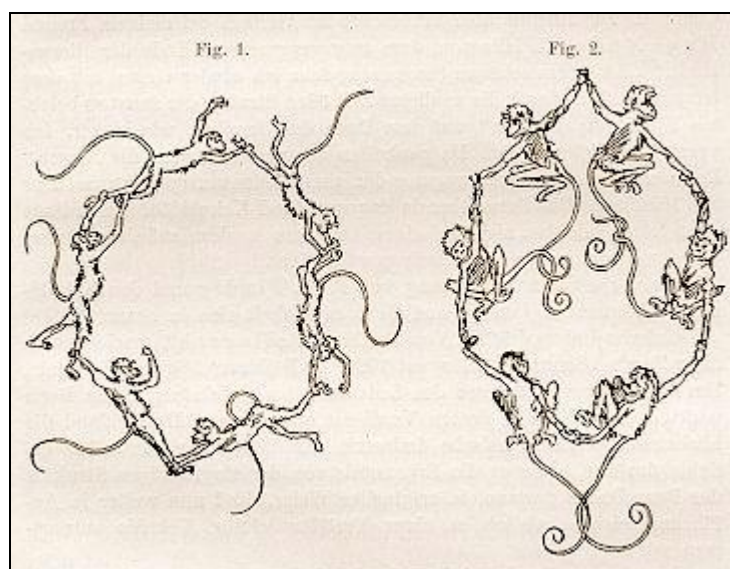
Zavedením pojmu valencia sa však všetky problémy nevyriešili. Kekulé bol toho názoru, že valencia prvku je konštantná veličina, podobne ako atómová váha. Po určitých

sporoch sa uvažovalo o existencii premenlivej valencie, aby bola zhoda napríklad so zákonom násobných pomerov. I tak sa však vyskytovali viaceré problémy, najmä u anorganických zlúčenín. V organických zlúčeninách spôsobovala maximálna valencia stálosť zlúčeniny, v anorganických zlúčeninách mali zlúčeniny s maximálnou valenciou sklon k rozkladu. Napríklad etán je stálejší ako etén, ale chlorid fosforečný sa ľahko rozkladá na chlorid fosforitý a chlór.

11.3 Štruktúrne vzorce

Na základe teórie valencie vyslovil Kekulé v roku 1858 hypotézu, že uhlík je v organických zlúčeninách štvorvalentný. Škótsky chemik Archibald Scott COUPER (1831 – 1892) vyslovil tú istú hypotézu o štvorvalentnosti atómov uhlíka, ako aj hypotézu o jeho schopnosti viazať sa v organických zlúčeninách na seba, čiže reťaziť sa. Navrhol tiež znázorňovať sily spájajúce atómy navzájom čiarkou a nazvať ich *väzbou*. Vznikli tak štruktúrne vzorce organických zlúčenín, ktoré sa po určitých úpravách používajú doposiaľ. Okrem toho zaviedol predstavu, že dva atómy uhlíka sa môžu viazať navzájom nielen jednou, ale aj dvoma a troma väzbami. Užitočnosť štruktúrnych vzorcov bola natoľko zrejmá, že sa okamžite ujali a bolo jasné, že u organických látok je treba vždy znázorniť ich atómovú štruktúru, čiže spôsob spojenia a usporiadania zlúčených atómov.

Ruský chemik Aleksandr Michailovič BUTLEROV (1828 – 1886) využil štruktúrne vzorce na vysvetlenie javu izomérie. Vysvetlil aj pojem *tautoméria* ako jav, pri ktorom atóm vodíka viazaný na atóm kyslíka môže prechádzať na susedný atóm uhlíka. Kekulé vyriešil štruktúru benzénu v podobe šesťčlenného kruhu, pričom sa striedajú jednoduché a dvojité väzby. Dovtedy sa totiž uvažovalo iba o tom, že molekula benzénu obsahuje zret'azené atómy uhlíka, nie však o uzatvorení tohto reťazca do kruhu (obr. 30).



Obr. 30 Humorné zobrazenie štruktúry benzénu podľa Kekulého predstáv uverejnené v časopise *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* (Zvesti Nemeckej chemickej spoločnosti) v roku 1890

11.4 Optické izoméry, trojrozmerné molekuly

Doteraz spomínané úspechy dosiahnuté pri riešení zloženia látok nehovorili nič o priestorovom usporiadaní atómov. Potreba zaoberať sa priestorovým usporiadaním atómov v molekulách vyplynula z riešenia problému opticky aktívnych látok.

Začiatkom 19. storočia dospeli fyzici k názoru, že svetlo má vlnový charakter s vlastnosťami priečneho vlnenia. U obyčajného svetla prebieha toto vlnenie neusporiadane vo všetkých rovinách kolmých na jeho smer. V roku 1808 bola objavená *polarizácia svetla*, ktorou sa dosiahlo, že kmitanie prebieha len v jednej, takzvanej kmitovej rovine. V roku 1811 francúzsky fyzik Dominique François Jean ARAGO (1786 – 1853) pozoroval otáčanie tejto roviny polarizovaného svetla na doštičkách z kryštálov kremeňa. Pozoroval, že jeden typ kryštálov kremeňa otáča rovinu polarizovaného svetla doprava a druhý doľava. Táto vlastnosť dostala názov *optická aktivita*.

V roku 1815 francúzsky chemik Jean-Baptiste BIOT (1774 – 1862) pri štúdiu viacerých organických látok, ktorých kryštály boli opticky aktívne, pozoroval, že sú opticky aktívne aj ich vodné roztoky. Louis PASTEUR (1822 – 1895) objavil okolo roku 1848 pravotočivú a ľavotočivú formu kyseliny vínnej i jej neaktívnu formu, o ktorej dokázal, že je zmesou pravotočivej a ľavotočivej formy (*racemát* – kyselina hroznová). Ukázal rozdielne príčiny optickej aktivity organických molekúl a kryštálov. V kryštáloch (napríklad kremeňa) ju spôsobuje asymetria stavby kryštálu – kryštál ako celok má len osi súmernosti, nemá stred a rovinu súmernosti. V roztoku alebo tavenine takýchto látok optická aktivita zaniká. U organických látok, ktoré zachovávajú optickú aktivitu aj v roztoku, sa pripísala spomínaná nesymetrickosť (neprítomnosť stredu a roviny symetrie) atómu uhlíka, ktorý v tom prípade musí mať tetraedrické usporiadanie naviazaných štyroch rozdielnych radikálov. (Plošná orientácia štyroch rozdielnych radikálov by tiež nemala stred súmernosti, ale mala by rovinu súmernosti.) Toto tetraedrické usporiadanie väzieb atómu uhlíka navrhol v roku 1867 Kekulé. V zlúčeninách, kde je viac asymetricky viazaných atómov uhlíka, možno, samozrejme, nájsť väčšie množstvo optických izomérov, ktorých počet možno určiť pomocou tetraedrického modelu každého nesymetricky obklopeného atómu uhlíka prítomného v molekule.

Teóriu takzvaného *asymetrického atómu uhlíka* rozpracoval Jacobus Henricus van't HOFF (1852 – 1911) a podobné názory publikoval aj Joseph Achille le BEL (1847 – 1930), a preto sa tento tetraedrický model atómu uhlíka nazýva van't Hoffov a le Belov. Tento model sa ako hypotéza veľmi rýchlo udomácnil, najmä zásluhou knihy Johanna Adolfa Wislicena (1855 – 1902) z roku 1887 *Über die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen und ihre Bestimmung in geometrisch-isomeren ungesättigten Verbindungen* (O priestorovom usporiadaní atómov v organických molekulách a jeho určovaní v nenasýtených zlúčeninách s geometrickou izomériou), pretože WISLICENUS mal medzi chemikmi veľkú autoritu.

Victor MEYER (1848 – 1897) dokázal, že skupiny atómov, ktoré sú viazané jednoduchou väzbou, môžu okolo tejto väzby rotovať. Ak priestorové podmienky rotácii bránia, môžu vzniknúť molekuly, ktoré nebudú mať stred ani rovinu súmernosti a takéto molekuly budú tiež opticky aktívne. V roku 1885 využil Johann Friedrich Wilhelm Adolf von BAEYER (1835 – 1917) predstavu o trojrozmernosti molekúl pri riešení štruktúry cyklických zlúčenín a vypracoval teóriu napätia. Veľkosť uhlov, ktoré zvierajú väzby medzi atómami uhlíka, by mala byť $109^{\circ} 28'$. Ak sa v molekule vyskytujú uhly majúce iné, značne odlišné veľkosti, spôsobuje to napätie väzieb, dôsledkom ktorého je nestálosť týchto cyklov a z toho vyplývajúca veľká reaktivita takýchto zlúčenín. Preto sa v organickej chémii stretávame najmä s päťčlennými a šesťčlennými cyklami.

11.5 Parciálna valencia

V tomto období predstavovala valencia absolútne číslo bez prisúdenia kladnej alebo zápornej hodnoty. Približne v priebehu štyridsiatych rokov 19. storočia – od začiatku rozpracovania teórie valencie – do konca 19. storočia pociťovali organickí i anorganickí chemici potrebu rozvoja teórie valencie. V organickej chémii rozpracoval koncom storočia Johannes THIELE (1865 – 1918) teóriu „parciálnej“ valencie. Týkala sa organických zlúčenín s dvojitými, resp. trojitými väzbami. Podľa tejto teórie je dvojitá väzba medzi dvoma atómami uhlíka nenasýtená a každý atóm uhlíka má ešte určitú parciálnu valenciu.

Thiele rozpracoval svoju teóriu aj pre aromatické systémy. Táto teória však našla veľa kritikov, ktorí poukazovali na nesúlad s praxou, pretože acetylén a karbydy sú látky dostatočne stále, vznikajúce pri vysokých teplotách. Z tejto teórie sa zachoval pojem *nenasýtená zlúčenina* ako pomenovanie pre látku s násobnými väzbami.

11.6 Hlavná a vedľajšia valencia – koordinácia

V anorganickej chémii bolo potrebné vysvetliť existenciu celého radu zlúčenín, ktoré dnes nazývame koordinačné alebo komplexné. Vznikali zo zlúčenín, v ktorých sa vyskytovali atómy považované za valenčne nasýtené. Nebolo jasné, prečo mnohé chloridy, ako napríklad chlorid paládnatý alebo chlorid kobaltitý, môžu reagovať s chloridmi alkalických kovov za vzniku „podvojných chloridov“, ktorých vlastnosti sú iné ako vlastnosti východiskových látok. Podobným problémom bola otázka, prečo uvedené jednoduché soli reagujú s amoniakom za vzniku odlišne sfarbených zlúčenín, v ktorých je viazaných až šesť molekúl amoniaku. Výsledné zlúčeniny majú často kyslé vlastnosti, hoci obsahujú veľa molekúl amoniaku.

Týmto problémom sa zaoberal Švajčiar Alfred WERNER (1866 – 1919). Všimol si v týchto zlúčeninách odlišný spôsob viazania atómov halogénov. Zistil napríklad, že v zlúčenine chloridu kobaltitého s piatimi molekulami amoniaku je jeden atóm chlóru viazaný na kobalt veľmi pevne a nedáva zrážacie reakcie s dusičnanom strieborným, kým ďalšie dva atómy zrážajú reakciu dávajú. Na vysvetlenie tohto javu zaviedol Werner pojem *vnútornej a vonkajšej koordinačnej sféry*: atóm chlóru nereagujúci s dusičnanom strieborným sa spolu s piatimi molekulami amoniaku nachádza vo vnútornej koordinačnej sfére zlúčeniny, atómy chlóru, ktoré túto reakciu dávajú, vo vonkajšej sfére. Zaviedol pojem *vedľajšia valencia* na označenie schopnosti atómu viazať v soli ešte ďalšie molekuly alebo ióny do stálej zlúčeniny. Neskôr však správne konštatoval, že medzi vedľajšou a hlavnou valenciou nie je kvalitatívny rozdiel. Vo vzniknutej zlúčenine nemožno určiť, ktorá atómová skupina je viazaná hlavnou a ktorá vedľajšou valenciou, všetky sú po naviazaní rovnocenné.

V rámci riešenia problematiky týchto zlúčenín, ktoré sa pôvodne nazývali zlúčeniny vyššieho poriadku, bolo treba riešiť otázku, akým spôsobom sú v zlúčenine pútané napríklad molekuly amoniaku. Je to v podobe reťazca, ako je bežné v organických zlúčeninách alebo inak?

Werner tento problém vyriešil i bez možnosti priamej štruktúrnej analýzy, pričom dokázal, že šesť atómov, resp. atómových skupín je v mnohých týchto zlúčeninách viazaných do tvaru oktaédra okolo centrálného atómu, ktorým bol spravidla atóm prechodného kovu.

Pri dokazovaní správnosti svojich predstáv o štruktúre týchto zlúčenín použil analogický myšlienkový postup, aký sa použil pri organických zlúčeninách, a to súvislosť tetraedrického usporiadania štyroch rozdielnych substituentov na atóme uhlíka s existenciou optických izomérov. Z oktaedrického modelu totiž tiež vyplývala možnosť existencie izomérov. Tieto izoméry sa skutočne našli a v prvej tretine 20. storočia boli pripravené celé série izomérov dokazujúce správnosť Wernerových predstáv. Neskôr sa ukázalo, že okrem oktaédra môžu vzniknúť i iné koordinačné polyédre, napríklad tetraéder, štvorec, trojuholník a podobne. Počet atómov viazaných priamo na centrálny atóm dostal názov *koordinačné číslo*. Týmto sa vytvoril nový typ mocenstva a pojem *mocenstvo* sa stal zložitejším.

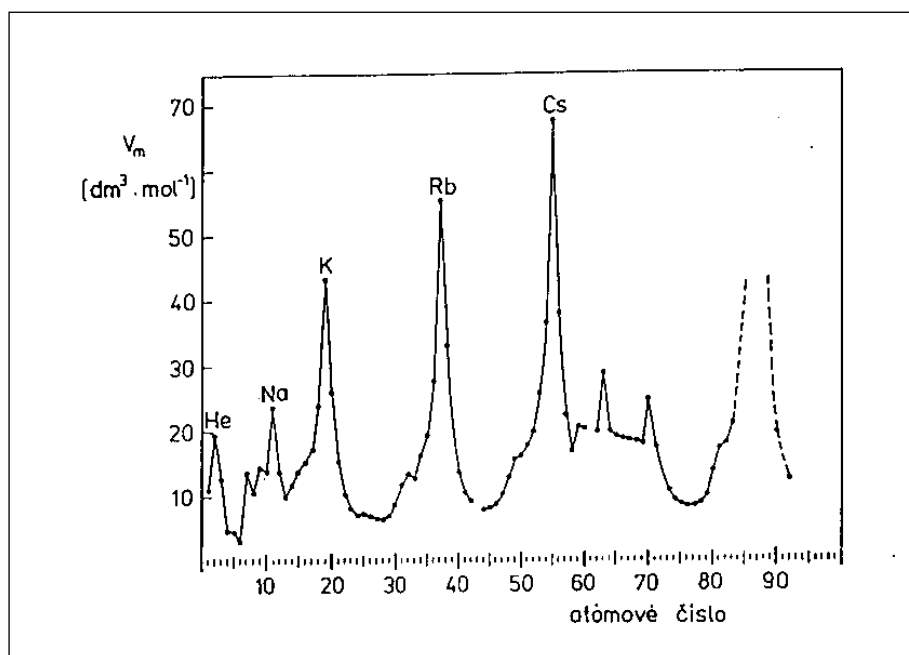
Wernerove výskumy i výskumy jeho nasledovníkov otvorili novú oblasť anorganickej chémie – *chémiu koordinačných zlúčenín*. Koordinačná chémie umožnila spracovať také oblasti ako napríklad chémiu platinových kovov, resp. chémiu všetkých prechodných kovov, a to najmä v nižších mocenstvách. Túto oblasť totiž nebolo možné na základe predchádzajúcich poznatkov uspokojivo vyhodnotiť, pretože experimentálne poznatky boli často veľmi prekvapivé a ťažko zaraditeľné do vtedajšej úrovne poznania chémie. Zároveň sa získala odpoveď aj na také dávno známe otázky, ako bola problematika hydrátov rôznych solí. Mnohé z nich sú totiž práve komplexnými zlúčeninami a až neskorší röntgenoštruktúrny výskum ukázal, resp. potvrdil ich štruktúru.

12 Periodický zákon

V 19. storočí boli objavované nielen nové zlúčeniny, ale aj nové prvky. V roku 1830 bolo známych už 55 prvkov. Počas 19. storočia však neexistovala metóda, ktorou by sa dalo jednoznačne potvrdiť, či je daná látka prvkom alebo zlúčeninou. Až v 20. storočí sa objavili metódy, ktoré boli schopné tento problém vyriešiť. Množstvo študovaných chemických reakcií však dávalo dostatočne obsiahle podklady pre rozhodnutie na základe analógie a intuície, či ide o prvok alebo zlúčeninu. Už nehrozili také omyly, ako napríklad v prípade chlóru, ktorý bol v 18. a na začiatku 19. storočia považovaný za zlúčeninu prvku *muria* s kyslíkom. Stále však boli nezodpovedané otázky, prečo je toľko prvkov a koľko ich ešte možno objaviť.

Hoci bolo vidieť, že niektoré prvky sa svojimi vlastnosťami na seba podobajú, v prvej polovici 19. storočia väčšina chemikov nepovažovala ich triedenie za podstatné. Do zjazdu v Karlsruhe v roku 1860 totiž nebolo jasné, čo zvoliť za hlavné kritérium pre klasifikáciu prvkov – mal to byť ekvivalent, atómová váha alebo nejaká iná vlastnosť?

Objavilo sa niekoľko pokusov o roztriedenie existujúcich prvkov. Jedným z nich bola napríklad práca Johanna Wolfganga DÖBEREINERA (1780 – 1849) z roku 1829, v ktorej si všimol, že existujú trojice podobných prvkov, v ktorých sú vlastnosti aj atómové váhy prostredného z prvkov približne aritmetickým priemerom krajných atómov. Túto teóriu nazval *pravidlo triád*, ale práca, podobne ako aj viaceré ďalšie, zostala bez povšimnutia. Pravidlo triád má tak predovšetkým historický význam. Obrat nastal až po šesťdesiatom roku 19. storočia, po tom, čo sa vedci začali vážnejšie zaoberať významom atómových váh.

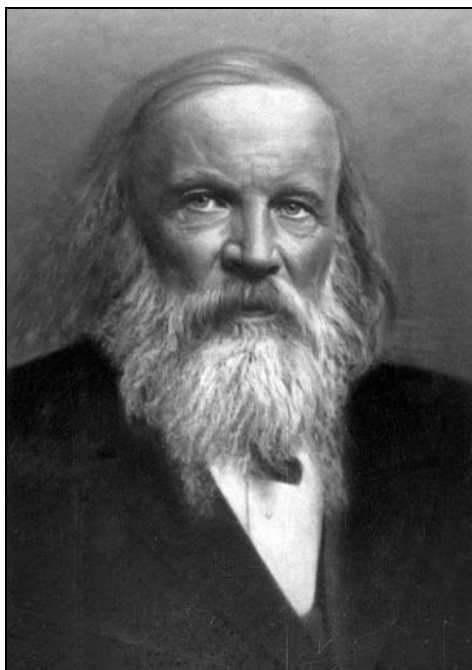


Obr. 31 Závislosť, ktorú študoval J. L. Meyer, transformovaná na súčasné poznatky o prvkoch: *hodnoty* mólových objemov prvkov v závislosti od atómového čísla

Ako sme už spomínali, v organickej chémii bolo možné stanoviť empirické vzorce a neskôr aj štruktúrne vzorce látok a triediť ich podľa ich chemického zloženia. V anorganickej chémii sa mohol prijať racionálny systém prvkov podľa zväčšovania ich atómových váh. Už z jednoduchého usporiadania prvkov podľa stúpajúcej atómovej váhy bolo vidieť niektoré náznaky pravidelnosti. Tak v roku 1864 zistil John Alexander Reina NEWLANDS (1837 – 1898), že v rade prvkov usporiadaných podľa stúpajúcej atómovej váhy sa každý ôsmy prvok podobá na prvý. Tento jav nazval *zákonom oktáv*, analogicky ako v hudbe. Na viacerých miestach jeho systému sa však tiesnili na jednom poste dva prvky. Alexandre-Émile Béguyer de CHANCOURTOIS (1820 – 1886) vo svojej práci z roku 1862 umiestnil jednotlivé prvky na skrutkovnicovom grafe, ktorý nazval *vis tellurique* (z francúzštiny *zemská skrutka*). I tieto práce zostali nepovšimnuté.

V roku 1870 publikoval Julius Lothar MEYER (1830 – 1895) prácu, v ktorej znázornil graficky závislosť mólových objemov vtedy známych prvkov od ich atómovej váhy. Dostal krivku s piatimi maximami a s periodickým priebehom (obr. 31). Zistilo sa, že nielen mólové objemy, ale i iné vlastnosti sa pravidelne opakovali v závislosti od stúpajúcej atómovej váhy.

Nezávisle od Meyera publikoval profesor Petrohradskej univerzity Dmitrij Ivanovič MENDELEJEV (1834 – 1907) (obr. 32) v roku 1869 tabuľku, v ktorej zoradil prvky podľa ich rastúcich atómových váh a usporiadal ich do stĺpcov – *skupín* a riadkov – *periód* (obr. 33).



Obr. 32 D. I. Mendelejev

Svoje pozorovania zhrnul v *periodickom zákone prvkov*, podľa ktorého *sú vlastnosti prvkov a ich zlúčenín periodickou funkciou ich atómových váh*. Tabuľka obsahovala asi 60 prvkov, pričom ešte ďalších 12 predpovedal. Práve touto predpoveďou neobjavených prvkov a vynechaním ďalších medzier bol periodický zákon Mendelejeva prevratný. I tento objav, ako mnoho iných predtým i potom, nezískal uznanie hneď, pretože tvrdenia z neho vyplývajúce boli veľmi odvážne. Zmenil napríklad poradie prvkov vyplývajúce z atómových váh: *nikel – kobalt* na *kobalt – nikel* a poradie: *jód – telúr*, na *telúr – jód*, podľa ich chemických vlastností. Predpokladal pri tom, že atómové váhy týchto prvkov neboli presne

stanovené. Najvýraznejším krokom však bolo vynechanie asi dvadsiatich voľných miest v tabuľke. Tu zašiel až tak ďaleko, že u niektorých prvkov predpovedal nielen existenciu, ale aj ich vlastnosti. Týmto prvkom navrhol i názvy, podľa toho, pod akým prvkom sa v tabuľke mali nachádzať. Tak napríklad prvok, ktorý sa v jeho forme tabuľky mal nachádzať pod kremíkom, pomenoval *ekasilícium* (*eka* pochádza z indického jazyka sanskrit a znamená *jeden po*). Neskôr, po jeho objavení dostal názov *germánium* (tab. 2). Z uvedeného je zrejmé, že svoje bohaté skúsenosti a vedomosti z chémie vedel veľmi dobre zužitkovať, a to takým spôsobom, že jeho závery sú platné dodnes.

Tab. 2 Niektoré prvky predpovedané Mendelejevom a ich neskoršie objavy

Predpovedané (1869)	Objavené	Objaviteľ
Ekabor	Scandium (1879)	Lars Fredrick NILSON
Ekaaluminium	Gallium (1875)	Paul Émile François LECOQ de BOISBAUDRAN
Ekasilícium	Germanium (1886)	Clemens Alexander WINKLER

Periodický zákon dosiahol svoje uznanie najmä po tom, čo sa tri Mendelejevom predpovedané prvky nielen objavili, ale zistila sa i veľmi dobrá zhoda ich skutočných vlastností s vlastnosťami ním predpovedanými (tab. 3). V takej forme, v akej ju poznáme prakticky dodnes, vyšla periodická tabuľka v roku 1871 (obr. 34).

Tab. 3 Niektoré charakteristiky kremíka, germánia a cínu

Vlastnosť (veľičina)	Kremík	Mendelejevova predpoveď pre ekasilícium	Winklerom stanovené hodnoty pre germánium	Cín
Relatívna atómová hmotnosť	28	72	72,6	118
Vzhľad	sivý, štruktúra podobná diamantu	sivý kov	sivý kov	biely alebo sivý kov
Teplota topenia v °C	1 410	veľká	958	232
Hustota(g.cm ⁻³)	2,32	5,5	5,36	7,28 alebo 5,75
Vzorec chloridu	SiCl ₄	EsCl ₄	GeCl ₄	SnCl ₄
Hustota chloridu (g.cm ⁻³)	1,5	1,9	1,88	2,23
Teplota varu chloridu (°C)	57,6	menšia ako 100	83	114
Vzorec oxidu	SiO ₂	EsO ₂	GeO ₂	SnO ₂
Hustota oxidu (g.cm ⁻³)	2,56	4,7	4,7	7,0

ESSAI D'UNE SYSTÈME DES ÉLÉMENTS

D'APRES LEURS POIDS ATOMIQUES ET FONCTIONS CHIMIQUES,

par D. Mendeleeff,

profess. de l'Univers. à S-Pétersbourg.

		Ti=50	Zr=90	?=180.	
		V=51	Nb=94	Ta=182	
		Cr=52	Mo=96	W=186	
		Mn=55	Rh=104,4	Pt=197,4	
		Fe=56	Ru=104,4	Ir=198	
		Ni=Co=59	Pt=106,6	Os=199.	
H=1		Cu=63,4	Ag=108	Hg=200	
	Be=9,4	Mg=24	Zn=65,2	Cd=112	
	B=11	Al=27,4	?=68	Ur=116	Au=197?
	C=12	Si=28	?=70	Sn=118	
	N=14	P=31	As=75	Sb=122	Bi=210?
	O=16	S=32	Se=79,4	Te=128?	
	F=19	Cl=35,3	Br=80	I=127	
Li=7	Na=23	K=39	Rb=85,4	Cs=133	Tl=204.
		Ca=40	Sr=87,6	Ba=137	Pb=207.
		?=45	Ce=92		
		?Er=56	La=94		
		?Yt=60	Di=95		
		?In=75,6	Th=118?		

18^{III}/_I 69

ЕСТЕСТВЕННАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВЪ Д. МЕНДЕЛЕЕВА.

Группы I R'O	Группы II R'O-и-RO		Группы III R'O		Группы IV R'O-и-RO		Группы V R'O-и-RO		Группы VI R'O-и-RO		Группы VII R'O		Группы VIII (неисполн.) R'O-и-RO		HX
	R'O	R'O-и-RO	R'O	R'H	R'O	R'H	R'O	R'H	R'O	R'H	R'O	R'H	R'O	R'H	
Li=7 LiCl, LiOH, Li ₂ SO ₄	Be=9 BeO, Be ₂ Cl ₂ , Be ₂ SO ₄ , Be ₂ AsF ₆	B=11 B ₂ O ₃ , B ₂ H ₆ , B ₂ N ₃	C=12 C, CO, CO ₂ , C ₆ H ₆ , C ₁₀ H ₈	N=14 NH ₃ , N ₂ O, NO, NO ₂	O=16 H ₂ O, O ₂ , O ₃ , OH ₂	F=19 HF, BF ₃ , SiF ₄ , CF ₄ , ClF ₃	Na=20 NaOH, Na ₂ CO ₃ , Na ₂ SO ₄	Mg=24 MgO, Mg ₂ Cl ₂ , Mg ₂ SO ₄	Al=27 Al ₂ O ₃ , Al ₂ Cl ₃ , Al ₂ SO ₄	Si=28 SiO ₂ , Si ₃ N ₄	P=31 P ₂ O ₅ , P ₂ H ₄ , P ₂ Cl ₄	S=32 S, S ₈ , SO ₂ , SO ₃	Cl=35.5 HCl, Cl ₂ , ClO ₂ , Cl ₂ O		
K=39 KOH, K ₂ CO ₃ , K ₂ SO ₄	Ca=40 CaO, Ca ₂ Cl ₂ , Ca ₂ SO ₄	Sc=45 Sc ₂ O ₃ , Sc ₂ Cl ₃	Ti=48 TiO ₂ , TiCl ₃ , TiCl ₄	V=51 VO, V ₂ O ₅ , V ₂ Cl ₃ , V ₂ Cl ₅	Cr=52 CrO ₃ , Cr ₂ O ₃ , CrCl ₃ , CrCl ₂	Mn=55 MnO ₂ , Mn ₂ O ₃ , MnCl ₂	Fe=56 FeO, Fe ₂ O ₃ , FeCl ₂ , FeCl ₃	Co=59 CoO, Co ₂ O ₃ , CoCl ₂	Ni=59 NiO, Ni ₂ O ₃ , NiCl ₂	Cu=63 CuO, Cu ₂ O, Cu ₂ Cl ₂ , Cu ₂ SO ₄	Zn=65 ZnO, Zn ₂ Cl ₂ , ZnSO ₄	As=75 As ₂ O ₃ , As ₂ Cl ₃	Br=80 HBr, Br ₂	Ag=108 AgO, Ag ₂ O, AgCl, Ag ₂ Cl ₂	
Rb=85 RbOH, Rb ₂ CO ₃ , Rb ₂ SO ₄	Sr=87 SrO, Sr ₂ Cl ₂ , SrSO ₄	Y=90 Y ₂ O ₃ , Y ₂ Cl ₃	Zr=90 ZrO ₂ , ZrCl ₃ , ZrCl ₄	Nb=94 Nb ₂ O ₅ , NbCl ₅	Mo=96 MoO ₃ , MoCl ₅ , MoCl ₃	Ru=104 RuO ₄ , Ru ₂ O ₇ , RuCl ₄	Rh=104 Rh ₂ O ₃ , RhCl ₃ , RhCl ₄	Pd=106 PdO, Pd ₂ O ₃ , PdCl ₂	Pt=197 PtO ₂ , PtCl ₄ , PtCl ₂	Au=197 AuCl ₃ , AuCl, AuCl ₂	Os=193 OsO ₄ , OsO ₂ , OsCl ₄	Ir=195 IrCl ₃ , IrCl ₄ , IrCl ₂	Pt=197 PtCl ₄ , PtCl ₂ , PtCl ₂ ·K ₂ SO ₄		
Cs=133 CsOH, Cs ₂ CO ₃ , Cs ₂ SO ₄	Ba=137 BaO, Ba ₂ Cl ₂ , BaSO ₄	Lanthanides La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Ce=140 CeO ₂ , Ce ₂ Cl ₇	Nb=123 Nb ₂ O ₅ , NbCl ₅	Te=126 TeO ₂ , TeCl ₄	I=127 HI, I ₂	Os=193 OsO ₄ , OsO ₂ , OsCl ₄	Ir=195 IrCl ₃ , IrCl ₄ , IrCl ₂	Pt=197 PtCl ₄ , PtCl ₂ , PtCl ₂ ·K ₂ SO ₄	Au=197 AuCl ₃ , AuCl, AuCl ₂	At=210 At ₂	Bi=208 Bi ₂ O ₃ , Bi ₂ Cl ₃	Po=209 Po ₂	Fr=201 Fr ₂	
U=238 U ₃ O ₈ , UO ₂	Th=232 ThO ₂ , ThCl ₄	Radium and Actinides Ra, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr	Pa=231 Pa ₂ O ₅ , PaCl ₅	U=240 U ₃ O ₈ , UO ₂	Ac=87 Ac ₂ O ₃ , AcCl ₃	Th=232 ThO ₂ , ThCl ₄	Pb=208 PbO, Pb ₂ O ₃ , PbCl ₂ , PbCl ₄	Bi=208 Bi ₂ O ₃ , Bi ₂ Cl ₃	Po=209 Po ₂	At=210 At ₂	Ra=226 RaO, Ra ₂ Cl ₂ , RaSO ₄	Ac=87 Ac ₂ O ₃ , AcCl ₃	Fr=201 Fr ₂		

Obr. 34 Mendelejeva periodická tabuľka z roku 1871

Niekoľko viet treba venovať charakteru periodického zákona prvkov. Prírodné zákony boli i v 19. storočí uznané najmä vtedy, ak sa dali vyjadriť matematicky, obvykle vo forme funkcie jednej alebo niekoľkých premenných veličín závislých od nezávisle premennej (napríklad zákony opisujúce správanie sa plynov, Meyerova krivka fyzikálnych vlastností). Periodický zákon však vyjadruje závislosť celej skupiny premenných veličín (vlastností prvkov a ich zlúčenín) od jednej nezávisle premennej veličiny (atómovej váhy, dnes protónového čísla). Preto sa na vyjadrenie periodického zákona používa forma tabuľky. Keďže je možné zdôrazňovať rôzne vlastnosti prvkov, vytvárajú sa i ďalšie formy tabuliek, ktoré však vyjadrujú vždy ten istý periodický zákon. Treba si však ešte uvedomiť i to, že rok vydania publikácie (1869, resp. 1871) nedával možnosť poznať nielen všetky prvky, ale ani fyzikálny zmysel nezávisle premennej veličiny – atómovej váhy. V tom čase ešte nebola známa štruktúra atómu, konkrétne počet protónov v jadre a variabilný počet neutrónov. Atóm bol ešte považovaný za nedeliteľný. Vďaka takmer konštantnému zastúpeniu izotopov jednotlivých prvkov v prírode je atómová váha obvykle konštantná a približne pravidelne stúpa so stúpajúcim protónovým číslom. Výnimku tvorili práve nikel a kobalt, ako aj telúr a jód, ktorých miesta v periodickej tabuľke, vyplývajúce zo známych atómových váh, Mendelejev na základe ich vlastností správne vymenil.

Je samozrejmé, že Mendelejevova tabuľka nebola dokonalá, bolo ju treba dopracovať, a že periodický zákon musel obstáť v mnohých skúškach. Problematickou časťou tabuľky bola napríklad skupina prvkov vzácnych zemín, ktorých vlastnosti boli veľmi blízke a neprejavovali bežnú periodicitu. Dnes, po poznaní štruktúry atómov, je nám jasné, že problém spočíva v obsadzovaní orbitálov *f*. Ale v tom čase boli prvky vzácnych zemín oblasťou, ktorá nahľadávala vierohodnosť periodického zákona.

Ku konečnému potvrdeniu pravdivosti periodického zákona prispel na konci 19. storočia (v rokoch 1894 – 1898) senzačný objav vzácnych plynov. Tieto plyny bolo možné zaradiť do periodickej tabuľky na novovytvorené miesto, a tým dokonca vyriešiť jeden jej nedostatok, ktorý bol jasný už Mendelejevovi: susedstvo alkalických kovov a halogénov, kde sa vlastnosti dvoch susedných prvkov menili príliš veľkým skokom. Táto skutočnosť sa veľmi líšila od ostatných navzájom susediacich prvkov v riadkoch, kde sa vlastnosti menili postupne. Z dnešného hľadiska možno zhrnúť, že všetky vlastnosti prvkov, ktoré závisia od elektrónovej štruktúry atómov, majú periodický charakter.

13 Vznik a rozvoj fyzikálnej chémie

V 18. storočí boli oblasti záujmu chémie a fyziky samostatné a prakticky sa neprekrývali. Až v 19. storočí začínajú chemici systematickejšie využívať aj fyzikálne predstavy o správaní sa látok. Devätnáste storočie možno vo fyzike charakterizovať tvorením základov *termodynamiky*. Takí vedci, ako James Prescott JOULE (1818 – 1889), Hermann Ludwig Ferdinand von HELMHOLTZ (1821 – 1894), položili svojimi prácami v štyridsiatych rokoch 19. storočia základy pre formulovanie *prvého zákona termodynamiky*, ktorý hovorí o tom, že *energia nemôže vznikáť ani zanikať, môže sa len premieňať z jednej formy na inú*. Ďalší vedci – napríklad Nicolas Léonard Sadi CARNOT (1796 – 1832), Rudolph Julius Emanuel CLAUSIUS (1822 – 1888), lord KELVIN of Largs (pôvodným menom William Thomson, 1824 – 1907), sa zaoberali problematikou premeny tepelnej energie na prácu a v roku 1850 formulovali *druhý zákon termodynamiky* (*V izolovaných sústavách samovoľne prebiehajú len tie procesy, pri ktorých entropia sústavy rastie do určitého maxima.*) Súčasne bola definovaná *entalpia*. Tým bolo určené, aká maximálna časť tepla sa môže premeniť na prácu. Tieto predstavy síce boli pôvodne aplikované na parné stroje, ale pomerne skoro sa využili i pri chemických procesoch.

V roku 1840 ruský chemik švajčiarskeho pôvodu Hermann Heinrich HESS (1802 – 1850) formuloval zákon, známy dnes ako *Hessov zákon*, ktorý hovorí, že *množstvo tepla, ktoré vzniká pri chemickej reakcii, závisí len od počiatočného a konečného stavu sústavy a nezávisí od spôsobu, akým sa sústava dostala z jedného stavu do druhého*. Dokázal tiež, že s termodynamickými rovnicami možno robiť tie isté operácie ako s matematickými.

V šesťdesiatych rokoch skonštruoval organický chemik Berthelot pri skúmaní tepelného zafarbenia reakcií *kalorimeter*. Reakcie uskutočňoval v uzatvorených nádobách a meral zmenu teploty známeho množstva vody obklopujúcej reakčnú nádobu. Berthelot zastával chybný názor, že samovoľne prebiehajú len tie reakcie, pri ktorých sa uvoľňuje teplo. Ako sa však ukázalo, samovoľne prebiehajú i endotermické reakcie.

V roku 1850 Alexander Wiliam WILLIAMSON (1824 – 1904) študoval vratnosť reakcií a položil základy novej oblasti chémie – *chemickej kinetiky*, zaoberajúcej sa rýchlosťou chemických reakcií. Jeho základnou myšlienkou bolo, že každá rovnováha je charakterizovaná súčasným priebehom priamej a spätnej reakcie, takzvanými vratnými reakciami, ktoré prebiehajú rovnakou rýchlosťou v opačných smeroch. Túto teóriu o vratných reakciách dopracovali Cato Maximilian GULDBERG (1836 – 1902) a Peter WAAGE (1833 – 1900) a v roku 1867 definovali *rovnovážnu konštantu K*, ktorá je pri danej teplote daná *pomerom súčinu rovnovážnych koncentrácií produktov a reaktantov*. Tento vzťah dostal názov *zákon účinku hmotností* alebo, podľa jeho objaviteľov, *Guldbergov a Waageho zákon*.

13.1 Chemická termodynamika

Základy chemickej termodynamiky sformuloval a publikoval v mnohých prácach vydávaných od roku 1874 americký fyzik Josiah Willard GIBBS (1839 – 1903). Z výsledkov jeho prác je vhodné spomenúť napríklad pojem *voľná entalpia*, dnes nazývaná aj *Gibbsova energia*, ďalším dôležitým pojmom definovaným Gibbsom je *chemický potenciál*, ktorý určuje smer chemickej reakcie. Formuloval i dôležitý zákon nazvaný *Gibbsov fázový zákon*, charakterizujúci rovnováhy vo viacfázových viaczložkových sústavách.

V Gibbsových prácach pokračoval nemecký fyzik a chemik Friedrich Wilhelm OSTWALD (1853 – 1932), ktorý na ich podklade rozpracoval teóriu *katalýzy*. Samotný jav opísal už Berzelius, ale Ostwald opísal funkciu katalyzátorov, a to ako látok, ktoré tvoria medziprodukt s niektorým reaktantom a reakciou s ďalším reaktantom vytvárajú produkt, pričom sa katalyzátor uvoľní v pôvodnom stave. Tým pomohol objasniť aj mechanizmus účinku bielkovinových katalyzátorov (enzýmov), ktoré usmerňujú chemické reakcie v živých tkanivách. Pre roztoky slabých elektrolytov odvodil takzvaný *zried'ovací zákon* a vypracoval teóriu farebných *indikátorov* a neutralizačných reakcií.

Francúzsky chemik Henri Louis le CHATELIER (1850 – 1936), ktorý tiež nadväzoval na Gibbsove práce, formuloval pre chemické systémy nachádzajúce sa v rovnováhe princíp nazvaný *le Chatelierov*, ukazujúci účinok vonkajších vplyvov na rovnováhu: *vonkajšie vplyvy vyvolávajú v rovnovážnej sústave zmeny pôsobiace proti nim*.

Nemecký chemik a fyzik Walter Hermann NERNST (1864 – 1941) použil princípy termodynamiky na chemické reakcie prebiehajúce v elektromotorických článkoch. Pomocou ním odvodenej rovnice o potenciáloch kovu možno vypočítať voľnú entalpiu (Gibbsovu energiu) reakcie prebiehajúcej v článku. Odvodil tiež *tretí zákon termodynamiky* (*Pri absolútnej nule je entropia sústavy nulová*). Okrem toho pracoval i v oblasti reakčnej kinetiky.

13.2 Fotochémia

Začiatkom 19. storočia vedci skúmali účinky svetla na priebeh chemických reakcií. Oblasť chémie zaoberajúca sa týmito vplyvmi dostala názov *fotochémia*. Jedným z prvých dôležitých skúmaných dejov je rozkladný účinok svetla na halogenidy striebra. Na základoch tejto reakcie bol v tridsiatych rokoch 19. storočia založený *fotografický proces*. Najskôr to bol v roku 1837 objav takzvanej daguerrotypie (zakladateľom bol Louis Jacques Mandé DAGUERRE, 1787 – 1851), ktorou sa na medených platniach potiahnutých jodidom strieborným vytvárajú unikátne nerozmnožovateľné obrázky, pričom expozícia trvala 15 až 20 min. Neskôr sa začal používať mokry tzv. kolódiový proces na sklenených platniach, až sa nakoniec prešlo na želatínové vrstvy obsahujúce chlorid alebo bromid strieborný. Tento princíp sa používa doposiaľ, či už ako pôvodne na sklenených platniach, alebo od začiatku 20. storočia na celuloidových platniach či filmových pásoch. Farebný fotografický proces, rozvinutý v druhej polovici 20. storočia, je založený na tom istom princípe.

Vo fotochémií sa postupne študovali i iné reakcie, ktorých priebeh súvisí so svetlom. Pri absorpcii svetla sa v reakčnej zmesi vytvárajú aktívne reakčné centrá. Pri reakciách obvykle nevznikajú skutočné voľné radikály, ale reakcie prebiehajú cez vzbudené stavy

molekúl. Každý vzбудený stav je vyvolaný svetlom určitých vlnových dĺžok. Medzi charakteristické fotochemické reakcie patrí napríklad tvorba ozónu v horných vrstvách atmosféry alebo fotosyntéza sacharidov z oxidu uhličitého a vody v zelených rastlinách.

13.3 Zákony plynov

V období do sedemdesiatych rokov 19. storočia rozpracovali fyzici James Clerk MAXWELL (1831 – 1879), Ludwig BOLTZMANN (1844 – 1906) spolu s ďalšími *kinetickú teóriu plynov* a zaviedli pojem *ideálneho plynu*. Skúmala sa technika ochladzovania plynov pomocou ich prudkej expanzie a zistilo sa, že aj tie plyny, ktoré boli dovtedy považované za neskvapalniteľné, označené za tzv. permanentné plyny, možno pri ochladzovaní pod určitú teplotu skvapalniť. Táto teplota bola v roku 1869 pomenovaná *kritická teplota*. Tak bol v roku 1877 skvapalnený kyslík, dusík a oxid uhoľnatý.

V deväťdesiatych rokoch sir James DEWAR (1842 – 1923) vynášiel nádobu s dvojitými stenami, spomedzi ktorých bol evakuovaný vzduch, čím získala tepelnoizolačné vlastnosti. Nádoba sa dodnes nazýva Dewarova a používa sa na udržiavanie stálej teploty uskladňovaných látok. V roku 1898 sa mu podarilo skvapalniť vodík pri teplote približne 20 K. Po tomto úspechu sa mu v roku 1900 podarilo získať aj tuhý vodík. Posledným skvapalneným plynom bolo hélium, a to až v roku 1908. Spomínané objavné práce sú síce fyzikálnymi objavmi, ale pre chémiu boli veľmi dôležité, až nepostrádateľné.

13.4 Iónová disociácia

V poslednej štvrtine 19. storočia nebola vyriešená ešte jedna otázka štruktúry látok: v podobe akých častíc sa nachádzajú látky v roztokoch. Hoci Faraday takmer pred polstoročím formuloval zákony o prechode elektrického prúdu v roztokoch a taveninách a zaviedol pojem ión, ako časticu nesúcu elektrický náboj, tieto predstavy sa ďalej neskúmali a nevyužívali. Až v roku 1887 venoval tejto otázke pozornosť švédsky chemik a fyzik Svante August ARRHENIUS (1859 – 1927). Nadviazal na práce Hittorfa (Johann Wilhelm HITTORF, 1824 – 1914) o takzvaných prevodových číslach a na Raoultove práce (François Marie RAOULT, 1830 – 1901) o závislosti parciálneho tlaku pár rozpúšťadla, ktoré sú v rovnováhe s roztokom. Táto závislosť (Raoultov zákon) umožňovala približne vypočítať relatívne množstvo častíc rozpustenej látky a rozpúšťadla.

Pri meraní zníženia teploty tuhnutia roztokov sa Raoultovi podarilo dokázať, že zníženie teploty tuhnutia závisí len od počtu častíc rozpustenej látky v roztoku. Táto závislosť platila pre väčšinu rozpustných organických látok, ktorých roztoky neviedli elektrický prúd. Pri skúmaní roztokov mnohých anorganických látok, ktorých roztoky viedli elektrický prúd, napríklad solí, kyselín, či hydroxidov, získaval také výsledky, ako keby roztok obsahoval dvojnásobné či trojnásobné počty častíc.

Arrhenius vo svojej doktorskej dizertácii v roku 1885 predpokladal, že aj bez prítomnosti elektrického prúdu sa vo vodivých roztokoch nachádzajú ióny, to znamená atómy alebo skupiny atómov s elektrickými nábojmi. Dizertáciu takmer neobhájil, pretože tieto

predstavy boli nové a neobvyklé. Koncom storočia sa však, najmä zásluhou Ostwalda, začali tieto názory všeobecne uznávať.

Spomínané fyzikálno-chemické predstavy uvedené v tejto kapitole sa z dnešného pohľadu zdajú byť samozrejmé, ba dokonca až triviálne. Boli však vyslovené ako hypotézy na základe nepriamych dôkazov, resp. ako vysvetlenia nameraných hodnôt bez priameho dôkazu. Preto sa nemožno diviť, že neboli prijímané bez výhrady nielen súčasníkmi, ale pochybovalo sa o nich dokonca ešte na začiatku 20. storočia. Mnohí renomovaní vedci sa ešte aj v tom čase kriticky dívali napríklad na pojem atómu, ako na fiktívny pojem. Iní zase považovali Mendelejevov periodický zákon za neoverenú hypotézu. Mendelejev zase s nedôverou prijímal Arrheniovu teóriu roztokov, pretože on sám zdôrazňoval v roztoku vznik nestálych zlúčenín (chemická teória roztokov), čo je vlastne vznik hydrátov. Mendelejeva zaujímali skôr príčiny, prečo je kryštalický hydrát síranu meďnatého a jeho roztok modrý a bezvodý síran meďnatý je bezfarebný. Predstavy o rovnováhach medzi molekulou a iónmi sa mu zdali príliš komplikované a nejasné.

14 Vznik analytickej chémie

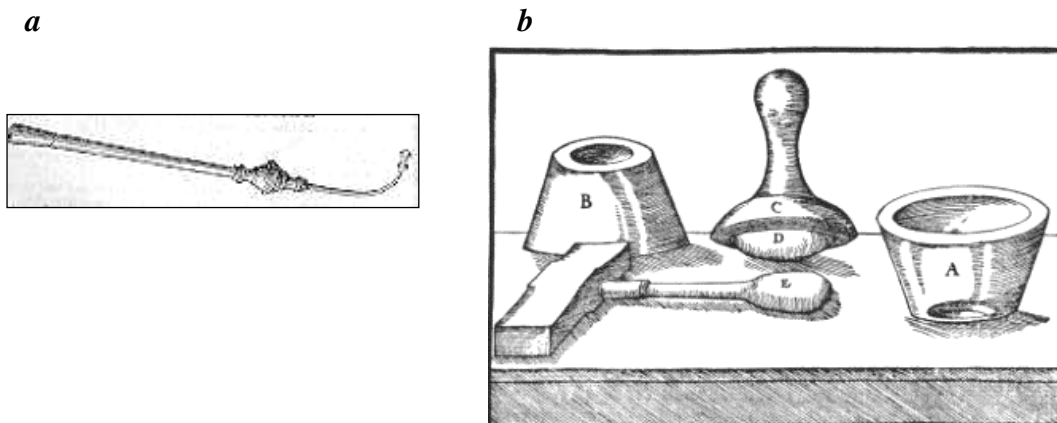
Už od najstarších čias, napríklad pri hľadaní rúd a ich spracovávaní na kovy, bolo potrebné zisťovať ich zloženie. To viedlo k vzniku a rozvoju odvetvia, ktoré robí chémiu chémiou, a tým je *analytická chémia*. Jej vznik je tak spojený s úplnými počiatkami chémie. Koncom 18. storočia sa analytické metódy začali deliť na kvalitatívne a kvantitatívne.

14.1 Kvalitatívna analytická chémia

„Pri kvalitatívnej analýze treba vo vzorke hľadať a dokazovať všetky látky, ktoré v nej predpokladáme a zároveň treba dokázať, že žiadne iné látky neobsahuje.“ (Berzelius, *Lehrbuch der Chemie* – Učebnica chémie, 3. vydanie prepracované Wöhlerom, 1841)

Do konca 18. storočia sa „umeniu“ analýzy venovali najmä v lekárňach, v metalurgických a rudných závodoch a tiež aj v mincovniach. V týchto inštitúciách sa budovali laboratóriá umožňujúce analýzy vždy jedného typu. V metalurgii sa považovala za jej samostatný pododbor nazývaný *skúšobníctvo*. Na univerzitách sa analytické laboratóriá budovali len výnimočne. Už v tomto období však bolo publikovaných mnoho prác o metodikách, prístrojoch a zariadeniach umožňujúcich analýzy. Knihy o analytických postupoch vychádzali už v polovici 18. storočia.

Z historického hľadiska najstaršie kvalitatívne skúšky sa robili obvykle zahrievaním vzorky na drevnom uhlí pomocou dúchavky, prípadne zahrievaním v rôznych hlinených téglíkoch v peci (obr. 35). Tento spôsob dôkazu bol neskôr nazvaný *analýza suchou cestou* na rozdiel od tých metód, ktoré používali vzorku alebo reagentiu vo forme roztoku.



Obr. 35 *a* dúchavka, *b* kapelka – ohňovzdorná miska na stanovenie obsahu drahých kovov v rude (G. Agricola, *De re metallica libri XII*, 1556). *A* kapelka, *B* forma, *C*, *D*, *E* ďalšie pomôcky na jej zhotovenie. (Kapelky sa používali od stredoveku až do konca 19. storočia prakticky bez zmien, s určitými obmenami sa používajú dodnes)

Pre rozvoj kvalitatívnej analytickej chémie mali veľký význam práce nemeckých chemikov Andreasa Sigismunda MARGGRAFA (1709 – 1782) a Friedricha HOFFMANA (1660 – 1742), ktorý bol súčasne i lekárom. Marggraf rozpracoval predstavy o reagentiách, ktorými sa dokazujú jednotlivé látky. Napríklad na dôkaz zlúčenín železa zaviedol ako reagensiu roztok červenej krvnej soli (hexakvanoželezitanu draselného) a zaviedol používanie mikroskopu na identifikáciu kryštálov. Mnohé kryštalické látky získané pri analýzách majú totiž charakteristický tvar kryštálov. Využil sfarbenie plameňa na dôkaz niektorých kovov. Získal z repnej šťavy cukor identický s cukrom z cukrovej trstiny. Hoffman analyzoval zloženie mnohých minerálnych vôd a dokázal v nich prítomnosť oxidu uhličitého, chloridu sodného, solí železa, horčíka, vápnika a iných.

Neustále rýchlo pribúdajúce poznatky už bolo potrebné systematizovať a zovšeobecniť. Prvý, kto si túto nutnosť uvedomil a podujal sa spomenutý nedostatok vyriešiť, bol Švéd Torben Olof BERGMAN (1735 – 1784), ktorý svoje práce spočiatku sústreďoval v zborníkoch a neskôr, v roku 1780, vydal knihu *O analýze mokrou cestou*. Uvádza v nej metódy systematického postupu pri analýze. Mnohé jeho reagentie a dôkazy sa používali ešte aj v 20. storočí. Bergmanovi sa pripisuje zavedenie sírovodíka do kvalitatívnej analýzy. Systematické postupy oddeľovania kationov použitím sírovodíka sú pripisované Heinrichovi ROSEMU (1795 – 1864) a Wöhlerovi. Tento spôsob neskôr zdokonalil Fresenius. Táto metóda bola až v polovici 20. storočia nahradená inou sústavou metód kvalitatívnej analýzy, pri ktorých sa nepoužíva jedovatý sírovodík.

Ďalším analytikom bol nemecký chemik a lekárnik Martin Heinrich KLAPROTH (1743 – 1817). Hoci nevypracoval novú systematiku, jeho opisy analýz sú také presné a názorné, že sa dali používať priamo ako návody na prácu v laboratóriách. Vypracoval metódu rozkladu kremičitanov tavením s hydroxidom draselným v striebornom tégliku. Objavil aj niekoľko nových prvkov, ako urán, zirkónium, titán, chróm, telúr.

V prvej polovici 19. storočia vyšli mnohé analytické príručky. Dôležitú úlohu zohrala Berzeliova Učebnica chémie, ktorú v roku 1841 preložil zo švédštiny do nemčiny Wöhler. V tejto knihe bolo po prvý raz použité nové názvoslovie. Pravdepodobne najdôležitejšiu knihu zaoberajúcu sa kvalitatívnou analýzou napísal v tomto období Carl Remigius FRESSENIUS (1818 – 1897) – *Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse (Návod na kvalitatívnu chemickú analýzu)*. Jej prvé vydanie vyšlo v roku 1841, vyšla v sedemnástich vydaniach a bola preložená do ôsmich jazykov. Freseniov systém kvalitatívnej analýzy bol taký premyslený a účelný, že sa využíval ešte začiatkom 20. storočia. Systém začínal analýzou jednoduchých zlúčenín a pokračoval zložitejšími. Fresenius vybral najefektívnejšie reagentie. Od roku 1862 vydával Fresenius prvý časopis so zameraním na analytickú chémiu, nazvaný *Zeitschrift für analytische Chemie* (Časopis pre analytickú chémiu), ktorý pod týmto názvom vychádzal až do jeho smrti. (V súčasnosti vychádza pod názvom *Analytical and Bioanalytical Chemistry*.)

Všetky veľké úspechy chémie sú vo väčšej či menšej miere spojené s novými alebo zdokonalenými analytickými metódami. Analýza solí je nutná napríklad pre poznanie stechiometrických zákonov. Úspechy v analýze anorganických látok sa odrazili v upresnení hodnôt chemických ekvivalentov. Prudký rozvoj organickej chémie si vynucuje presné stanovenie prvkového zloženia organických látok. Spektrálna analýza priniesla napríklad objavy nových prvkov. Preto rozvoj analytickej chémie predchádza pred rozvojom chemickej vedy ako celku. Zlepšenie analytických metód vedie k novým chemickým úspechom.

14.2 Kvantitatívna analytická chémia

Vážková analýza – gravimetria

Váženie sa už oddávna využívalo pri určovaní zloženia kovov. (Túto metódu použil napríklad ARCHIMEDES zo Syrakúz, žijúci v rokoch ?287 – 212 pred n. l., pri pokuse zistiť, či zlatník pri zhotovovaní cisárskej koruny použil skutočne rýdze zlato, pričom Archimedes objavil svoj známy zákon o nadľahčovaní telesa ponoreného do kvapaliny.) V chémii nadobudla *vážková analýza* nový význam v Lavoisierových prácach, ktorými dokázal nesprávnosť flogistónovej teórie, a tým položil základy kvantitatívneho stanovenia látok. Objavy zákona ekvivalentov Richterom, zákona stálosti zloženia Proustom a zákona násobných zlučovacích pomerov Daltonom zdôraznili ešte viac význam gravimetrie ako kvantitatívnej analýzy. Daltonove a Berzeliove práce spojené s určovaním atómových alebo zlučovacích váh (ekvivalentov) prispeli k rýchlemu rozvoju kvantitatívnej analýzy. Popri tom sa rozvíjala aj laboratórna technika. Používali sa váhy s presnosťou 0,1 mg, na žihanie sa používal liehový kahan, bola skonštruovaná sušiareň vyhrievaná parou a podobne. Berzeliovi sa pri analýzach podarilo znížiť desaťkrát hmotnosť vzoriek používaných na analýzu. Tento trend znižovania hmotnosti vzoriek pokračuje dodnes.

Najúspešnejšiu príručku kvantitatívnej analýzy napísal Fresenius v rokoch 1845 a 1847 s názvom *Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse* (Návod na kvantitatívnu chemickú analýzu). Fresenius charakterizoval gravimetrickú analýzu nasledovnými hlavnými krokmi: „Na začiatku sa látka vysuší a odváži, potom sa látka rozpustí. Z roztoku sa vyzráža, skúmaná zrazenina sa odfiltruje, premyje a vysuší alebo vyžihá.“ Pri vážení vyžihanej zrazeniny zaviedol odrátenie váhy popola pochádzajúceho z filtračného papiera.

Do konca 19. storočia sa gravimetria zachovala bez veľkých zmien na úrovni vypracovanej Freseniom. Vylepšenie nastalo napríklad v deväťdesiatych rokoch 19. storočia, keď sa začali používať papierové filtre, ktorých celulóza bola spracovávaná pomocou kyseliny chlorovodíkovej a fluorovodíkovej. Aby sa vylúčila väčšina látok zvyšujúcich obsah popolovín v papieri, boli skonštruované žihacie téglíky s azbestovou filtračnou vrstvou, ktoré boli po roku 1920 nahradené sklenenými fritovými téglíkmi.

Ďalšie podstatné pokroky v gravimetrii nastali v 20. storočí, keď boli zavedené spresňujúce matematické metódy na spracovanie nameraných hodnôt, ako napríklad metóda najmenších štvorcov pri pravdepodobných chybách merania, rozpracovali sa metódy práce s veľmi zriedenými roztokmi, zrážanie v homogénnom prostredí a podobne.

Odmerná analýza

Druhou oblasťou kvantitatívnej analýzy je odmerná analýza, nazývaná i titračná. Gravimetria, o ktorej sme hovorili v predchádzajúcej časti, bola a stále je dosť pracnou metódou, preto sa už koncom 18. storočia súčasne s ňou rozvíjali náznaky titračných metód. Určovalo sa nimi, aké množstvo roztoku známeho zloženia je potrebné na zreagovanie s danou vzorkou. Množstvo roztoku sa určovalo buď vážením alebo meraním objemu. Objemové metódy boli dlho dosť zaznávané, napríklad Berzelius a Fresenius ich považovali len za približné a uprednostňovali gravimetriu. Rozvoj priemyslu však potreboval na kvantitatívnu analýzu rýchle metódy. Tomuto účelu vyhovovali skôr metódy odmernej analýzy, ktoré sa používali stále viac a získavali si dôveru. Napomohli tomu knihy dvoch autorov, K.-H. SCHWARZA a Karla Friedricha MOHRA (1806 – 1879). Schwarzova kniha z roku 1850 nazvaná *Praktische Anleitung zu Maßanalysen (Titrir-Methode)* (Praktický

návod pre odmerné analýzy (Titračná metóda)) dopomohla k rozšíreniu titračných metód v priemysle. Mohrova kniha vyšla v roku 1855 s názvom *Lehrbuch der chemisch-analytischen Titriermethode* (Učebnica chemickoanalytickej titračnej metódy). Stala sa klasickou učebnicou a vyšla vo viacerých vydaniach a prekladoch. Mohr v nej zaviedol používanie koncentrácie roztokov, podľa dnešnej nomenklatúry v jednotkách *mól na liter roztoku*. Túto koncentráciu definoval ako jeden liter roztoku, v ktorom je rozpustený ekvivalent látky alebo desatina tohto množstva. Bolo to vyjadrenie koncentrácie, ktoré sa neskôr nazývalo *normalita*. Výhoda takto zvolenej koncentrácie bola v tom, že dva rovnaké objemy roztokov s rovnakou normalitou zreagujú navzájom bez zvyšku. Prednosťou tejto metódy bol rýchly spôsob vykonanej analýzy, ľahký výpočet a pri dobrých odmerných nádobách aj veľmi veľká presnosť. Produktivita práce v analytických laboratóriách tak výrazne stúpla.

Ďalším dôležitým faktorom ovplyvňujúcim presnosť analýzy boli indikátory, ktoré pomáhali zviditeľniť bod ekvivalencie. Na hľadanie nových indikátorov sa pracovalo ešte i v 20. storočí. Neustále sa zlepšovala i kvalita odmerných nádob.

15 Začiatky modernej chémie

15.1 Objav elektrónu a fotoelektrický jav

Obdobie na prelome 19. a 20. storočia je charakterizované tesnou spätosťou fyziky a chémie. Vývoj teoretických predstáv v chémii bol podmienený vývojom bádania vo fyzike. Jeho výsledky pomohli riešiť problematiku existencie atómov a podali dôkazy o ich štruktúre. Od dôb Leukippa a Demokrita sa totiž atómy považovali stále za najmenšie, ďalej nedeliteľné častice, z čoho jednoznačne vyplýval záver, že atómy nemôžu mať vnútornú štruktúru.

Elektrón

Už sme spomínali teórie zaoberajúce sa ionizáciou látok účinkom elektrického prúdu, resp. vodičmi, ktoré sú zložené z kationov a aniónov. Nedôvera, resp. rozpaky voči týmto zisteniam vyplývali v 19. storočí zo spomínaného presvedčenia o nedeliteľnosti atómov. V tom čase už bolo známe, že elektrický prúd môže prechádzať tuhými, kvapalnými, ale aj plynnými látkami. Pred fyzikmi však vyvstala nová otázka: môže elektrický výboj nastať aj vo vákuu? Na túto otázku nemohol ešte dať odpoveď napríklad Faraday, a to pre technickú nedokonalosť zariadení. Až v roku 1855 sa podarilo nemeckému sklárovi Heinrichovi GAISLEROVI (1814 – 1879) skonštruovať vákuové trubice, pre zhotovenie ktorých vyvinul spôsob ich evakuovania.

Tento vynález využil na svoje pozorovania fyzik a matematik Julius PLÜCKER (1801 – 1868). V trubicách vznikalo žiarenie, ktoré pri dostatočne nízkom vákuu zanikalo, ale sklo v blízkosti anódy svetielkovalo. Anglický chemik sir William CROOKES (1832 – 1919) v roku 1875 dokázal, že neviditeľné lúče vychádzajú z katódy a šíria sa priamočiaro k anóde. Ak sa totiž týmto lúčom postaví do cesty prekážka, jej tieň sa objaví na stene za ňou. Tým sa zároveň dokázalo, že smer šírenia elektrického prúdu je zo zápornej elektródy ku kladnej a nie, ako sa dovtedy myslelo, od kladnej k zápornej. Tieto lúče dostali názov *katódové lúče*. Vznikol pri tom vedecký spor, či sú uvedené lúče vlnením (názor nemeckých vedcov) alebo prúdom častíc (názor anglických vedcov). Zaujímavé pri tom bolo, že experimenty, ktorými sa jedni aj druhí snažili dokázať svoje predpoklady, boli u oboch skupín vedcov úspešné. Až v roku 1897 dokázal anglický fyzik sir Joseph John THOMSON (1856 – 1940), že sa tieto lúče ohýbajú, a to v elektrickom aj v magnetickom poli. Z ich odklonu sa mu podarilo vypočítať *merný náboj* (pomer náboja a jeho hmotnosti). Z týchto meraní bolo možné urobiť záver, že častica má buď hmotnosť rovnú hmotnosti atómu vodíka, a potom je nositeľom niekoľkotisíckrát väčšieho náboja ako najmenší náboj iónov, alebo je jej náboj taký veľký, ako majú ióny, a vtedy je zase omnoho ľahšia ako atóm vodíka. Až v roku 1911 fyzik Robert Andrews MILLIKAN (1868 – 1953) odmeral minimálny náboj a vypočítal z neho aj hmotnosť častice, ktorá je jeho nositeľom. Zistil, že je asi 1830-krát ľahšia ako atóm vodíka. Bola to vlastne prvá séria pokusov, ktoré dokázali, že existujú častice menšie ako atóm. Uvedené *základné kvantum elektriny* (ak ho nechceme nazvať časticou, pretože pokusy dokazovali iba kvantá náboja či hmotnosti) dostalo názov *elektrón* (zo starogréckeho *jantár*). V roku 1900 ho tak pomenoval fyzik George Johnstone STONEY (1826 – 1911).

Fotoelektrický jav

Vráťme sa ešte do osemdesiatych rokov 19. storočia, do čias, keď Arrhenius vypracoval teóriu ionizácie. Táto teória sa spočiatku zdala byť absurdnou a chemici ju neprijímali. Po objave elektrónu vznikla otázka, aký je vzťah medzi elektrónom a atómom: elektrón je častica elektriny a atóm je častica hmoty. Majú nejakú vzájomnú súvislosť? Ak sa elektrón zlúči s atómom, takto vzniknutá častica bude mať záporný náboj. Týmto spôsobom sa dal vysvetliť vznik aniónov (napríklad chloridového aniónu Cl^-).

Ako je to však v prípade kationov? V tom čase nebol známy žiaden dôkaz o existencii častíc s opačným nábojom ako elektrón. Predpokladalo sa, že atóm môže stratiť jeden alebo viac elektrónov, ale tento predpoklad narušal všetky dovtedy prijímané predstavy, predovšetkým tie o nedeliteľnosti atómov. Riešenie tohto problému priniesli opäť pokusy fyzikov, a to objavom *fotoefektu* a tzv. *kanálových lúčov*. Kanálové lúče s kladným nábojom a s hmotnosťou častíc závislou od kvality plynu pozoroval po prvý raz v roku 1886 Eugen GOLDSTEIN (1850 – 1930). Neskôr dostali pomenovanie *anódové lúče*.

V rokoch 1886 až 1887 pozoroval nemecký fyzik Heinrich Rudolf HERTZ (1857 – 1894) vznik elektrického oblúka medzi dvoma elektródami. Zistil, že na vytvorenie oblúka je potrebné menšie napätie, ak je elektróda osvetlená ultrafialovým žiarením. V roku 1888 Wilhelm Ludwig Franz HALLWACHS (1859 – 1922) pozoroval, že záporne nabitá zinková doska stráca pri slnečnom osvetlení svoj náboj. Ak je však nabitá kladne, tak sa jej náboj nemení. Podobné pozorovania urobil v Charkove i ruský fyzik Aleksandr Grigorievič STOLETOV (1839 – 1896). Nemci Johann Philipp Ludwig Julius ELSTER (1854 – 1920) a Hans Friedrich GEITEL (1855 – 1923) robili pokusy s alkalickými kovmi, pri ktorých zistili, že v tomto prípade na vybitie dosky stačí aj viditeľné svetlo.

J. J. Thomson a nezávisle od neho i Philipp Eduard Anton von LENARD (1862 – 1947) preskúmali fotoelektrický jav v evakuovaných bankách a zistili, že množstvo uvoľnených elektrónov je priamo úmerné intenzite a dĺžke trvania osvetlenia. Zistili tiež, že elektróny sa týmto spôsobom z daného kovu uvoľňujú až pri určitej hodnote vlnovej dĺžky, ktorá sa môže meniť iba smerom k menším hodnotám.

Poznatky získané skúmaním fotoelektrického javu ale nemožno vysvetliť iba na základe vlnového charakteru žiarenia. Albert EINSTEIN (1879 – 1955) dospel v roku 1905 pri štúdiu tohto javu k záveru, že svetlo má nielen *vlnový*, ale aj *korpuskulárny charakter*, a teda sa tiež skladá z častíc, ktoré sú nositeľmi elementárneho kvanta energie. Einstein nazýval toto kvantum žiarenia opisným výrazom *svetelné kvantum*, v roku 1926 ho Gilbert Newton LEWIS (1875 – 1946) pomenoval *fotón*. Einsteinova teória umožňovala vysvetliť skutočnosť, že jeden fotón vyráža z kovovej mriežky iba jeden elektrón a na vyrazenie jedného elektrónu sa nemôže spojiť viac fotónov.

Tieto objavy fyzikov znamenali začiatok novodobej chémie – skúmania štruktúry atómu. Chemici potrebujú poznať štruktúru atómu na vysvetlenie väzbových pomerov v zlúčeninách, a tým aj vlastností látok.

15.2 Valencia a elektrovalencia

Koncom 19. storočia boli znovu oživené Davyho a Berzeliove predstavy zo začiatku 19. storočia o elektrických silách, ktoré pútajú atómy navzájom. Boli publikované práce fyzikálnych chemikov Richarda Wilhelma Heinricha ABEGGA (1869 – 1910) a Guida BODLÄNDERA (1855 – 1904), ktoré boli založené na predstavách o elektroafinita a elektrovalencii. Pod pojmom *elektroafinita* sa rozumela afinita atómu k jednotke elektrického náboja – elektrónu. *Elektrovalencia* (iónové mocenstvo) sa vyjadrovalo nábojom atómu, ktorý vznikol buď prijatím elektrónu, resp. elektrónov, čím vzniká záporný náboj, alebo stratou elektrónu, či elektrónov, čo vytvára kladný náboj.

Každý prvok má podľa tejto teórie dve maximálne elektrovalencie, a to jednu kladnú a jednu zápornú. Na základe oktetovej teórie sa predpokladalo, že rozdiel týchto dvoch valencií je vždy rovný ôsmim. Tento predpoklad sa nazýva Abeggovo pravidlo. Podobný názor vyslovil už aj Mendelejev, ktorý si všimol, že súčet „mocenstva voči kyslíku“ a „mocenstva voči vodíku“ je rovný ôsmim. Pre jednotlivé skupiny periodickej sústavy bola vypracovaná aj tabuľka kladných a záporných „mocenstiev“.

Tab. 4 Kladné a záporné mocenstvá prvkov v jednotlivých skupinách periodickej sústavy prvkov

Skupina	I	II	III	IV	V	VI	VII
Obvyklé mocenstvo	+1	+2	+2	+4	+5	+6	+7
Kontramocenstvo	-7	-6	-5	-4	-3	-2	-1

Táto tabuľka je síce zaujímavá, ale je zrejmé, že neplatí pre všetky uvedené skupiny. Existencia vysokých záporných mocenstiev (-5 až -7) sa vôbec nepotvrdila. V uvedenom prípade išlo o veľmi smelú extrapoláciu predstáv oktetovej teórie.

Princíp týchto predstáv prešiel až do súčasnosti, hoci dnes striktno rozlišujeme nábojové číslo iónu a oxidačné číslo (resp. stupeň), ktoré vyplýva z oxidačno-redukčných reakcií a získame ho zjednodušenou predstavou o lokalizácii náboja na danom atóme vo viacatómovej častici.

Ak skúmame platnosť Abeggovho pravidla, zistíme, že pri mnohých prvkoch sa ani nedosahuje rozdiel oxidačných čísel rovný ôsmim. Naopak, u niektorých prechodných prvkov, ako sú napríklad chróm, mangán, ruténium, dosahuje tento rozdiel hodnotu rovnú až desiatim. (Uvedený poznatok však pochádza až z druhej polovice 20. storočia.) Súhlas s Abeggovým pravidlom by nastal vtedy, ak by boli atómu odtrhnuté všetky valenčné elektróny (*s*, *p* alebo aj *d*), čím by atóm získal maximálne možné kladné oxidačné číslo. Rozpor s týmto pravidlom možno pozorovať pri komplexných zlúčeninách, v ktorých by teoreticky mali mať tieto atómy záporné oxidačné číslo.

Vývoj predstáv o valencii môžeme sledovať počas celého 20. storočia. Treba si však uvedomiť, že konkrétne predstavy o valencii sú v danej dobe odvodené nielen

z experimentálnych údajov, ale aj z vtedajších poznatkov o chemických väzbách a tiež aj z toho, ktoré konkrétne teórie chemických väzieb vo svojich myšlienkových pochodoch používame. Okrem toho sme nútení svoje predstavy korigovať podľa toho, aké máme o študovanej zlúčenine vedomosti, či už o jej vlastnostiach (chemických aj fyzikálnych), alebo o jej štruktúre (geometrii, medziatómových vzdialenostiach).

Pre lepšie pochopenie je vhodné vysvetliť uvedené fakty na konkrétnom príklade. V prípade látky zloženej z atómov vodíka a atómov prvku druhej periódy (okrem bóru), nám v prvom priblížení často stačia Lewisove a Kosselove predstavy o spôsobe vzniku iónovej a kovalentnej väzby a oktetové pravidlo. Keď k týmto predstavám ešte pridáme predstavy o elektronegativite alebo o indukčných efektoch, tak sa pri opise štruktúry látky snažíme vyjadriť napríklad aj polaritu väzieb. V prípade, že sa štruktúra nedá opísať tak jednoducho, použijeme mezoméne (rezonančné) predstavy urobené na základe predstáv o lokalizovaných väzbách spájajúcich dva atómy pomocou dvojíc elektrónov (teória valenčných väzieb). Pri ešte podrobnejšom skúmaní látok, pri ktorom treba interpretovať napríklad elektrónové spektrá či polovodivé vlastnosti, nemôžeme zostať iba pri takomto vysvetlení, ale musíme siahnuť ku kvantovomechanickým predstavám o molekulových orbitáloch, pri ktorých už nehovoríme o väzbách, ale nanajvýš o väzbovom poriadku alebo o vodivostných či zakázaných pásoch.

Čím podrobnejšie bude naše skúmanie danej zlúčeniny, a teda čím viac experimentálnych údajov budeme mať o nej zozbieraných, tým budeme potrebovať viac adekvátnych teórií na ich vysvetlenie. To platí nielen pre opis vlastností látky v stacionárnom stave, ale i pre vysvetlenie jej reakčných vlastností.

15.3 Okolnosti vzniku veľkých objavov

Z uvedených príkladov o získavaní nových vedeckých poznatkov možno urobiť niekoľko dôležitých záverov, ktoré majú v histórii vedeckých objavov väčšinou všeobecný charakter, a to nielen v chémii, ale vo všetkých vedných odvetviach. Pri vytváraní týchto záverov by sme chceli poukázať na vnútornú logiku všetkých vedeckých objavov. Pokúsime sa ich zhrnúť do nasledujúcich piatich bodov.

1. Spracovanie dôležitého objavu – od prvých pozorovaní, cez jednotlivé experimenty, až po jeho vysvetlenie – málokedy zvládne jeden človek. Tento fakt sme sa snažili demonštrovať v kapitole o objave elektrónu: prvotné pozorovania urobili Hertz, Hallwachs a Stoletov, rozšírené pozorovania Geitel a Elster, kvantitatívne spracovania urobili Thomson a Lenard a vysvetlenie podal Einstein.

2. Podľa politickej alebo národnej príslušnosti autorov opisujúcich históriu nejakého objavu možno v literatúre nájsť viacerých rôznych „objaviteľov“. V knihe nemeckého historika je ako objaviteľ fotoelektrického javu zdôraznený Hertz, v anglickej knihe Hallwachs a v ruskej literatúre je preferovaný Stoletov. Je zrejmé, že každý z nich prispel k objavu svojím dielom, ich pokusy nie sú identické a objavitelia o sebe a svojich pokusoch často navzájom ani nevedeli.

Čím je to spôsobené? Treba si uvedomiť, že história vedy je len históriou a tá má mnohokrát sklon k tendenčnému opisu udalostí. Pri jej skúmaní je preto dobré čerpať z viacerých historických prameňov, aby sme sa čo najviac priblížili k objektívnemu obrazu danej problematiky, pretože nikdy nemôžeme zistiť a podať úplnú históriu určitého objavu.

3. Objav vzniká na báze určitého kvanta predchádzajúcich vedomostí. Aj keď komunikácia medzi vedcami nie je vždy ideálna (čo platí tým viac, čím v dávnejšom období objav vznikal), predsa však je úroveň vedy celosvetovo jednotná. Samozrejme, že v jednotlivých krajinách sa niektoré vedné odbory rozvíjajú rýchlejšie, ale vďaka vedeckej komunikácii prostredníctvom vedeckých časopisov a kníh sa vedomosti šíria celosvetovo.

4. Už v kapitole zaoberajúcej sa vznikom vedeckej chémie sme spomínali nutnosť určitého stupňa rozvoja technickej úrovne, čo sa potvrdilo napríklad i v stati venovanej objavu elektrónu, resp. fotoelektrického javu. Bez znalosti spracovania skla, zatavovania elektród do evakuovaných nádob, teda zručností a skúseností sklárov či konštruktérov vývev, by sa nedali spomínané objavy uskutočniť. Nejednen objav bol často už dlhšiu dobu predpokladaný alebo predpovedaný, ale jeho realizácia nebola možná pre nedostatočné technické zázemie.

Podobným príkladom je i príprava zlúčenín vzácnych plynov. Údaje o ionizačných energiách atómov vzácnych plynov boli známe už v prvej polovici 20. storočia. Vedelo sa, že prvé ionizačné energie kryptónu, xenónu a radónu nie sú veľmi vysoké (napríklad pre xenón je táto hodnota rovná 12,13 eV, čo je podobná, dokonca nižšia hodnota ako pre molekulu kyslíka, pre ktorý je 12,2 eV). Po tom, čo Neil BARTLETT (1932 – 2008) pripravil zlúčeninu $O_2[PtF_6]$, začal uvažovať i o príprave analogickej zlúčeniny xenónu $Xe[PtF_6]$, prípadne i iných zlúčenín s fluórom. Túto prvú zlúčeninu vzácneho plynu sa mu podarilo pripraviť až v roku 1962. Bolo totiž potrebné zvládnuť techniku práce s fluórom, ktorý leptá sklo, je veľmi toxický a s mnohými látkami tvorí výbušné zmesi. Bolo treba skonštruovať dokonale tesniace tlakové nádoby, ventily a tesnenia, ktoré odolávajú účinkom fluóru. Použila sa pritom technika práce vypracovaná v jadrovom priemysle, kde sa používal fluorid uránový UF_6 na separáciu izotopov uránu.

5. Objav musí zapadať do určitého obdobia myšlienkového rozvoja vedy. Keď si zoberieme ako príklad už spomínaný objav elektrónu, môžeme vidieť, že hoci bola situácia v procese postupu jednotlivých čiastkových experimentov nejasná, predsa len spomínané parciálne zistenia do seba zapadali. Okrem toho vznikali v dobe, keď boli tieto objavy „na pretrase dňa“. Vo vývoji vedy sa však možno stretnúť aj s prípadmi, keď sa nový poznatok vymyká problematike skúmanej vo vede v danom období, teda veda ako celok nie je naň súčasným spôsobom myslenia pripravená (napríklad Faradayove zákony).

Týmito postrehmi, zhrnutými do predchádzajúcich piatich bodov, sme chceli naznačiť, že vývoj vedy nie je len jednoduché hromadenie faktov, ale je to zložitý, často až protirečivý proces. Ako vidno, na uskutočnenie a uznanie nového objavu je potrebné splniť viacero objektívnych, ale aj subjektívnych predpokladov.

16 Štruktúra atómu

V predchádzajúcej kapitole sme sa dostali na rozhranie 19. a 20. storočia. V statiach venovaných objavu elektrónu a fotoelektrického javu sme predstavili objavy, ktorými sa definitívne a nevyvrátiteľne dokázalo, že atóm nie je nedeliteľný, ale že je vlastne zložitou časticou. Prvé náznaky zložitosti atómu priniesli poznatky z chemickej oblasti, a to z elektrochémie, ale skutočné dôkazy deliteľnosti atómu a dôkazy existencie elektrónu, ako prvej objavenej stavebnej častice atómu, priniesla fyzika. Z výsledkov jej výskumov preberá chémia najmä tie, ktoré sú potrebné na charakterizovanie atómov v relatívne stabilnom stave. Chemikovi priamo nezaujímajú častice, ktoré majú krátku dobu životnosti, či častice, ktoré sa v priebehu chemických reakcií nemenia, resp. nevyskytujú. Napríklad zloženie jadra zaujímalo chemikov až do čias vzniku jadrovej chémie iba z toho hľadiska, ktoré podľa počtu protónov v jadre podávalo informácie o umiestnení daného nuklidu prvku na konkrétne miesto v periodickej sústave prvkov, čiže informácie o tom, o ktorý prvok ide. Počet neutrónov zaujímal chemikov zase preto, aby mohli určiť relatívnu atómovú hmotnosť prvkov. Pritom sa zistilo, že väčšina prvkov je zmesou izotopov, a že zloženie zmesi izotopov určitého prvku je v prírode spravidla konštantné, a konštantná je teda aj jeho relatívna atómová hmotnosť. Chemici venovali a venujú svoju pozornosť predovšetkým zloženiu elektrónového obalu atómov, najmä jeho zmenám, napríklad v priebehu chemických reakcií.

Predstavíme si vývoj najdôležitejších objavov vedúcich k záverom, podľa ktorých sa atóm definitívne prestal považovať za najmenšiu časticu hmoty. Tieto objavy patriace do oblasti fyzikálnych výskumov možno rozdeliť na tri oblasti:

- skúmanie prechodu elektrického prúdu cez zriedené plyny,
- poznatky o rádioaktivite,
- analýza spektier, ktoré vysielajú atómy plynov vo vzbudenom stave.

S prvou oblasťou sme sa zoznámili pri opise objavu katódových lúčov, ako aj kanálových (anódových) lúčov. Pri ich objave bol zistený *merný náboj* elektricky nabitých častíc, čo je podiel náboja a hmotnosti častice. Pri týchto lúčoch závisela nameraná hodnota merného náboja od kvality plynu v meracej trubici. Ak trubica obsahovala vodík, tak merný náboj bol asi 1830-krát menší ako merný náboj elektrónu. Túto časticu v roku 1920 anglický fyzik sir Ernest RUTHERFORD (1871 – 1937) pomenoval *protón* a je totožná s ionizovaným atómom vodíka H^+ . Pokojová hmotnosť protónu je $1,672\,648\,5(86) \cdot 10^{-27}$ kg.

Prvé poznatky o rádioaktivite získal francúzsky chemik a fyzik Antoine Henri BECQUEREL (1852 – 1908) v roku 1896. Zistil, že zlúčeniny uránu vysielajú neviditeľné žiarenie, ktoré preniká napríklad papierom, ale neprechádza železom, pôsobí na fotografickú platňu, vyvoláva fluorescenciu a silne ionizuje vzduch. Všimol si pritom analógiu pôsobenia uránových preparátov s pôsobením röntgenových lúčov, ktoré tiež spôsobujú fluorescenciu. Maria Salomea CURIE-SKŁODOWSKA (1867 – 1934), poľská fyzička pôsobiaca vo Francúzsku, si všimla, že prírodná uránová ruda smolinec vyžaruje ešte silnejšie žiarenie ako čistý urán. Spolu so svojím manželom francúzskym fyzikom Pierrom CURIE (1859 – 1906) (obr. 36) izolovali v roku 1898 zo smolinca prvky rádium ${}_{88}\text{Ra}$ a polónium ${}_{84}\text{Po}$. V nasledujúcich rokoch boli objavené ďalšie rádioaktívne prvky, napríklad aktínium ${}_{89}\text{Ac}$, radón ${}_{86}\text{Rn}$ a iné.



Obr. 36 M. Curie-Skłodowska a P. Curie

Ukázalo sa, že rádioaktivita nezávisí od spôsobu viazania prvku v zlúčenine ani od vonkajších vplyvov. Podľa týchto pozorovaní navrhli v roku 1902 Rutherford a Frederick SODDY (1877 – 1956) teóriu samovoľnej premeny jadier týchto prvkov. Žiarenie vysielané rádioaktívnymi prvkami bolo rozložené v magnetickom alebo elektrickom poli na tri typy žiarenia, označené symbolmi α , β a γ . Lúče α sú jadrá hélia ${}^4\text{He}^{2+}$ letiace rýchlosťou rovnajúcou sa 1/15 až 1/20 rýchlosti svetla vo vákuu. Lúče β sú prúdom elektrónov letiacich rýchlosťou rovnajúcou sa 0,4- až 0,99-násobku rýchlosti svetla vo vákuu. Lúče γ , šíriace sa rýchlosťou svetla, sú elektromagnetickým žiarením s vlnovou dĺžkou kratšou ako ultrafialové a röntgenové žiarenie (10^{-2} až 10^{-4} nm) a v elektrickom alebo magnetickom poli sa nevychýľujú.

Pri štúdiu rádioaktívnych prvkov sa zistila existencia atómov s rovnakými chemickými vlastnosťami, ale s rozdielnymi relatívnymi atómovými hmotnosťami. Takéto atómy dostali názov *izotopy*. Analýzou anódových lúčov v roku 1913 zistil J. J. Thomson, že neón sa skladá z dvoch izotopov, ktorých hodnota relatívnej atómovej hmotnosti je 20 a 22, pričom priemerná hodnota relatívnej atómovej hmotnosti v prírode sa nachádzajúceho neónu je 20,179. V roku 1919 skonštruoval anglický fyzik Francis William ASTON (1877 – 1945) hmotnostný spektrograf, pomocou ktorého sa dalo v danom prvku určiť, aké izotopy obsahuje, ako aj pomerné zastúpenie jednotlivých izotopov. Nemeckí fyzici Walter Wilhelm Georg BOTHE (1891 – 1957) a Herbert BECKER v roku 1930 zistili, že pôsobením lúčov α na berýlium vznikajú nové lúče, ktorých častice majú takú istú hmotnosť ako protóny, ale nemajú žiaden náboj. Tieto častice dostali názov *neutróny*.

Ako už bolo povedané, zistilo sa, že táto objavená vlastnosť – *rádioaktivita* nezávisí od vonkajších vplyvov a nedá sa nimi ani vyvolať, a preto bola neskôr označená ako *prirodená rádioaktivita*. Pomerne skoro po jej objave, v roku 1919, sa zistilo, že pôsobením lúčov α na dusík vznikajú protóny, čiže jadrá atómov vodíka, pričom je α -častica pohltená jadrom dusíka a vzniká izotop kyslíka ${}^17\text{O}$. Rádioaktívne žiarenie vyvolané vonkajším pôsobením dostalo názov *umelá rádioaktivita*. Za jej objaviteľov sú považovaní manželia Jean Frédéric JOLIOT-CURIE (1900 – 1958) spoločne s manželkou Irène JOLIOT-CURIE (1897 – 1956). Uskutočnili pokus, pri ktorom bol ostreľovaný hliník ${}^{27}\text{Al}$ časticami α , pričom vznikol nový, v prírode neexistujúci izotop fosforu ${}^{30}\text{P}$ a neutrón. Tento izotop má dobu polovičného rozpadu iba 130 s a premenou β^+ sa mení na stabilný izotop kremíka ${}^{30}\text{Si}$.

Neskôr sa ukázalo, že atómové premeny je možné uskutočňovať nielen účinkom α -častíc, ale aj rýchlo letiacimi protónmi, deuterónmi a neskôr aj rýchlo letiacimi elektrónmi či urýchlenými jadrami ťažších atómov.

Treťou spomínanou oblasťou dôležitých objavov potvrdzujúcich zistenie, že atóm nie je nedeliteľný, bola analýza spektier vzbudенých atómov plynov. Túto oblasť študovali fyzici teoreticky dosť podrobne už v 19. storočí, pričom vypracovali aj matematický vzťah na výpočet polohy série čiar vyskytujúcich sa vo viditeľnej oblasti spektra vodíka. Tieto poznatky boli vysvetlené až po tom, čo v roku 1913 vytvoril dánsky fyzik Niels Henrik David BOHR (1885 – 1962) nový model atómu.

Bohrov model atómu vychádzal z Rutherfordových záverov, že jadro atómu je relatívne malé a je v ňom sústredená prevažná väčšina hmotnosti atómu. K týmto záverom dospel Rutherford so svojimi spolupracovníkmi pri premeriavaní odchýlok žiarenia α od priameho smeru, ktoré sa objavovali pri jeho prechode cez tenké kovové fólie. Väčšina častíc prechádzala fóliou priamo, nepatrný počet sa od priameho smeru odchyľoval, prípadne odrážal späť. Z nameraných odchýlok vypočítali, že viac ako 99 % hmotnosti atómu je sústredených v kladne nabitom jadre, ktorého polomer je asi 10^{-14} m až 10^{-15} m. O atóme sa predpokladalo, že má tvar gule s polomerom asi 10^{-10} m. Rutherford navrhol model atómu, podľa ktorého okolo kladného jadra obiehajú po kružniciach elektróny, pričom záporný náboj elektrónov je vyrovnávaný kladným nábojom jadra. Tento model atómu dostal názov *planétový*. Aj keď bolo neskôr treba tento model upraviť, potvrdilo sa, že atóm sa skladá z *jadra a obalu*.

Hlavným nedostatkom Rutherfordovho planétového modelu bola skutočnosť, že podľa fyzikálnych zákonov by sa obiehajúce elektróny mali postupne približovať k jadrú, až by s ním nakoniec splynuli. Okrem toho neumožňoval vysvetliť, prečo sú emisné spektrá atómov zložené z čiar. Tieto nezrovnalosti sa pokúsil odstrániť Bohr, ktorý navrhol nové zákony pre pohyb elektrónu v atóme. Svoje závery zhrnul do dvoch predpokladov. Podľa prvého môže elektrón obiehať okolo jadra len po kružniciach s určitým polomerom (dráhu elektrónu nazval *orbit*, z latinského *orbita* – koľaj, stopa, chodník). Ďalej predpokladal, že ak sa elektrón pohybuje po niektorej z týchto dráh, je hodnota jeho energie stála. Meniť sa môže len pri prechode z jednej dráhy na druhú, a to nespojito, skokom, čiže po *kvantách*, ktorých hodnota sa rovná celočíselnému násobku Planckovej konštanty.

Ako vidno, v týchto úvahách sa nevyužívajú výsledky spektrálnych meraní. Z *Bohrovho modelu atómu* bolo možné vypočítať polohu niekoľkých sérií spektrálnych čiar a porovnať ich s už nájdenými sériami, resp. hľadať tie, ktoré predpovedal, ale nájdené ešte neboli. Umožňovalo to dať fyzikálny zmysel empirickým matematickým vzťahom určujúcim polohu jednotlivých čiar a ich sérií.

Bohrov model atómu síce predpokladal, že moment hybnosti elektrónu sa môže meniť iba po kvantách, ale vo všeobecnosti bol elektrón považovaný za teliesko podliehajúce zákonom klasickej mechaniky, čo bolo hlavným nedostatkom tejto teórie.

V tom čase sa ukázala potreba rozpracovať mechaniku mikročastíc. Francúzsky fyzik a filozof Louis Victor de BROGLIE (1892 – 1987) vyslovil v roku 1924 myšlienku, podľa ktorej je pohyb akejkoľvek častice spojený vždy s určitým vlnením. Táto myšlienka sa stala základom *vlnovej mechaniky*. Na základe vlnovej mechaniky bola rozpracovaná *kvantová mechanika* a *maticová mechanika*, ktoré sa zaoberajú mechanikou pohybu mikročastíc. Touto oblasťou sa zaoberala celá plejáda teoretických fyzikov, resp. matematikov, z ktorých by sa mohli spomenúť predovšetkým Max BORN (1882 – 1970), Werner HEISENBERG (1901 – 1976), Erwin SCHRÖDINGER (1887 – 1961) a Paul Adrien Maurice DIRAC (1902 – 1984), ale aj Ernst Pascual JORDAN (1902 – 1980) či Enrico FERMI (1901 – 1954).

Je zaujímavé, že hoci bola kvantovomechanická teória rozpracovaná v prvej polovici 20. storočia, v chémii sa jej výsledky začínajú využívať až v päťdesiatych – šesťdesiatych rokoch. Bolo to jednak pre jej myšlienkovú náročnosť (oktetová teória bola názorná a ľahko pochopiteľná) a jednak pre nedostatok výpočtovej techniky, pretože je veľmi náročná na matematické spracovanie. S postupným rozvojom počítačovej techniky sa rozvíjala aj kvantová mechanika, najmä aplikovaním na zložité viacatómové chemické systémy.

Protiváhou k týmto teoretickým problémom sú metódy poskytujúce priame experimentálne dôkazy o štruktúre látok. Najstaršou a jednou z najdôležitejších metód je röntgenová štruktúrna analýza. V roku 1912 objavil nemecký fyzik Max Theodor Felix von LAUE (1879 – 1960) difrakciu röntgenových lúčov na kryštáloch. Po prechode lúčov kryštálom bol na tienidle okrem primárneho lúča pozorovaný pravidelne usporiadaný obrazec sekundárnych lúčov. Už vtedy bola známa difrakcia viditeľného svetla na mriežkach a z javu, ktorý pozoroval Laue, vyplývalo, že kryštalická látka sa voči lúčom s oveľa kratšou vlnovou dĺžkou chová ako mriežka. Týmto problémom sa zaoberal William Henry BRAGG (1862 – 1942) a jeho syn William Laurence BRAGG (1890 – 1971), ktorí vypracovali experimentálnu metódu na zisťovanie štruktúry kryštálov využívajúcu difrakciu röntgenového žiarenia na kryštáloch.

Poznanie teórie difrakcie otvorilo možnosť štúdia štruktúry tuhých kryštalických látok. Táto metóda bola podrobne rozpracovaná po teoretickej stránke a vyvinuli sa nielen meracie prístroje, ale aj prístroje spracovávajúce získané experimentálne údaje. Po vyriešení kryštálových štruktúr jednoduchých látok, ako napríklad chloridu sodného či kovov, sa postupne riešili kryštálové štruktúry stále zložitejších látok, či už anorganických alebo organických. V súčasnosti je to rutinná metóda, pri ktorej vyriešenie kryštálovej štruktúry látky pomocou výpočtovej techniky trvá niekoľko hodín či dní. Táto metóda sa stala jednou zo základných metód na definovanie látky a určovanie jej štruktúry.

17 Rozvoj priemyselnej chémie

Priemyselná revolúcia je často chápaná ako rozvoj mechanickej techniky, mechanických strojov a parného stroja, medzi ktorými boli napríklad sústruhy, tkáčske stroje a podobne. V predchádzajúcich kapitolách sme sa snažili ukázať, akou dôležitou súčasťou rozvoja civilizácie v 19. storočí bola chémia a ako si budovala a upevňovala svoje teoretické i praktické základy. V 20. storočí žiadna veda nepriniesla toľko nového pre rozvoj priemyslu, poľnohospodárstva a prakticky pre všetky priemyselné odvetvia, ako chémia. Ani rozvoj zdravotníctva a hygieny nie je možný bez rozvoja chemickej výroby.

17.1 Organická chémia a liečivá

Rozvoj organickej chémie ovplyvnil najrôznejšie odvetvia priemyslu. V textilnom priemysle boli v 19. storočí veľkým problémom farbivá. Na prvý pohľad by sa mohlo zdať, že ide o nedôležitý problém, ale oslobodenie sa od prírodných farbív a príprava stálych a vo vode nerozpustných farbív zohrala v textilnom priemysle veľmi dôležitú úlohu. Jedným z prvých synteticky vyrobených farbív, získavaným pôvodne z prírodných zdrojov, bolo indigo, ktoré zosyntetizoval nemecký chemik Adolf von Baeyer. Jeho priemyselná výroba vo veľkom ukázala možnosť prípravy aj iných typov farbív, ako napríklad anilínových. Aj keď sa s týmito výrobkami ako samostatnými látkami vo všednom živote takmer nestretávame, celý život je nimi vlastne poznačený. Farba hrá pri každom výrobku veľmi dôležitú úlohu.

V 20. storočí sa začala rozvíjať syntéza stále zložitejších zlúčenín, pričom stále dokonalejšie analytické metódy umožňovali vyriešiť štruktúru aj takých látok, ako napríklad zelené listové farbivo chlorofyl (Richard Martin WILLSTÄTTER, 1872 – 1942) alebo látok, ktoré majú farmaceutický význam, ako sú napríklad atropín, kokaín (1901), barbituráty (1903), efedrín (1920), morfín (1925), chinín (1944), strychnín (1946) a iné.

Skutočnosť, že chemici vedia vyriešiť štruktúru látok použiteľných v medicíne, viedla na začiatku 20. storočia lekárov a farmaceutov pri príprave nových liečiv ku spolupráci s chemikmi. V roku 1956 bol syntetizovaný rezerpín (prvý ukludňujúci prostriedok), v roku 1960 zosyntetizoval Robert Burns WOODWARD (1917 – 1979) aj chlorofyl.

V nasledujúcich rokoch bola vyriešená štruktúra steroidov – látok, ktoré sú zložkami hormónov, steroidných alkaloidov, vitamínov skupiny D, ako aj terpénov. Bola riešená štruktúra hemu – súčasti červeného krvného farbiva hemoglobínu. V prvej tretine 20. storočia pracoval F. A. LEWIN na riešení štruktúry tých nukleotidov, z ktorých sú zložené nukleové kyseliny. V štyridsiatych a päťdesiatych rokoch 20. storočia bolo zosyntetizovaných viacero nukleotidov a im podobných zlúčenín. V roku 1909 bol zosyntetizovaný prvý sulfónamid – amid kyseliny sulfanilovej, ktorý v roku 1932 použili ako liek proti celému radu infekčných ochorení spôsobovaných stafylokokmi, streptokokmi a podobne. Neskôr sa začali používať a dodnes sa používajú aj ďalšie látky z tohto radu derivátov, ako napríklad sulfatiazol, sulfaguandín, ftalylsulfatiazol (ftalazol) a iné.

Anglický chemik a bakteriológ sir Alexander FLEMING (1881 – 1955) v roku 1928 izoloval z kultúr plesne *Penicillium chrysogenum* látku nazvanú penicilín, ktorý sa ukázal byť veľmi účinným liekom proti mnohým ochoreniam spôsobovaným mikroorganizmami, najmä stafylokokmi. Okolo roku 1945 bola vypracovaná technológia získavania penicilínu v priemyselnom meradle a od roku 1958 sa začali pripravovať deriváty penicilínu, ktoré sa nenachádzajú v prírode. Penicilín bol prvou látkou z radu liečiv nazvaných antibiotiká. V päťdesiatych rokoch sa z mikroorganizmov získali aj iné antibiotiká, ako napríklad streptomycín a v druhej polovici 20. storočia sa získavajú nové antibiotiká polosynteticky. Hľadanie a príprava nových antibiotík pokračuje stále, a to aj preto, že mnohé mikroorganizmy sa časom stávajú na používané antibiotiká rezistentnými.

17.2 Bielkoviny

Všetky látky, o ktorých sme hovorili v predchádzajúcej kapitole, majú molekuly zložené maximálne z niekoľkých desiatok atómov. Látky, zložené z tisícov až miliónov atómov, medzi ktoré patria aj bielkoviny, vedci v 19. storočí nevedeli ešte analyzovať, nieto ešte syntetizovať. Tieto látky sa stali predmetom štúdia koloidnej chémie, ktorá sa zaoberala štúdiom koloidných roztokov, čiže roztokov látok s veľkosťou molekúl 1–500 nm. Koloidná chémia sa rozvíjala až v 20. storočí, keď boli nájdené vhodné rozdeľovacie metódy pre takéto roztoky. V roku 1923 bola skonštruovaná centrifúga, ktorá sa stala veľmi účinnou pomôckou urýchľujúcou sedimentáciu koloidov, a objavená bola sedimentačná metóda na stanovenie relatívnej molekulovej hmotnosti látok s veľkými molekulami, najmä bielkovín. Ďalšia nová metóda, elektroforéza, bola vhodná na rozdeľovanie a predovšetkým čistenie bielkovín.

Pomocou fyzikálnych metód mohli chemici získať predstavy o štruktúre týchto gigantických molekúl. Zatiaľ čo škrob alebo celulóza sú zložené z určitých stavebných jednotiek, pri ktorých sa jedna stavebná jednotka mnohokrát pravidelne opakuje, u bielkovín bol problém v tom, že sú zložené z dvadsiatich rôznych stavebných jednotiek – aminokyselín, ktorých poradie nie je pravidelné. Preto bolo veľmi ťažké ich analyzovať. V roku 1907 pripravil Hermann Emil FISCHER (1852 – 1919), ktorému sa predtým podarilo analyzovať skladbu cukrov, molekulu zloženú z osemnástich aminokyselín a dokázal, že má celý rad vlastností typických pre bielkoviny.

Určiť poradie aminokyselín v polypeptidovom reťazci sa však podarilo až o polstoročie neskôr. Prispeli k tomu chromatografické metódy, ktoré boli pôvodne vypracované na rozdeľovanie farbív. Spočiatku sa používala stĺpcová chromatografia a od roku 1944 chromatografia na papieri, resp. na tenkých vrstvách. Chromatografickými metódami sa na začiatku päťdesiatych rokov podarilo určiť, z akých aminokyselín sa bielkoviny skladajú. Poradie bielkovín sa po prvý raz podarilo vyriešiť v roku 1953 u inzulínu a v roku 1963 bol aj úspešne zosyntetizovaný.

Určenie poradia aminokyselín však ešte nestačilo na určenie celkovej štruktúry bielkoviny. Začiatkom päťdesiatych rokov vyslovil Linus C. Pauling predpoklad, že polypeptidový reťazec je stočený do pravotočivej špirály. Týmto problémom sa zaoberal biochemik James Dewey WATSON (nar. 1928), biológ Francis Harry Compton CRICK (1916 – 2004) a biofyzik Maurice Hugh Frederick WILKINS (1916 – 2004). Röntgenovou analýzou dokázali prítomnosť dvojítych špirál v molekulách nukleových kyselín a ich význam pri prenose dedičnej informácie v živej hmote, za čo získali v roku 1962 Nobelovu cenu za fyziológiu a lekárstvo.

17.3 Výbušniny

V histórii chémie nemožno obísť ani takú kontroverznú skupinu zlúčenín, akými sú výbušniny. Už sme spomínali význam objavu pušného prachu v stredoveku. V 19. storočí boli vynájdené niektoré ďalšie výbušniny. Je to napríklad nitrocelulóza, pripravená po prvý raz v roku 1845. Jej použitie bolo dlhší čas sporné, pretože továrne, v ktorých sa vyrábala, často vybuchovali. Po úprave sa nitrocelulóza stala základom bezdymového pušného prachu, ktorý sa začal používať v poslednej štvrtine 19. storočia. V druhej polovici 19. storočia boli vyvinuté aj ďalšie známe výbušniny, ako trinitrotoluén (tritol, TNT), kyselina pikrová (ekrazit) a iné.

Ďalšou veľmi výkonnou výbušninou, tentoraz olejovitej konzistencie, bol trinitrát glycerolu, známy ako nitroglycerín. Účinkom nárazu veľmi ľahko vybuchuje, a preto bolo jeho používanie veľmi nebezpečné nielen pri vojenskom využití, ale aj ako trhaviny pri banských a stavebných prácach. V továrňach na jeho výrobu tiež dochádzalo k explóziám, a to často bez zjavných príčin. Švédsky chemik Alfred Bernard NOBEL (1833 – 1896) nechal nitroglycerín nasiaknuť do infuzórievej hlinky, čím získal bezpečne transportovateľnú látku tuhej konzistencie, známu pod názvom dynamit.

V období druhej svetovej vojny sa začali vyvíjať plastické trhaviny, napríklad tá, ktorá sa v súčasnosti vyrába pod názvom semtex.

Okrem vojenského, prípadne teroristického použitia či zneužitia majú výbušniny aj mierové využitie. Ročne sa vyrobí vo svete asi dva a pol kilogramu trhaviny na osobu. Prevažná väčšina sa z toho využije na práce v baniach pri ťažbe nerastov, uhlia a pri zemných prácach, okrem toho sa používajú i pri rôznych technológiách spájania materiálov.

17.4 Syntetické polyméry

Pri pokusoch s čiastočne nitrovanou celulózou – strelnou bavlnou – sa zistilo, že sa dá využiť i inak ako výbušnina. V roku 1869 sa po jej rozpustení v zmesi alkoholu, éteru a gáfru podarilo pripraviť látku podobnú slonovej kosti, ktorá dostala názov celuloid. Celuloid sa dal tvarovať na tenké vlákna, čím sa pripravil prvý umelý hodváb. V roku 1884 sa vo forme tenkej fólie použil namiesto sklenených platní pri výrobe fotografických materiálov. Celuloid nie je výbušný, ale je veľmi horľavý, čo spôsobovalo mnohé požiare pri premietaní filmov v kinách, najmä v začiatkoch filmového priemyslu, kedy sa na osvetlenie premietacieho prístroja často používali petrolejové lampy. Preto sa od roku 1924 začali vyrábať filmy z acetylcelulózy, ktorá je menej horľavá.

Chemici sa snažili pripraviť i nové polyméry úplnou syntézou z jednoduchých molekúl. Belgický chemik Léon Hendrik BAEKELAND (1863 – 1944) pripravil v roku 1909 kondenzáciou fenolu a formaldehydu polymér nazvaný podľa jeho objaviteľa bakelit. Táto syntetická živica bola prvým synteticky pripraveným polymérom. Bola prvým zástupcom veľkej skupiny termosetických fenoplastov.

Tesne pred druhou svetovou vojnou sa zo zmesi dikarboxylových kyselín a diamínov podarila syntéza vláknitého polyméru. Tento polymér má peptidovú väzbu, podobne, ako majú bielkoviny. Po druhej svetovej vojne tento polymér dostal názov nylon a začal sa široko využívať ako textilné vlákno. V priebehu druhej svetovej vojny sa začal vyrábať

polyvinylchlorid, ktorý sa používa dodnes, hoci je už často nahradzovaný inými syntetickými polymérmi, ako je napríklad polyetylén, polypropylén, polyvinylacetát, polytetrafluóretylén a mnohé ďalšie. V druhej polovici 20. storočia nadobudol veľký význam polymetylmetakrylát, ktorý pre svoju priehľadnosť a pružnosť dostal meno plexisklo. Pre svoje tepelnoizolačné vlastnosti sa využíva v hojnej miere penový polystyrén, prípadne i jeho kopolyméry s ďalšími monomérmi. I ďalšia polymérna zlúčenina – polyuretán sa používa najmä vo forme peny.

Prudký rozvoj výroby nových polymérov nastal po roku 1953, keď si nechal Karl Waldemar ZIEGLER (1898 – 1973) patentovať postup výroby stereošpecifického polyetylénu. Použil pri tom vlastný novo vyvinutý katalyzátor na báze zmesi trialkylhlinitých zlúčenín s chloridom titaničitým, ktorý mal vysokú katalytickú účinnosť. Tento typ katalyzátorov umožnil vyrábať polyméry s cieľenými vlastnosťami, ba aj kopolyméry, a dnes im hovoríme Zieglerove katalyzátory.

V druhej polovici 20. storočia nadobudli význam aj látky, ktorých polymérny reťazec sa skladal z iných ako uhlíkových atómov. Boli to najmä siloxány (silikóny), u ktorých sa v polymérnom reťazci striedajú atómy kyslíka a kremíka a na atómy kremíka majú naviazané alkylové skupiny. Tieto látky nadobúdajú stále väčší význam, či sa už používajú vo forme olejov, tmelov alebo tuhých, kaučuku podobných látok.

Fluórované uhlíkovodíky obsahujúce vo svojej molekule ďalší atóm halogénu, nazývané freóny, boli objavené v roku 1930. V druhej polovici 20. storočia nadobudli veľký význam ako chladivá a nosné plyny pri náplni aerosólových rozprašovačov, predovšetkým pre svoju nehorľavosť a nejedovatosť. Pred freónmi sa ako chladivo požíval amoniak alebo oxid siričitý. Amoniak sa dosiaľ používa najmä vo veľkých technologických zariadeniach. Freóny pre svoju nejedovatosť umožnili v polovici 20. storočia rozvoj chladiacej techniky v domácnostiach. Teraz svoj význam strácajú, pretože sa zistil ich škodlivý vplyv na ozónovú vrstvu atmosféry. Výrobky z polymérnych látok obsahujúcich fluór, medzi ktoré patrí napríklad teflón, sa od šesťdesiatych rokov stále viac používajú nielen v kozmickej technike, kde boli pôvodne používané, ale aj v chemickom priemysle a v domácnostiach.

17.5 Cement

V predchádzajúcich kapitolách sme nespomenuli jeden dôležitý vynález pre stavebníctvo. Bol to patent na výrobu cementu z roku 1824. Tento výrobok prešiel určitým vývojom, až sa z neho stal všestranne použiteľný materiál, z ktorého sa dajú vytvárať rôzne typy betónu s potrebnými vlastnosťami. Bol tak vytvorený nový umelý materiál, ktorý má vlastnosti kameňa. Novou a najdôležitejšou vlastnosťou betónu bolo, že na rozdiel od haseného vápna tento stavebný materiál tuhol aj pod vodou, bez prístupu vzduchu.

17.6 Technické kovy

V 19. storočí, ako sme už spomínali, bol vyriešený problém skujňovania surového železa vyrábaného vo vysokých peciach, čiže výroba ocele. V 20. storočí sa v metalurgii riešil problém výroby nehrdzavejúcej ocele. V roku 1919 bola vyrobená nehrdzavejúca

zliatina železa s chrómom a nikelom. Prídavok volfrámu do ocele zase zlepšil jej magnetické vlastnosti.

Hliník bol pripravený ešte v roku 1827 Wöhlerom, ale v priemyselnom meradle sa začal vyrábať až v 20. storočí v medzivojnovom období, predovšetkým pre potreby leteckého priemyslu. Podobne sa v tomto období začal vyrábať a používať aj horčík. Ďalší ľahký kov, titán, sa začal vyrábať až v päťdesiatych rokoch 20. storočia a našiel svoje uplatnenie ako konštrukčný materiál pri výrobe nadzvukových lietadiel, v kozmickej technike a aj v chirurgii, pretože je inertný voči živým tkanivám. Okrem toho sa používa i na výrobu športového náradia a v potravinárskom priemysle, kde nahrádza hliník a nehrdzavejúcu ocel' v tých zariadeniach, kde sa spracovávajú napríklad ovocné šťavy. Titán totiž nereaguje s organickými kyselinami a nedegraduje vitamíny.

17.7 Iné pomocné materiály

Je len samozrejmé, že sme v tejto časti ani zďaleka nevyčerpali všetky priemyselné oblasti využívajúce poznatky z chémie. Nespomínali sme napríklad výrobu lepidiel, náterových látok, prísad do potravín a nespočetný rad ďalších výrobkov. Všetky tieto výroby mali za cieľ odpútať sa od málo dostupných prírodných zdrojov a pripraviť buď výrobky podobné prírodným materiálom, alebo dokonca pripraviť materiály s omnoho lepšími úžitkovými vlastnosťami. Zdrojom boli fosílna palivá, ako uhlie, ropa a zemný plyn. Charakteristickým rysom pri týchto výrobách je nahrádzanie nielen prírodných látok syntetickými, ale postupné nahrádzanie látok toxických menej toxickými. Napríklad nahrádzanie organických rozpúšťadiel v náterových látkach vodnými suspenziami, a to aj v tak veľkých priemyselných odvetviach, ako je automobilový alebo obuvnícky priemysel.

Cieľom predchádzajúcich kapitol bolo zachytenie logiky vývoja jednej vednej disciplíny, histórie hľadania riešení, robenia omylov, nachádzania určitých priblížení či riešení. Snažili sme sa zachytiť hlavné objavy a trendy najmä v oblasti teoretickej chémie. V žiadnom prípade nešlo o podrobnú analýzu dejín chémie, ani o opis histórie každého objavu. Táto kapitola mala za cieľ skôr upozorniť na veľký rozmach chémie v 20. storočí, ako podrobne vyčíslit' všetky dôležité objavy tohto storočia, nazývaného aj storočím vedy a techniky.

18 Chémia v 20. storočí

Hlavným cieľom prehľadu vývoja chémie v predchádzajúcich kapitolách, predovšetkým v tých, ktoré sa týkali 19. storočia, bolo ukázať špecifickú vývoju vedy v období, v ktorom sa vytvárajú základy vednej disciplíny. Z tohto obdobia pochádzajú základné pojmy a predstavy či už v anorganickej, organickej, fyzikálnej, ale aj analytickej chémii. Na ich základoch sa rozvíjala chémia a chemická technológia v 20. storočí. V predchádzajúcich kapitolách sme sa snažili ukázať, ako často zložitý, neraz až protirečivý vývoj a mnohorakosť čiastkových poznatkov viedli k poznaniu základných pojmov, resp. zákonov. V súčasnosti sa mnohé z vedeckých pojmov chápu ako samozrejmosť a študenti si len ťažko vedia predstaviť, akými postupmi a na základe akých experimentálnych poznatkov sa tieto pojmy či zákony získali. Kapitoly zaoberajúce sa opisom postupov získavania nových vedeckých poznatkov vnímajú študenti často ako zložené, preplnené faktami a menami. Možno však argumentovať tým, že práve tieto poznatky pomáhali vytvárať skutočný základ chémie ako vednej disciplíny. Takmer so všetkými vedeckými poznatkami, ktoré pochádzajú z 19. storočia, sa študenti stretli v základných kurzoch vysokoškolskej výučby. Často ich však chápu ako axiómy, ktorým treba veriť, lebo im chýbajú argumenty na ich odvodenie a zdôvodnenie, ako aj znalosti histórie tvorby týchto pojmov.

Tu sme sa chronologicky dostali do nie príliš vzdialenej histórie, do obdobia, ktoré aj historici neradi prehodnocujú, pretože čím sú dejiny čerstvejšie, tým ťažšie sa objektívne zachytávajú a hodnotia. Okrem toho nie je možné zaoberať sa podrobne všetkými objavmi tohto obdobia, pre ich obrovský nárast.

Na vykreslenie histórie chémie v 20. storočí sme zvolili iný prístup. Pri použití rovnakého postupu, ako pri opisovaní historického vývoja v 19. storočí, by sme sa často dostali do oblastí, ktoré presahujú rámec základného vysokoškolského učiva. V 20. storočí totiž nastal, samozrejme, nielen v chémii, ale vo všetkých vedných odvetviach obrovský pokrok, ktorý ovplyvnil aj náš každodenný život. Je to spôsobené technickými aplikáciami vedy prakticky vo všetkých oblastiach priemyslu, medicíny, poľnohospodárstva, stavebníctva a podobne. V súčasnosti sa snáď nenájde oblasť praktickej činnosti, kde by sa nevyužívali výsledky rozvoja chemických a biochemických objavov 20. storočia. Zaoberať sa však týmto vývojom po jednotlivých chemických disciplínach alebo po jednotlivých problémoch by vysoko prevyšovalo rozsah týchto skrípt, v ktorých sme museli zvoliť stručnejší spôsob. Metóda, ktorú sme zvolili, je trochu neobvyklá. Vývoj chémie v tomto období demonštrujeme pomocou udeľovania najprestížnejšieho svetového ocenenia práce vedcov – pomocou prehľadu udelených Nobelových cien za chémiu.

18.1 Udeľovanie Nobelových cien

Alfred Bernard NOBEL (21. októbra 1833 – 10. decembra 1896) (obr. 37) bol nielen významným vedcom, technikom a vynálezcom, ktorý má na svojom konte 355 patentov, ale aj úspešným podnikateľom, ktorý vybudoval sieť prosperujúcich tovární (napríklad aj Dynamit Nobel v Bratislave) a získal značný kapitál. Najviac sa však preslávil ako zakladateľ

nadácie pre najlepšie osobnosti, ktorých vedecké, literárne a humanistické úsilie prispelo k pokroku a mieru, a tým poslúžilo ľudstvu.



Obr. 37 A. Nobel

Vo svojom závete vyčlenil väčšinu svojho dedičstva na vytvorenie nadácie, ktorá by z úrokov základného vkladu každoročne odmeňovala vynikajúce osobnosti činné v piatich oblastiach. Ustanovil, aby „...úroky boli rozdelené do piatich častí tak, že jedna prípadne tomu, kto urobí najdôležitejší objav alebo vynález vo fyzike, ďalšia časť tomu, kto sa zaslúži o najvýznamnejší objav alebo vynález v chémii, ďalšia tomu, kto urobil najvýznamnejší objav vo fyziológii alebo lekárstve, štvrtá odmena prípadne tomu, kto vytvoril najlepšie literárne dielo so zameraním na ideály humanizmu a piata časť tomu, kto sa najviac zaslúži o zbratanie medzi národmi, o zmenšenie armád, či zníženie ich stavov a usporiadanie a podporu mierových kongresov.“ Od roku 1969 sa udeľuje aj cena za ekonómiu, ktorá bola zriadená na odporúčenie Kráľovskej švédskej akadémie vied a Švédskej banky. Okrem finančnej odmeny sa cena skladá zo zlatej medaily a diplomu (obr. 38, 39).

Podľa štatútu Nobelovej nadácie laureátov za chémiu navrhujú:

- švédski a zahraniční členovia Kráľovskej švédskej akadémie vied,
- členovia Nobelovho výboru pre chémiu,
- nositelia Nobelovej ceny za chémiu,
- riadni profesori chémie na univerzitách a technických vysokých školách vo Švédsku, Dánsku, Fínsku, Islande, Nórsku a Karolínskom inštitúte v Štokholme,
- vedúci príslušných katedier najmenej šiestich univerzít alebo vysokých škôl stanovených Kráľovskou akadémiou vied tak, aby sa dosiahlo primerané zastúpenie rôznych zemí,
- ďalší vedci, ktorých môže Akadémia požiadať o návrhy.

Podľa Nobelovho výslovného prania v závete sa pri udeľovaní cien nemá brať zreteľ na národnosť kandidáta. Každoročne môžu byť odmenené jednou cenou aj dve práce. Ak je jedna práca dielom dvoch alebo troch osôb, prináleží im cena spoločne. Nesmie byť však delená na viac ako tri časti.

Ako vidieť, výber laureátov a hodnotenie ich práce sa robí veľmi dôkladne. Z toho vyplýva, že spektrum prác odmenených za viac ako storočie Nobelovou cenou predstavuje



Obr. 38 Medaila Nobelovej ceny udelená v roku 1954 L. Paulingovi. Predná strana (spoločná pre všetky ceny): portrét A. Nobela s rokom jeho narodenia a úmrtia. Zadná strana (spoločná pre chémiu a fyziku): bohyňa Isis a Génus vedy s nápisom *Inventas vitam juvat excoluisse per artes* (Invencia zvyšuje hodnotu života, ktorý je skrásľovaný prostredníctvom umenia, Vergílius, Eneida, 6. pieseň, verš 663), v dolnej časti *REG. ACAD. SCIENT. SUEC.* (Kráľovská švédská akadémia vied) a vygravírované meno laureáta a rok jeho ocenenia. Medaila má priemer 66 mm, hmotnosť 175 g, je z 18-krátového zlata, na povrchu je vrstva 23-krátového zlata.

najzávažnejšie objavy tohto obdobia. Je zrejmé, že vybrať a odmeniť s určitou ten najdôležitejší objav sa často nedá, ale seriózny prístup k výberu dáva predpoklad, že sa s najväčšou pravdepodobnosťou zachytia najdôležitejšie objavy. Príkladom toho, že nie je možné odmeniť každý dôležitý objav, môže byť skutočnosť, že dánsky chemik Søren SØRENSEN (1868 – 1939) nedostal Nobelovu cenu za chémiu za práce o význame koncentrácie kationov vodíka v roztokoch a zavedenie funkcie pH.

Po Nobelovej smrti trvalo niekoľko rokov, kým bola usporiadaná jeho pozostalosť a ustanovené presné podmienky na výber laureátov tohto ocenenia. Po prvý raz boli Nobelove ceny udelené v roku 1901 a od tohto roku sú laureátom odovzdávané každoročne (s výnimkou vojnových rokov 1940 – 1942) švédskym kráľom 10. decembra, teda v deň výročia Nobelovej smrti.

18.2 Rozčlenenie Nobelových cien za chémiu

Chronologické vymenovanie nositeľov Nobelovej ceny za chémiu s uvedením stručného zdôvodnenia by pravdepodobne nebolo veľmi prehľadné na splnenie hlavného cieľa tejto kapitoly – ukázať rozvoj jednotlivých odvetví chémie v 20. storočí, a preto sme sa



Obr. 39 Diplom Nobelovej ceny za chémiu udelenej v roku 1918 Fritzovi Haberovi za syntézu amoniaku z jeho prvkov. Chemická rovnica reakcie je súčasťou výzdoby diplomu v jeho hornej časti. (Ceremoniál odovzdávania cien za tento rok sa kvôli prebiehajúcej 1. svetovej vojne uskutočnil až 1. júna 1920)

rozhodli rozdeliť ocenené práce do niekoľkých skupín podľa ich zamerania. V týchto skupinách možno ľahšie pozorovať vývoj vedeckej chémie za posledných stodesať rokov.

Odmenené práce sme tematicky rozdelili takto:

- objavy nových prvkov,
- teoretické práce spojené s objavmi nových fyzikálnochemických zákonov,
- príprava, syntéza a výroba nových typov zlúčenín a ich praktické aplikácie,
- vývoj laboratórnej techniky a metód skúmania vlastností látok s využitím v analytickej chémii,
- rozvoj biochemických poznatkov.

Týmto rozdelením zároveň demonštrujeme už spomínanú skutočnosť, že veda sa skladá nielen z faktografických údajov a teoretických predstáv, ale musí mať spracovanú a rozvíjanú metodiku výskumu a vypracovanú nomenklatúru. Technické a prírodné vedy nachádzajú svoje praktické využitie aj vo vývoji úrovne civilizácie. Praktické potreby dávajú

veľmi často impulzy na rozpracovanie aj takých javov, ktoré by sa bez tejto praktickej potreby nerozvíjali.

18.3 Nobelove ceny za chémiu, udelené za objavy nových prvkov

V 12. kapitole sme sa zaoberali Mendelejevovým periodickým zákonom. Z tejto kapitoly ako aj z ďalšieho textu vyplývalo, že už v 19. storočí bolo známych veľa prvkov. Ako však aj Mendelejev predpovedal, v periodickej tabuľke zostávalo veľa voľných miest, najmä v periódach s vyšším poradovým číslom. Objavy chýbajúcich prvkov ako aj poznanie štruktúry atómov boli pre rozvoj chémie veľmi dôležité, a preto boli aj ohodnotené viacerými Nobelovými cenami, nielen za chémiu, ale aj za fyziku. Príprava transuránov v druhej polovici 20. storočia sa však stala doménou výskumu vo fyzike a tieto práce sú často ohodnocované Nobelovými cenami za fyziku.

Jedným z prvých rozhodujúcich objavov v tejto oblasti boli *objavy* takzvaných *inertných plynov* (v súčasnosti nazývaných *vzácne plyny*), urobené v deväťdesiatych rokoch 19. storočia, a ich zaradenie do periodického systému prvkov. Ako prvé bolo objavené hélium na povrchu Slnka, potom v zemskej atmosfére argón, kryptón, xenón a neón. Tieto práce urobil so svojimi spolupracovníkmi sir William RAMSAY (1852 – 1916) a bol za ne odmenený Nobelovou cenou za chémiu v roku **1904**.

V roku **1906** získal Nobelovu cenu za chémiu Henri MOISSAN (1852 – 1907) za *prípravu elementárneho fluóru* v roku 1886. Získal ho po dvadsaťročnom úsilí elektrolýzou bezvodého fluorovodíka, v ktorom bol rozpustený fluorid draselný. Tak bol získaný v elementárnom stave posledný z halogénov a vyriešili sa tým i spory o tom, či fluór patrí medzi halogény alebo nie.

V roku **1908** bol Nobelovou cenou za chémiu odmenený lord Ernest RUTHERFORD (1871 – 1937). Ťažiskom jeho vedeckej práce bolo skúmanie rádioaktivity. V roku 1900 zistil, že najvyššiu rádioaktivitu zo známych prvkov má radón, ktorý vzniká pri premene rádia. Spolu s Frederickom Soddyom skúmali jeho vlastnosti a objavili tak samovoľnú premenu jedného chemického prvku na druhý. Tým bol položený základ pre teóriu *mechanizmov rádioaktívnej premeny*. V neskorších prácach sformuloval *planétový model atómu*, podľa ktorého je v relatívne malom jadre sústredená prevažná časť hmotnosti atómu a v obale atómu sa pohybujú elektróny, pričom ich pohyb prirovnal k pohybu planét okolo Slnka.

V roku **1911** bola poctená Nobelovou cenou za chémiu Maria Curie-Skłodowska, a to za objav *rádia* a *polónia* a výskum ich zlúčenín. Už v roku 1903 obdržali Nobelovu cenu za fyziku Antoine Henri Becquerel, Pierre Curie a Maria Curie-Skłodowska za spoločný objav rádioaktívneho žiarenia. Bolo to ocenenie za pozorovanie žiarenia vydávaného zlúčeninami uránu. Toto žiarenie bolo spontánne, na rozdiel od fluorescencie vyvolanej predchádzajúcim ožiarením, napríklad slnečným svetlom. Žiarenie vydávali zlúčeniny uránu a tória (objavené v roku 1898). V tom istom roku pri skúmaní minerálu smolinca z Jáchymova manželka Curieovci zistili, že žiari oveľa intenzívnejšie ako čistý urán. Maria z neho izolovala nové prvky, ktoré pomenovala rádium a polónium. V ďalšej práci sa zamerala na stanovenie relatívnej atómovej hmotnosti rádia (1903) a v roku 1910 izolovala rádium v čistom kovovom stave. Bola zakladateľkou nového vedného odvetvia – *radiochémie*. Maria Curie-Skłodowska bola jednou z mála žien odmenených Nobelovou cenou, pričom ňou bola odmenená dva razy. (Okrem nej získali túto cenu dvakrát ešte Frederick Sanger, obidve za chémiu a Linus C. Pauling, za chémiu a za mier.)

V roku **1914** získal Nobelovu cenu za chémiu Theodore William RICHARDS (1868 – 1928) za presné určenie *relatívnych atómových hmotností veľkého počtu prvkov*. Vypracoval novú metódu na určenie atómovej hmotnosti a zároveň experimentálne potvrdil presnosť Faradayových zákonov. V roku 1913 podal jeden z prvých dôkazov existencie izotopov, keď zistil, že olovo získané z uránovej a tóriovej rudy nemá rovnakú relatívnu atómovú hmotnosť.

Za výskum rádioaktívnych látok a izotopov získal v roku **1921** Nobelovu cenu za chémiu Frederick Soddy. Začiatkom storočia skúmal spolu s Rutherfordom problémy rádioaktivity a spoločne vytvorili teóriu rádioaktívnej premeny, podľa ktorej v dôsledku samovoľnej premeny atómového jadra vzniká prirodzená rádioaktivita. V roku 1910 Soddy objavil *izotopiu* a v roku 1913 spolu s Alexandrom Smithom Russelom a Kasimirom Fajansom *zákon α - a β -premeny*.

V tomto období riešili vedci problém izotopov aj v prípade nerádioaktívnych prvkov. Za zostrojenie *hmotnostného spektrografu* (v roku 1919), ktorý umožnil zisťovanie izotopového zloženia prvkov, dostal v roku **1922** Nobelovu cenu za chémiu Francis William Aston. Zistil, že prevažná väčšina prvkov nachádzajúcich sa v prírode, sa skladá z atómov s nerovnakou hmotnosťou.

Izotopy sa po chemickej stránke prakticky nelíšia. Malé rozdiely možno u nich zisťovať iba pri niektorých fyzikálnych vlastnostiach závisiacich od rozdielnych hmotností ich atómov. Hoci už Heisenberg teoreticky predpokladal existenciu izotopov vodíka, *deutérium objavil* až v roku 1931 Harold Clayton UREY (1893 – 1981), za čo bol v roku **1934** odmenený Nobelovou cenou za chémiu. Pripravil ho frakčnou destiláciou kvapalného vodíka pri teplotách približne 20 K. Urey vypracoval aj metódu separácie deutéria od protia pomocou elektrolýzy vody. Táto metóda sa neskôr používala častejšie.

V nasledujúcom roku **1935** získali Jean Frédéric JOLIOT-CURIE (1900 – 1958) spoločne s manželkou Irène JOLIOT-CURIE (1897 – 1956) Nobelovu cenu za chémiu za práce, pri ktorých ostreľovali jadrá ľahších prvkov α -lúčmi. Pri skúmaní produktov reakcie *objavili umelú rádioaktivitu*, ktorá mala zásadný význam pre ďalší rozvoj jadrovej fyziky. Vo svojich prácach ukázali, že pri týchto umelo vyvolaných jadrových premenách vznikajú najprv nestabilné nuklidy, ktoré sa ďalšími premenami menia na stále prvky. Tým otvorili cestu k príprave umelých rádioizotopov použiteľných vo vede, medicíne i technike.

V roku **1943** získal Nobelovu cenu za chémiu György Karl von HEVESY (1885 – 1966). V našom prehľade nositeľov Nobelových cien za chémiu ho zaradíme na dve miesta, ešte raz ho budeme spomínať v kapitole 18.6. V odôvodnení ocenenia sú vyzdvihnuté jeho spoločné práce s Moseleyom (Henry Gwyn Jeffereys MOSELEY, 1887 – 1915) pri *zaradení prvkov vzácnych zemín do periodickej sústavy prvkov*. V týchto výskumoch pokračoval aj po Moseleyovej smrti a spolu s Dirkom COSTEROM (1889 – 1950) objavili chemický prvok s protónovým číslom 72, ktorý pomenovali *hafnium*.

Ďalší rozhodujúci objav v oblasti jadrových premien uskutočnil Otto HAHN (1879 – 1968) v roku 1938. Pri bombardovaní atómov uránu (s protónovým číslom 92) neutrónmi zistil na svoje veľké prekvapenie, že vzniká bárium (protónové číslo 56) a kryptón (protónové číslo 36), pričom sa zároveň uvoľní energia a ďalšie neutróny. Tak nastalo po prvý raz umelo vyvolané *rozštiepenie jadra ťažšieho atómu* na dve ľahšie jadrá. Za tento prevratný objav mu bola udelená Nobelova cena za chémiu v roku **1944**. Pre vojnové udalosti prevzal cenu až v roku 1946. Keďže sa tento objav mohol využiť vo fašistickom Nemecku na vojnové ciele, Hahn brzdil jeho praktické vojenské využitie a aj neskôr bojoval proti využívaniu atómovej energie na vojenské ciele.

Poslednú Nobelovu cenu za chémiu zaoberajúcu sa jadrovými reakciami dostali v 20. storočí dvaja vedci: Edwin Mattison McMILLAN (1907 – 1991) a Glenn Theodore SEABORG (1912 – 1999), a to v roku **1951**. Ich hlavnou zásluhou bola *príprava transuránov* s protónovými číslami 93 až 98. McMillan spolupracoval pri konštrukcii cyklotrónu a neskôr synchrociklotrónu. Na tomto zariadení sa dali urýchľovať častice natoľko, že umožnili iniciovať jadrové premeny. V roku 1940 sa pri ostreľovaní uránu s hmotnostným číslom 238 pomalými neutrónmi docielil vznik uránu s hmotnostným číslom 239. Tento vyžiaril z jadra elektrón a zmenil sa na atóm prvku s protónovým číslom 93. Bol to prvý transurán a dostal názov *neptúnium*. V roku 1941 McMillan a Seaborg zistili, že z jadra atómu neptúnia vzniká po vyžiarení elektrónu atóm s 94 protónmi, ktorý dostal názov *plutónium*. Ďalšie transurány získali Seaborg s McMillanom a ďalšími spolupracovníkmi v roku 1944, a to *americium* a *curium* (protónové čísla 95 a 96), v roku 1949 *berkélium* a v roku 1950 *kalifornium* (protónové čísla 97 a 98). Seaborg preskúmal aj chemické vlastnosti týchto prvkov a zaradil ich do periodickej sústavy.

Ako poslednú Nobelovu cenu udelenú za chémiu zaradíme do tejto skupiny aj cenu z roku **1996**, ktorou boli poctení traja výskumníci, a to Robert Floyd CURL, jr. (nar. 1933), sir Harold W. KROTO (nar. 1939) a Richard Errett SMALLEY (nar. 1943). V stručnej charakteristike sa uvádza udelenie ich spoločnej ceny za objav ďalších modifikácií uhlíka, takzvaných *fullerénov*. Do roku 1985 boli známe len dve modifikácie uhlíka – grafit a diamant. Pri štúdiu klastrov laserovým odparovaním a ochladením sa získali guľovité molekuly uhlíka tvorené niekoľkými desiatkami atómov. Krotove práce pri štúdiu hviezd, takzvaných červených obrov, naznačovali prítomnosť takýchto molekúl i v nich. Intenzívnym výskumom v tejto oblasti sa zistilo, že môžu existovať nielen guľové (napríklad C₆₀ a iné), ale aj rúrkové molekuly. Rúrkové molekuly môžu mať význam napríklad v nanotechnológiách, a to pri výrobe tenkých vlákien (s priemerom rádovo v nanometroch), ktoré by sa dali používať v polovodičovej technike ako vodiče s rozmermi rádovo menšími, ako majú súčasné mikročipy.

18.4 Nobelove ceny za chémiu, udelené za teoretické práce z oblasti fyzikálnej chémie

Je dosť ťažké a aj dosť subjektívne vybrať, ktoré ocenené práce patria do tejto kapitoly, pretože každá ocenená práca obsahuje i teoretickú časť. Do tejto skupiny sme zaradili práce, ktorých ťažiskom je termodynamika a kinetika chemických reakcií, problematika chemických väzieb a ich stereochemia a napokon koloidika. Predkladáme ich rozdelené do skupín, v ktorých na seba tematicky nadväzujú. Našou snahou je ukázať na prácach zaradených do jednotlivých skupín, akým spôsobom sa postupovalo pri riešení uvedených okruhov problémov. Možno tak pozorovať nielen postupné prehĺbovanie poznatkov, ale aj vzájomné prelínanie problematik. Napríklad práce z konca storočia, zaradené do časti zaoberajúcej sa štruktúrou molekúl a problematikou chemickej väzby, by mohli byť zaradené aj do nasledujúcej časti, venovanej mechanizmu chemických reakcií. Tento subjektívny spôsob delenia na jednotlivé skupiny je prebraný predovšetkým z bežne používaného spôsobu členenia fyzikálnej chémie na jednotlivé kapitoly v obvyklých vysokoškolských učebniciach.

18.4.1 Práce zaoberajúce sa štruktúrou molekúl, problematikou chemickej väzby a jej dôsledkami

Do tejto oblasti patrí hneď prvá Nobelova cena za chémiu, udelená v roku **1901**. Bol ňou ocenený Jacobus Henricus van't HOFF. Vo svojej práci z roku 1874 nazvanej *Chémia v priestore* vysvetlil po prvý raz priestorové usporiadanie atómov v molekulách organických zlúčenín a upozornil na fakt, že vlastnosti chemických zlúčenín závisia nielen od počtu atómov, ale aj od priestorového usporiadania atómov v molekule. Jeho ďalším významným objavom (nazvaným van't Hoffov zákon) je určenie vzťahu medzi osmotickým tlakom a počtom rozpustených častíc v roztoku. V odôvodnení udelenia ceny sa uvádza, že je ocenený za *objav zákonov chemickej dynamiky a osmotického tlaku v roztokoch*.

V roku **1903** získal Nobelovu cenu za chémiu Svante August ARRHENIUS, najmä za *teóriu elektrolytickej disociácie*. Túto teóriu rozpracoval ešte v roku 1882. Podľa nej roztoky vedú elektrický prúd len vtedy, ak obsahujú katióny a anióny, a to aj vtedy, ak neprebíha elektrolyza. Arrheniova teória vyriešila mnohé problémy o zložení látok, ktoré sme spomínali v časti zaoberajúcej sa objavmi 19. storočia. Zároveň sa tým vysvetlila zdanlivá neplatnosť van't Hoffovho osmotického zákona pre roztoky anorganických solí a kyselín. Teória elektrolytickej disociácie sa stala základom elektrochémie. S Arrheniovým menom je spojená aj *teória kyselín a zásad* vo vodných roztokoch.

Po týchto dvoch oceneniach zo začiatku storočia, ktoré boli udelené za práce zaoberajúce sa štúdiom štruktúry látok, boli ďalšie ocenenia pokrokov v tejto oblasti udelené až v druhej polovici 20. storočia. Bolo to pravdepodobne spôsobené tým, že nové pohľady na interakcie atómov v zlúčeninách bolo treba riešiť kvantovomechanickými postupmi. Základy kvantovej mechaniky boli položené už v dvadsiatych a tridsiatych rokoch 20. storočia, ale jej praktické uplatnenie narážalo na technické problémy spojené s veľkým objemom výpočtov, ktoré sú zvládnuteľné predovšetkým pomocou výkonnej výpočtovej techniky.

V roku **1954** dostal Nobelovu cenu za chémiu Linus Carl PAULING. Vo svojich prácach sa zamerl na riešenie *podstaty chemickej väzby*, pričom využil postupy kvantovej mechaniky. Zaoberal sa najmä kovalentnou väzbou (*teória valenčných väzieb*), zaviedol taký dôležitý pojem pre teóriu chemickej väzby, ako je elektronegativita, a pre riešenie problémov štruktúry organických zlúčenín zaviedol aj v súčasnosti používané pojmy *mezoméria a rezonancia*. Stanovil hodnoty polomerov iónov a ich vplyv na typy kryštálových štruktúr, okrem toho určil polomery kovalentne viazaných atómov a kovové polomery. V oblasti biochémie určil na základe skúmania štruktúry bielkovín usporiadanie peptidového reťazca v podobe skrutkovice.

Za práce v oblasti chemických väzieb získal v roku **1966** Nobelovu cenu za chémiu Robert Sanderson MULLIKEN (1896 – 1986), ktorý rozpracoval *teóriu molekulových orbitálov*. V experimentálnej práci sa zamerl na molekulové spektrá a vibrácie elektrónových pásov využil na potvrdenie teórie molekulových orbitálov. Zaoberal sa aj elektronegativitou a zaviedol stupnicu elektronegativity, ktorá bola odlišná od Paulingovej.

Na van't Hoffove práce a práce o teórii väzieb nadviazali Derek Harold Richard BARTON (1918 – 1998) a Odd HASSEL (1897 – 1981), odmenení Nobelovou cenou za chémiu v roku **1969**. Vo svojich výskumoch sa zaoberali tvarom organických molekúl. Všimli si možnosť určitej pohyblivosti alebo vzájomného natočenia jednotlivých častí molekúl, ktoré sa môžu rôznym spôsobom deformovať. Túto vlastnosť nazvali *konformácia* a objasnili jej obsah. Tým sa pričínili o rozvoj novej vednej oblasti – *dynamickej stereochemie*. Molekula zvyčajne môže zaujať viaceré konformácie, pričom niektoré môžu

byť stabilné. Pomocou tejto teórie sa dali vysvetliť, prípadne i predpovedať niektoré reakcie molekúl, a preto má význam pre spoznanie málo objasnených chemických procesov.

V roku **1975** boli udelené dve Nobelove ceny za chémiu. Jednu z nich získal John W. Cornforth, jeho práce však patria do oblasti prác prinášajúcich nové biochemické poznatky a predstavujeme ho v kapitole 18.7. Druhú Nobelovu cenu za chémiu v tomto roku získal Vladimír PRELOG (1906 – 1998). Tento vedec sa okrem prípravy zložitých organických zlúčenín zaujímal o priestorovú stavbu molekúl. Najdôležitejšou časťou jeho práce bolo *štúdium chirálnych (opticky aktívnych) zlúčenín*. Študoval rôzne typy chirálnej izomérie, pričom sa neuspokojil iba so štandardnou analýzou na základe symetrie, ale zaviedol vyčerpávajúcu topologickú klasifikáciu chiralít a hľadal experimentálne dôkazy o existencii rôznych typov chirálnych zlúčenín.

V roku **1981** obdržali spoločne Nobelovu cenu za chémiu Kenichi FUKUI (1918 – 1998) a Roald HOFFMANN (nar. 1937) za svoje priekopnícke *teórie o chemickej reaktivite, predovšetkým o smere priebehu chemických reakcií*, ku ktorým sa dopracovali nezávisle od seba. Fukui sa venoval detailnému opisu premeny, ktorou prechádzajú navzájom reagujúce molekuly. V práci z roku 1952 sledoval reakcie aromatického uhl'ovodíka s elektrofilným činidlom. Skúmal lokalizáciu molekulových orbitálov na skelete aromatického uhl'ovodíka, pričom zistil, že pre elektrofilné reakcie sú najdôležitejšími obsadené molekulové orbitály s najvyššou energiou. Z nich sa najľahšie uvoľňuje elektrón, presúva sa do priestoru medzi elektrofilným činidlom a uhl'ovodíkom, a môže tak vytvoriť novú väzbu. Hoffmann v spolupráci s Woodwardom formuloval *princíp zachovania orbitálovej symetrie počas chemickej reakcie*. Podľa tohto princípu sa symetrické vlastnosti molekulových orbitálov zachovávajú počas celej reakčnej cesty. Tie prechodné stavy, ktoré tomuto princípu odporujú, budú mať vysoké energie a neuplatnia sa. Woodwardove a Hoffmannove pravidlá mali veľký význam pre predpovedanie chemických reakcií, pretože pomocou týchto jednoduchých pravidiel môžu experimentálni chemici navrhnúť podmienky pre prípravu nových látok. Jedným z mnohých originálnych Hoffmannových príspevkov je objasnenie vzťahov medzi mechanizmami anorganických a organických reakcií.

Podobnou problematikou, ale v oblasti anorganických zlúčenín, sa zaoberal Henry TAUBE (1915 – 2005). Hľadal vzťah medzi štruktúrou komplexných zlúčenín a rýchlosťou ich substitučných reakcií. V roku 1952 *roztriedil komplexy na kineticky labilné a kineticky inertné*. Táto labilita či inertnosť komplexov závisí od elektrónovej štruktúry centrálného atómu. Pri reakciách, pri ktorých dochádza k prenosu elektrónu medzi dvoma komplexami, a tým k zmene oxidačných čísel centrálnych atómov, zaviedol rozdelenie týchto reakcií na vnútrosférne a vonkajšosférne. Za tieto práce obdržal Nobelovu cenu za chémiu v roku **1983**.

V roku **1998** Nobelovu cenu za chémiu získali spoločne dvaja teoretickí chemici: Walter KOHN (nar. 1923) a John Anthony POPLE (1925 – 2004). Kohnov príspevok spočíva v nových jednoduchších matematických postupoch, ktoré *opisujú väzby medzi atómami v molekulách*. Miesto samostatného pohybu každého elektrónu pracuje tento opis s *celkovou hustotou elektrónov* v každom bode. Je to štatistická metóda, umožňujúca opísať a študovať aj zložité a veľké molekuly. Pople sa zasadil o prienik výpočtovej techniky do kvantovej chémie a *vypracoval metodiku kvantovochemických výpočtov*. Výsledkom ich práce je skutočnosť, že v súčasnosti vieme s použitím výpočtovej techniky modelovať chemické procesy, vzájomné väzby medzi atómami, rôzne vlastnosti zlúčenín a podobne.

18.4.2 Práce zaoberajúce sa termodynamikou chemických procesov

V roku **1920** obdržal Nobelovu cenu za chémiu Walther Hermann NERNST, a to za *formulovanie tretej vety termodynamickej*, podľa ktorej má entropia rovnorodého telesa pri teplote absolútnej nuly nulovú hodnotu (1916). Jeho meno nesie aj zákon opisujúci rozdelenie rozpúšťania látky v dvoch vzájomne sa nemiešateľných kvapalinách.

William Francis GIAUQUE (1895 – 1982), ktorému bola udelená Nobelova cena za chémiu v roku **1949**, sa zaoberal výskumom *vlastností látok pri extrémne nízkych teplotách*. Okrem toho podal dôkaz tretej vety termodynamickej.

Problémami *termodynamiky ireverzibilných procesov* sa zaoberal Lars ONSAGER (1903 – 1976), ktorý vo svojich prácach publikoval matematickú rovnicu, ktorá pomerne jednoducho vyjadriala tieto ireverzibilné procesy. Takzvaný Onsagerov recipročný vzťah vysvetľuje úplne zhodne základnú vetu termodynamickú. Za tieto práce bol odmenený Nobelovou cenou za chémiu v roku **1968**.

Oblasťou *termodynamiky nerovnovážnych procesov* sa zaoberal Ilya PRIGOGINE (1917 – 2003), odmenený Nobelovou cenou za chémiu v roku **1977**. Vo svojich prácach dospel k záveru, že v termodynamike nerovnovážnych procesov treba používať takzvaný Curieov princíp, podľa ktorého môže priebeh chemickej reakcie v izotropnom prostredí vyvolať usmernený tok určitej látky. Tento princíp sa nazýva Curieova a Prigogineova teoréma. Prigogineových teorém je v oblasti termodynamiky ireverzibilných procesov definovaných niekoľko. Vysvetľujú napríklad príčiny, prečo sa ustanovujú stabilné stacionárne stavy.

18.4.3 Práce zaoberajúce sa kinetikou a mechanizmami chemických reakcií

Prvým laureátom Nobelovej ceny za chémiu z oblasti kinetiky chemických reakcií bol Friedrich Wilhelm OSTWALD, ktorý toto prestížne ocenenie obdržal v roku **1909**. Jeho základné štúdie nadväzovali na Arrheniove práce o elektrolytickej disociácii v roztokoch. Je autorom takzvaného *Ostwaldovho zried'ovacieho zákona*, ktorý vyjadruje vzťah medzi stupňom disociácie slabého elektrolytu a jeho koncentráciou, čo je prejav *rovnovážnej reakcie* v roztoku. Venoval sa problémom *kinetiky a katalýzy*, pričom v roku 1894 objavil mechanizmus katalýzy. Na podklade týchto teoretických prác vypracoval základy technickej výroby kyseliny dusičnej katalytickou oxidáciou amoniaku.

Osobitou skupinou dejov sa zaoberal Irving LANGMUIR (1881 – 1957). Ťažiskom jeho vedeckej práce boli problémy nízkych tlakov v chémii, fyzike a technike, ale okrem toho sa zaoberal *mechanizmami chemických a fyzikálnych povrchových javov*. Povrchové javy sú fyzikálne, chemické a elektrické procesy prebiehajúce na fázovom rozhraní a Langmuir získal základné poznatky o vlastnostiach adsorpčných polí na povrchu. V mnohých prácach sa zameriaval na technické aplikácie využívajúce teoretické poznatky, skonštruoval napríklad žiarovku plnenú plynom, rozpracoval proces zvárania kovov s vysokou teplotou topenia pomocou atómového vodíka. Za svoje práce bol odmenený Nobelovou cenou za chémiu v roku **1932**.

V roku **1956** bola Nobelova cena za chémiu udelená dvom vedcom, ktorí priniesli v prvej polovici 20. storočia základné poznatky o zložitosti priebehu chemických reakcií. Boli to poznatky o priebehu reakcií cez medzistupne, reťazový charakter reakcií, ich vetvenie

a podobne. Cenu dostal sir Cyril Norman HINSHELWOOD (1897 – 1967) a Nikolaj Nikolajevič SEMJONOV (1896 – 1986). Hinshelwood vo svojich prácach dokázal, že chemické rovnice vyjadrujú len počiatočný a konečný stav reakcie. Reakcia prebieha v skutočnosti cez mnohé medzistupne a mechanizmus reakcií je omnoho zložitejší, než ukazuje chemická rovnica. Semjonovove počiatočné práce sa zaoberali tepelným výbuchom plyných zmesí. Vypracoval teóriu, podľa ktorej k výbuchu dochádza následkom narušenia tepelnej rovnováhy chemickej reakcie. So svojimi žiakmi rozvinul teóriu detonácie. S tematikou týchto prác súvisia aj neskoršie práce zaoberajúce sa *reťazovým mechanizmom reakcií*, predovšetkým jeho objav rozvetvených reťazových reakcií, pre ktoré v roku 1934 vypracoval všestrannú *teóriu nerozvetvených a rozvetvených reakcií*.

Ďalším prínosom pre poznanie kinetiky chemických reakcií boli práce troch vedcov, ktorí skúmali *extrémne rýchle chemické reakcie*. Za objavy v tejto oblasti bola Nobelova cena za chémiu udelená v roku **1967** a bola rozdelená medzi troch vedcov. Jednou polovicou bol odmenený Manfred EIGEN (nar. 1927), druhou polovicou spoločne Ronald George Wreyford NORRISH (1897 – 1978) a lord George Hornidge PORTER, baron Porter of Luddenham (1920 – 2002). V rovnovážnom stave je rýchlosť priamej a spätnej reakcie rovnaká. Eigen posúval rovnováhu vysokonapäťovým impulzom trvajúcim jednu nanosekundu. Takto vyvolanú zmenu bolo možné pozorovať napríklad spektrofotometricky pri určitej vlnovej dĺžke. Podobne postupovali aj Norrish s Porterom, keď vyvolávali zmeny v rovnováhe sústavy krátkym intenzívnym zábleskom svetla. Medziprodukty, ktorých vznik bol vyvolaný krátkymi zábleskami svetla, sa identifikovali spektrofotometricky. Tým sa umožnilo sledovať medziprodukty reakcií trvajúcich iba jednu nanosekundu.

V roku **1986** boli Nobelovou cenou za chémiu odmenení opäť traja vedci, ktorí sa zaoberali mechanizmom chemických reakcií. Boli to Dudley Robert HERSCHBACH (nar. 1932), Yuan Tseh LEE (nar. 1936) a John Charles POLANYI (nar. 1929). Herschbachove práce viedli k objavu takzvaných *priamych mechanizmov elementárnych reakcií*, pri ktorých sa sledujú elementárne reakcie molekúl, resp. iónov navzájom. Kinetický opis zrážkového mechanizmu komplexu, pri ktorom dochádza k presunu väzieb, trvá približne 10^{-12} s.

Ďalší laureát Nobelovej ceny za chémiu Rudolph Arthur MARCUS (nar. 1923) sa zaoberal *teóriou prenosu elektrónu* pri oxidačnoredukčných reakciách. Koncom päťdesiatych rokov sformuloval teóriu tohto prenosu hlavne v reakciách anorganických zlúčenín, a to ako vo výmenných, tak aj v elektródových reakciách. V ďalších prácach sa zamerával na dôležité oxidačnoredukčné reakcie v biochémií a prenos elektrónu cez rozhranie dvoch nemiešateľných kvapalín. Za tieto práce obdržal Nobelovu cenu v roku **1992**.

V roku **1994** bola udelená Nobelova cena za chémiu prácam zaoberajúcim sa mechanizmami chemických reakcií. Odmeneným vedcom bol maďarský vedec György OLÁH (nar. 1927), žijúci v USA a v súčasnosti používajúci anglickú formu mena George Andrew OLAH, za jeho prínos ku *chémií karbkatiónu*. Už od šesťdesiatych rokov sa zaoberal spôsobom fixácie kladne nabitých medziproduktov reakcií organických zlúčenín (karbkatiónov) s veľmi krátkou životnosťou. Vypracoval spôsob ich fixácie v kvapalnej fáze pri nízkych teplotách do komplexov s veľmi silnými kyselinami. Ich štruktúru a reaktivitu určoval pomocou absorpčnej elektrónovej spektroskopie a fotoelektrónovej spektroskopie.

Kráľovská švédská akadémia vied sa rozhodla odmeniť Nobelovou cenou za chémiu za rok **2005** spoločne troch vedcov, a to za *vyriešenie mechanizmu metatézy alkénov a vyvinutie podmienok jej priemyselnej realizácie*. Laureátmi sú Yves CHAUVIN (nar. 1930), Robert Howard GRUBBS (nar. 1942) a Richard Royce SCHROCK (nar. 1945). Reakcia *metatéza* je vlastne istým druhom podvojnjej výmeny, ktorá prebieha na nenasýtených organických zlúčeninách. Dve rôzne molekuly sa účinkom vhodného

katalyzátora rozštiepia na mieste dvojitej väzby a navzájom si vymenia odštiepené atómové skupiny. Tieto sa naviažu opäť dvojitou väzbou, ktorá sa teda v oboch molekulách zachová. Autori to pripodobňujú tancu, pri ktorom si tanečníci vymenia partnerov, pričom sa počas tancu stále držia obidvoma rukami.

V roku 1971 Chauvin objasnil mechanizmus tejto reakcie, pričom detailne určil mechanizmus katalytického pôsobenia organokovových zlúčenín. Pre praktickú realizáciu reakcie však bolo ešte potrebné nájsť dostatočne účinný a stabilný katalyzátor. Podarilo sa to až v roku 1990 Schrockovi a o dva roky neskôr Grubbs vyvinul ďalší, ktorý je stabilný na vzduchu za normálneho tlaku a teploty a využitelný pre viaceré reakcie. Teraz sa dá metatéza alkénov realizovať v priemyselnom meradle na syntézu mnohých zložitých organických zlúčenín (liečiv, feromónov, herbicídov, aditív do polymérov, mnohých polymérov s novými vlastnosťami), pričom prebieha efektívnejšie – s menším počtom syntéznych krokov, s menšou spotrebou surovín a za produkcie menšieho množstva odpadov.

V roku **2007** bol Nobelovou cenou za chémiu ocenený Gerhard ERTL (nar. 1936) za *sériu kľúčových poznatkov o chemických procesoch prebiehajúcich na povrchu tuhých látok*, najmä na rozhraní tuhá látka – plyn. Táto časť chémie je dôležitá napríklad pre realizáciu heterogénnych katalytických reakcií, či už v chemickej výrobe alebo pri katalyzátore v automobiloch, ale aj v polovodičovej technike. Pre pozorovanie a realizáciu javov na povrchu tuhých látok je potrebná náročná experimentálna technika pracujúca s vysokým vákuom a extrémna čistota použitých materiálov. Ertl sa od 60. rokov 20. storočia zaoberal nielen štúdiom mechanizmu týchto dejov, ale aj vývojom a zdokonaľovaním experimentálnych postupov na dosiahnutie spoľahlivých výsledkov. Jeho metódy sa v súčasnosti používajú tak v základnom vedeckom výskume, ako aj v aplikovanom priemyselnom výskume pri vývoji nových výrobných postupov, najmä heterogénnej katalýzy a v polovodičovom priemysle.

Nobelovou cenou za chémiu pre rok **2010** boli poctení súčasne traja vedci – Richard F. HECK (nar. 1931), Ei-ichi NEGISHI (nar. 1935) a Akira SUZUKI (nar. 1930) za *štúdium mechanizmu katalytického pôsobenia kovového paládia pri syntéze organických zlúčenín, pri vzniku jednoduchej väzby ulík–uhlík*.

18.4.4 Teoretické fyzikálnochemické práce z oblasti koloidnej a disperznej chémie

V tejto oblasti boli doposiaľ udelené tri Nobelove ceny za chémiu.

V roku **1925** obdržal túto cenu Richard Adolf ZSIGMONDY (1865 – 1929) za *dôkaz heterogénnej povahy koloidných roztokov*. Od roku 1898 pracoval na spôsoboch získavania koloidných roztokov a ich filtrácie. Spoločne s H. F. Siedentopfom skonštruoval v roku 1903 ultramikroskop a v roku 1922 vynašiel ultrafilter. Obe tieto pomôcky boli nutné na skúmanie a charakterizovanie koloidných častíc. Vypracoval tiež postup klasifikácie koloidných častíc podľa viditeľnosti v ultramikroskope a podľa vzájomnej interakcie s disperzným prostredím. Tak objavil celkom nové cesty výskumu v oblasti koloidnej chémie.

Theodor SVEDBERG (1884 – 1971) získal Nobelovu cenu za chémiu v roku **1926**. Spočiatku sa zaoberal získavaním hydrosólov kovov rozptýlených elektrickou iskrou. Neskôr vynašiel a skonštruoval na oddeľovanie koloidných častíc ultracentrifugu a využil ju na oddeľovanie bielkovín a polymérov. Väčšinu času sa venoval *štúdiu disperzných sústav* nielen v kvapalnej, ale aj v plynnej a tuhej fáze.

V roku **1974** bol Nobelovou cenou za chémiu odmenený Paul John FLORY (1910 – 1985) za *teoretické a experimentálne práce z oblasti fyzikálnej chémie makromolekulových zlúčenín*. Rozpracoval teoretické základy chémie polymérov, v tejto oblasti formuloval viaceré základné pojmy, rovnice a teórie, pričom mnohé z nich nesú jeho meno. Venoval sa napríklad rozdeleniu relatívnych molekulových hmotností lineárnych polymérov, ktoré vznikli polykondenzáciou, a kinetike polykondenzačných reakcií, ďalej štatistickému rozdeleniu relatívnych molekulových hmotností trojrozmerných polymérov, ako aj tvorbe gélov.

18.5 Nobelove ceny za chémiu, udelené za práce zaoberajúce sa štúdiom a syntézou nových zlúčenín

Do tejto skupiny prác odmenených Nobelovou cenou za chémiu možno zaradiť veľký počet ocenených prác. Na týchto prácach sa dá pozorovať, ako v dvadsiatom storočí postupne narastal počet faktografických vedomostí o jednotlivých skupinách zlúčenín a zároveň i to, ako boli pripravované stále zložitejšie zlúčeniny. Veľká väčšina prác sa týka štúdia organických zlúčenín, často tesne nadväzujúcich na biochemické procesy, takže rozdelenie prác na tie, ktoré sa zaoberajú štúdiom nových zlúčenín a na tie, ktoré sa venujú biochemickým problémom (kapitola 18.7), je často dosť konvenčné. Je to spôsobené tým, že mnohé skúmané zlúčeniny majú určité praktické využitie nielen v technike, ale napríklad aj v medicíne. Látky, ktoré sú súčasťou živých organizmov, sú skúmané v chémii predovšetkým preto, aby sa spoznalo ich zloženie a štruktúra, pričom sa nadväzuje na biologické a najmä medicínske výskumy. V tomto súbore prác odmenených Nobelovou cenou za chémiu sa preto stretáme so štúdiom syntéznych postupov a vlastností napríklad hormónov, vitamínov, alkaloidov a iných biologicky dôležitých látok.

Túto kapitolu sme rozdelili na tri podkapitoly: na práce zaoberajúce sa štúdiom a syntézou látok dôležitých pre biológiu, resp. pre medicínu (18.5.1), ďalej na práce s technickým využitím (18.5.2) a nakoniec na práce zaoberajúce sa skupinami zlúčenín, ktoré sú zaujímavé najmä z hľadiska logiky vnútorného vývoja vedy (18.5.3). V týchto troch podkapitolách je možné vidieť dominantné postavenie organickej chémie v dvadsiatom storočí, pretože okrem Nobelových cien za chémiu, udelených v roku 1913 Wernerovi za štúdium komplexných zlúčenín, v roku 1918 Haberovi za syntézu amoniaku, v roku 1976 Lipscombovi za štúdium boránov a v roku 1995 Crutzenovi, Molinovi a Rowlandovi za chémiu atmosféry, boli všetky ostatné ocenenia spomínané v tejto kapitole udelené za práce týkajúce sa organických zlúčenín.

18.5.1 Práce zaoberajúce sa štúdiom a syntézou látok dôležitých pre biológiu, resp. medicínu

Hermann Emil FISCHER, jeden z najvýznamnejších organických chemikov a zakladateľ lekárskej chémie, obdržal Nobelovu cenu za chémiu v roku **1902**. Ťažiskom Fischerových záujmov bolo *štúdium sacharidov, aminokyselín, polypeptidov, proteínov a derivátov purínu*. Objasnil štruktúru kofeínu a teobromínu, čím položil základy pre ich výrobu a prispel i k syntetickej výrobe glukózy. Analýzou bielkovín stanovil ich základné stavebné jednotky – aminokyseliny.

Richard Martin WILLSTÄTTER sa zaoberal štúdiom štruktúry a syntézou rastlinných a živočíšnych farbív, predovšetkým chlorofylu a rastlinných alkaloidov. Bol odmenený Nobelovou cenou za chémiu v roku **1915**. V ocenení jeho práce sa vyzdvihuje jeho objav skutočnosti, že dôležitou zložkou chlorofylu je horčík. Objasnil aj zloženie ďalších rastlinných farbív, napríklad modrých farbív antokyanínov. Willstätter je považovaný za zakladateľa rastlinnej chémie.

Heinrich Otto WIELAND (1877 – 1957) sa v rámci organickej chémie zaoberal teóriou dehydrogenácie, oxidačnými a redukčnými procesmi, steroidmi a prírodnými látkami alkaloidmi. Nobelovou cenou za chémiu bol v roku **1927** odmenený predovšetkým za výskum štruktúry žľových kyselín tvoriacich sa v pečeni z cholesterolu. Týmto výskumom prispel k izolácii a syntéze pohlavných hormónov, k objavu lieku proti reumatickým chorobám kortizónu, ako aj k syntetickej výrobe vitamínu D.

V roku **1928** získal Nobelovu cenu za chémiu Adolf Otto Reinhold WINDAUS (1876 – 1959), zaoberajúci sa štúdiom sterolov a ich vzťahu k vitamínom. Spolupracoval s Wielandom pri výskume žľových kyselín a zistil vzťah medzi žľovou kyselinou a cholesterolom. Tento poznatok bol základom jeho výskumu vitamínov. Spoznanie premeny ergosterolu na vitamín D účinkom ultrafialového žiarenia bol dôležitý nielen pre liečbu krivice, ale bol aj základom pre výskum vitamínov. Objasnil štruktúru vitamínu D a neskôr ho aj zosyntetizoval.

To, do akej miery sa v dvadsiatych a tridsiatych rokoch 20. storočia zaoberali vedci problematikou vitamínov a hormónov, je vidieť aj zo skutočnosti, že v rokoch 1937, 1938 a 1939 boli Nobelovými cenami za chémiu odmenené práce, zaoberajúce sa štúdiom práve týchto látok.

V roku **1937** boli udelené dve Nobelove ceny za chémiu, obe za práce zaoberajúce sa výskumom vitamínov. Jednou z nich bol odmenený sir Walter Norman HAWORTH, (1883 – 1950), druhou Paul KARRER (1889 – 1971).

Haworth sa zaoberal štúdiom sacharidov, ale jeho najvýznamnejšie práce sú z oblasti výskumu štruktúry molekúl organických zlúčenín, spôsobov interakcie atómov v molekule, charakteru a priestorového usporiadania väzieb. V odôvodnení udelenia Nobelovej ceny sa hodnotia jeho práce spojené s výskumom kyseliny askorbovej – vitamínu C. Bol to prvý vitamín, ktorý mal kompletne vyriešenú štruktúru. Na základe týchto prác navrhol Tadeusz REICHSTEIN (1897 – 1996) jeho syntetickú výrobu, čím definitívne umožnil liečenie skorbutu (za čo získal v roku 1950 Nobelovu cenu za fyziológiu alebo lekárstvo).

Karrer sa podobne zaoberal štúdiom sacharidov, ďalej zlúčeninami arzénu používanými v medicíne (salvarsan – liek proti syfilisu), venoval sa výskumu rastlinných farbív, pričom sa mu podarilo izolovať vitamín A (retinol) a určil jeho štruktúrny vzťah s karoténom. Dôležité sú aj jeho výskumy vitamínu B₂ (riboflavín).

Richard KUHN (1900 – 1967), nositeľ Nobelovej ceny za chémiu za rok **1938**, dosiahol najvýznamnejšie úspechy v prácach nadväzujúcich na Karrerove práce. Objavil v mrkve provitamín A – karotén a zistil fyziologický a biologický význam karoténu ako rastového faktora. Zaoberal sa aj výskumom vitamínu B₂ a v roku 1939 izoloval vitamín B₆ (pyridoxín).

V roku **1939** boli opäť udelené dve Nobelove ceny za chémiu. Ich nositeľmi sa stali Adolf Friedrich Johann BUTENANDT (1903 – 1995) a Leopold Stephen RUZICKA (1887 – 1976).

Butenandtovi bola cena udelená za jeho prácu zaoberajúcu sa *pohlavnými hormónmi*. Izoloval v čistej kryštalickej forme ženský pohlavný hormón, nazvaný folikulárny hormón, a podobne izoloval aj mužský pohlavný hormón androsterón, ako i niekoľko ďalších pohlavných hormónov. Na základe jeho prác bolo možné pohlavné hormóny syntetizovať a použiť ako liečivá.

Ruzicka bol známy odborník v oblasti analýzy a syntézy prírodných látok, najmä *polymetylénov a vyšších terpénov*. V rokoch 1934 – 1935 uskutočnil prvú syntézu mužských pohlavných hormónov androsterónu a testosterónu.

Problematikou *biologicky dôležitých rastlinných látok, najmä alkaloidov*, sa zaoberal sir Robert ROBINSON (1886 – 1975), za čo bol odmenený Nobelovou cenou za chémiu v roku **1947**. Okrem štúdia alkaloidov venoval pozornosť i dusíkatým rastlinným farbivám a niektoré zo skúmaných látok i izoloval, ako napríklad nikotín, kokaín, chinín a kofeín. Venoval sa aj výskumom v oblasti lekárskej chémie a syntetizoval ženské pohlavné hormóny.

Robert Burns WOODWARD dosiahol *vynikajúce úspechy pri syntéze prírodných látok*. Už v roku 1944 pripravil úplnou syntézou chinín, známy liek proti malárii, ďalej pripravil úplnou syntézou nasýtený steroid a neskôr strychnín. Za jeho najvýznamnejší úspech sa považuje úplná syntéza chlorofylu, uskutočnená v roku 1960. Woodward zároveň *objasnil úlohu fotosyntézy* pri vytváraní rastlinného organizmu a súvislosť medzi chlorofylom a hemoglobínom. Za tieto a mnohé ďalšie práce bol odmenený Nobelovou cenou za chémiu v roku **1965**.

Ďalším nositeľom Nobelovej ceny za chémiu je Robert Bruce MERRIFIELD (1921 – 2006), celoživotne sa zaoberajúci syntézou nových látok Toto ocenenie mu bolo udelené v roku **1984**. Jeho prínos spočíva v *syntéze peptidov v tuhej fáze*. Jeho metóda syntézy v tuhej fáze syntézu peptidov veľmi zjednodušuje a urýchľuje. Syntéza prebieha v jednej nádobe a odpadá pri nej zdĺhavá izolácia, čistenie a identifikácia medziproduktov. Peptidy sa používajú ako hormóny a liečivá, ako napríklad inzulín, adrenokortikotropín a iné. I práce tohto vedca naznačujú, že syntéza prírodných látok sa stále viac posúva do oblasti biologicky aktívnych látok.

V roku **1990** bol odmenený Nobelovou cenou za chémiu Elias James COREY (nar. 1928). Ťažiskom jeho práce bola opäť *syntéza prírodných látok*. Spomedzi mnohých treba spomenúť metabolity nenasýtených mastných kyselín s dvadsiatimi atómami uhlíka, takzvané eikozánoidy (napríklad kyselina arachidónová), vyriešil aj štruktúry látok, ktoré majú účinky na imunitný systém. Teoretický prínos jeho prác spočíva v tom, že definoval *syntón* ako východiskovú látku pre požadovanú štruktúru, z ktorej sa syntetizovaná látka dá pripraviť jedinou chemickou reakciou a zaviedol využitie výpočtovej techniky v procese syntézy látok.

Ďalšia Nobelova cenu za chémiu, ktorú možno zaradiť medzi práce dôležité pre biológiu a medicínu, je cena udelená v roku **1995**. Netýka sa zložitých organických zlúčenín, ale zaoberá sa *vznikom a rozkladom ozónu v stratosfére*. Práce zaoberajúce sa touto problematikou majú všeobecný význam pre existenciu života na Zemi. Spoločne boli odmení traja vedci: Paul J. CRUTZEN (nar. 1933), Mario José MOLINA (nar. 1943) a Frank Sherwood ROWLAND (nar. 1927).

Crutzen vo svojich prácach o vzniku a rozklade ozónu nadviazal na práce, ktoré publikoval v roku 1930 britský fyzik Sidney CHAPMAN, opisujúce vznik ozónu účinkom ultrafialových lúčov v stratosfére. V roku 1970 navrhol reakčnú schému rozkladu ozónu za prítomnosti oxidu dusnatého a oxidu dusičitého ako katalyzátorov. Tieto oxidy môžu vznikáť v horných vrstvách atmosféry rozkladom oxidu dusného pochádzajúceho z činnosti rôznych pôdných baktérií. Tento poznatok podnietil rozvoj štúdia globálnych biochemických cyklov.

Molina a Rowland sa od roku 1973 venovali spoločne výskumu atmosféry. V roku 1974 publikovali prácu o možnom ovplyvnení ozónovej vrstvy freónovými plynmi. Chemicky inertné freóny (CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl), používané ako chladiace médiá, ale i pri ďalších aplikáciách vyžadujúcich biologicky netoxické látky, sa ukázali ako veľmi reaktívne v ozónovej vrstve. Rozkladajú sa totiž účinkom ultrafialového žiarenia a produkty týchto reakcií katalyzujú rozklad ozónu. Vypracovali rozsiahlu správu pre Komisiu pre atómovú energiu USA a pre Americkú chemickú spoločnosť. Na ich podnet sa začala riešiť problematika sledovania ozónovej vrstvy a vynakladat' veľké úsilie na zníženie výroby freónov až po úplný zákaz ich výroby.

Optické izoméry sú látky, ktoré sa od seba nelíšia iba smerom otáčania roviny polarizovaného svetla, ale v živých organizmoch sa môže prítomnosť jednotlivých izomérov vyvolávať rôzne účinky. Tento fakt pozná najmä farmaceutický priemysel. Kým jeden z izomérov môže mať pozitívne účinky (kyselina L-askorbová – vitamín C), prípadne môže fungovať ako liek, jeho optický antipód nemusí mať žiadne fyziologické účinky (kyselina D-askorbová) alebo môže byť dokonca životu nebezpečný. Vzhľadom na to, že pri bežných syntézach týchto látok vzniká obvykle racemická zmes, ktorá sa rozdeľuje veľmi ťažko, medicína privítala objavy chemikov, ktoré umožňujú syntetizovať cielene iba jeden zvolený optický izomér. V roku **2001** boli za tieto objavy udelené dve Nobelove ceny za chémiu. Jednu obdržali William Standish KNOWLES (nar. 1917) a Ryoji NOYORI (nar. 1938) za ich prácu, pri ktorej vyvinuli *katalyzátory na báze koordinačných zlúčenín prechodných kovov, ktoré umožňujú realizovať syntézy iba jedného z optických izomérov hydrogenačnými reakciami*, druhú získal Karl Barry SHARPLESS (nar. 1941) za objav katalyzátorov umožňujúcich priebeh *oxidačných reakcií*.

18.5.2 Práce venované štúdiu a syntézam nových zlúčenín s technickým využitím výsledkov

Tento súbor Nobelových cien za chémiu, ukazujúci vývoj technických chemických objavov v priebehu 20. storočia, takisto nemôže vystihnúť všetky základné výdobytky chémie v tejto oblasti, ale pomôže aspoň predstaviť niektoré problémy, ktorými sa zaoberali vedci v jednotlivých obdobiach 20. storočia, a zároveň i to, ktoré objavy boli považované za najdôležitejšie a hodné odmenenia Nobelovou cenou. Je zaujímavé, že v predchádzajúcej kapitole bol sústredený dvojnásobný počet odmenených prác ako v tejto.

V roku **1905** obdržal Nobelovu cenu za chémiu Johann Friedrich Wilhelm Adolf von BAEYER za svoje *práce o organických farbivách*. Bol nielen výborným teoretickým chemikom, ale aj zakladateľom nemeckého chemického priemyslu. Na prelome sedemdesiatych a osemdesiatych rokov 19. storočia pripravil úplnou syntézou modré textilné farbivo indigo a určil aj jeho štruktúru. Určil štruktúru aj iných farbív, ako napríklad alizarínu, a uskutočnil prípravu ftaleínových a antrachinónových farbív. Venoval sa výskumu kondenzačných reakcií a rozvinul teóriu relatívnej stability cyklických zlúčenín uhlíka.

V roku **1910** získal Nobelovu cenu za chémiu Otto WALLACH (1847 – 1931) za svoje *priekopnícke práce v oblasti alicyklických zlúčenín*. Hlavnou vedeckou oblasťou, ktorou sa zaoberal, bol výskum prírodných vonných látok – éterických olejov. Éterické oleje sú zmesi látok patriacich väčšinou do skupiny terpénov a získavajú sa obvykle z rastlinných materiálov. Wallach terpény chemicky analyzoval a usporiadal ich podľa ich chemickej štruktúry. Tento čin bol vo svojej dobe považovaný za najväčší úspech chémie. Éterické oleje majú rozsiahle použitie v parfumérii, kozmetike, farmácii, ale aj v potravinárstve

a lakovníckom priemysle. Všetky tieto priemyselné oblasti využili Wallachove poznatky a zaznamenali veľký rozvoj.

Ďalšia Nobelova cena za chémiu, udelená v roku **1912**, bola rozdelená medzi dvoch vedcov. Získali ju organickí chemici Victor GRIGNARD (1871 – 1935) a Paul SABATIER (1854 – 1941). Grignard sa zaoberal štúdiom organických syntéz, pričom veľký ohlas vzbudili reakcie kovového horčíka s alkylhalogenidmi alebo aryhalogenidmi. Tieto *organohorečnaté zlúčeniny* všeobecného vzorca RMgX dostali názov podľa ich objaviteľa *Grignardove činidlá*. Umožnili syntetizovať mnohé organické zlúčeniny.

Sabatier sa zamerával najmä na štúdium *katalytických hydrogenačných reakcií organických zlúčenín v prítomnosti práškových kovov* ako katalyzátorov. Katalytickou hydrogenáciou jedlých olejov, obsahujúcich napríklad kvapalnú kyselinu olejovú v prítomnosti práškoveho niklu, vzniká tuhá kyselina stearová. Týmto spôsobom sa dodnes vyrábajú stužené tuky.

Na prelome 19. a 20. storočia stúpali požiadavky na spotrebu amoniaku, ktorú prírodné zdroje nestačili pokryť. Fyzikálny chemik Fritz HABER (1868 – 1934) sa okrem iného zaoberal termodynamikou plynov pri ich technickom využití. Začiatkom 20. storočia preskúmal reakciu vodíka a dusíka pri vysokých teplotách a tlakoch. Na základe týchto jeho prác skonštruovali s Carlom Boschom vysokotlakové zariadenie na syntézu amoniaku, pracujúce v oblasti tlakov okolo 20 MPa a teplôt do 500 °C. Tento postup sa nazýva Haberova a Boschova syntéza a je základom syntetickej výroby dusíkatých zlúčenín. Za *priemyselnú syntézu amoniaku* bol Haber odmenený Nobelovou cenou za chémiu v roku **1918**. Okrem uvedených prác sú veľmi významné i jeho ďalšie výskumy v oblasti elektrochémie.

Veľké priemyselné využitie priniesla spoločná práca dvoch organických chemikov spoločne odmenených Nobelovou cenou za chémiu v roku **1950**. Boli to Otto Paul Hermann DIELS (1876 – 1954) a Kurt ALDER (1902 – 1958). V roku 1928 spolu publikovali prvú prácu o *diénových syntézach*. Bola to adičná reakcia diénových uhľovodíkov s nenasýtenými karbonylovými a karboxylovými zlúčeninami. Pomocou tohto typu reakcie, nazvanej Dielsova a Alderova reakcia, zosyntetizovali veľký počet nových látok. Reakcie našli využitie pri syntéze mnohých prírodných látok, ako napríklad alkaloidov, vonných látok, ďalej plastických látok, ako aj pri spracovaní produktov krakovania ropy. Alder zaviedol výrobu syntetického kaučuku polymerizáciou butadiénu a kopolymerizáciou butadiénu a styrénu.

V roku **1953** získal Nobelovu cenu za chémiu Hermann STAUDINGER (1881 – 1965) za objavy z oblasti makromolekulovej chémie. Jeho celoživotným dielom bol systematický *výskum makromolekulových zlúčenín*. Skúmal jednak prírodné makromolekulové látky, ako škrob, celulózu, prírodný kaučuk, ale aj syntetické makromolekulové zlúčeniny, ako sú polyoxymetylén, polystyrén, polyvinylacetát a iné. Zistil, že makromolekuly vznikajú polymerizáciou molekúl s nenasýtenými väzbami reťazovým mechanizmom. Staudinger vypracoval najdôležitejšie metódy skúmania ich štruktúr, predovšetkým pomocou röntgenovej štruktúrnej analýzy.

Aj ďalšia Nobelova cena za chémiu oceňujúca prácu v oblasti chemickej technológie sa týkala polymérov. Táto cena, udelená v roku **1963**, bola rozdelená medzi dvoch vedcov. Získali ju Karl Waldemar ZIEGLER (1898 – 1973) a Giulio NATTA (1903 – 1979), obaja za *objavy v oblasti chémie a technológie vysokých polymérov*.

Ziegler študoval katalytickú polymerizáciu nenasýtených organických zlúčenín. Zistil veľmi dobrú katalytickú účinnosť zmesi trialkylhlinitých zlúčenín s chloridom titaničitým

(takzvané Zieglerove katalyzátory). Sú to veľmi účinné katalyzátory napríklad na polymerizáciu etylénu a na stereošpecifické polymerizácie.

Natta študoval pomocou röntgenovej analýzy katalyzátory i štruktúry niektorých polymérov s vysokým stupňom polymerizácie. Na základe Zieglerových poznatkov sa mu podarilo pripraviť polypropylén s pravidelným usporiadaním metylových skupín na jednej strane polymérnej molekuly, takzvaný izotaktický polypropylén. Podarilo sa tak získať polyméry s vysokým polymerizačným stupňom lepšie využiteľné nielen ako fólie a izolanty, ale aj ako základ pre výrobu textilných vlákien.

Poslednou Nobelovou cenou za chémiu v druhom tisícročí boli poctení v roku **2000** traja vedci. Boli to Alan Jay HEEGER (nar. 1936), Alan Graham MacDIARMID (1927 – 2007) a Hideki SHIRAKAWA (nar. 1936) a cena im bola udelená *za objav a vývoj vodivých polymérov*. Tento objav ešte z konca sedemdesiatych rokov je založený na polymérnej zlúčenine polyacetyléne, v ktorej reťazci sa striedajú jednoduché a dvojité väzby tvoriace vodivý systém konjugovaných π -väzieb. Zabudovaním vhodných prímiesí do polymérneho reťazca sa vodivosť polyacetylénu mnohonásobne zvýši. Vlastnosti uvedeného polyméru sa okrem iného využívajú pri výrobe ochranných krytov počítačových a televíznych obrazoviek a umožňujú vyrobiť obrovskú obrazovku tenkú ako papier. Po prvýkrát sa vodivé polyméry využili komerčne v autorádiách v roku 1999, ďalšou oblasťou ich využitia by mali byť mobilné telefóny.

18.5.3 Práce vedúce k objavom a objasneniu štruktúry nových typov zlúčenín

Do tejto skupiny zaraďujeme také práce, ktoré opisujú nové typy zlúčenín, ich prípravu, vlastnosti a teoretické objasnenie ich štruktúry, pritom sme ich však nemohli zaradiť ani do skupiny prác využívaných v biológii, resp. v medicíne, ani medzi tie, ktorých výsledky boli využité pri technických aplikáciách. Sú to zlúčeniny, z ktorých mnohé môžu nájsť uplatnenie v praktickom živote, ale ich najväčší význam spočíva v principiálne nových typoch štruktúry alebo väzieb, ktoré teoretická chémia dovtedy nepoznala.

Prvou Nobelovou cenou za chémiu, oceňujúcou prácu za opis novej skupiny zlúčenín, bola cena udelená v roku **1913** a získal ju Alfred WERNER *za práce o väzbách v anorganických zlúčeninách*. Boli to *práce týkajúce sa koordinačných (komplexných) zlúčenín*. V diele z roku 1894 definoval hlavnú a vedľajšiu valenciu a vypracoval systematiku a nomenklatúru koordinačných anorganických zlúčenín. Vo svojich úvahách riešil štruktúru koordinačných zlúčenín a na základe existencie izomérov vypracoval oktaedrický model pre komplexy typu $[ML_6]^{n+}$, kde M je obvykle kation kovu a L je molekula alebo anión viazaný na centrálny atóm M. Toto vysvetlenie štruktúry komplexov urobil v dobe, keď ešte neexistovala röntgenová štruktúrna analýza na priame zisťovanie štruktúry.

V roku **1973** získali spoločne Nobelovu cenu za chémiu Ernst Otto FISCHER (1918 – 2007) a Geoffrey WILKINSON (1921 – 1997) *za výskum v oblasti chémie organokovových zlúčenín s takzvanou sendvičovou štruktúrou*. Názov sendvičové komplexy vyjadruje obklopenie atómu kovu dvoma rovinnými molekulami, resp. iónmi, napríklad benzénom C_6H_6 alebo cyklopentadienylom $C_5H_5^-$, pričom atóm kovu tu môže mať nulové alebo kladné oxidačné číslo. Fischer sa vo svojich prácach zaoberal aj karbonylovými komplexami s molekulami oxidu uhoľnatého ako ligandami, v ktorých sa nachádzajú delokalizované π -väzby. Fischer a Wilkinson túto teóriu π -väzieb podrobne rozpracovali. Wilkinson sa venoval

aj štúdiu homogénnej katalýzy. Takzvaný Wilkinsonov katalyzátor je napríklad trifenylfosfínový komplex ródia.

Chémia zlúčenín bóru s vodíkom – boránov je veľmi osobitá. Tieto zlúčeniny sa ani svojimi vlastnosťami, ani štruktúrou nepodobajú na analogické zlúčeniny iných prvkov, pretože väzby v nich sa nedajú vysvetliť pomocou klasickej teórie valenčných väzieb. Prvú racionálnu *teóriu vysvetľujúcu vznik väzieb v boránoch* podal v roku 1954 William Nunn LIPSCOMB, ml. (nar. 1919) zároveň s vysvetlením väzbových pomerov v boránoch. Základom tejto teórie sú trojcentrové väzby, pri ktorých sú tri atómy (bór – vodík – bór) navzájom viazané jedným elektrónovým párom. Za práce zaoberajúce sa zlúčeninami bóru s vodíkom získal Lipscomb Nobelovu cenu za chémiu v roku **1976**.

Borány poskytli zaujímavú skupinu reakcií. V roku 1956 zistil Herbert Charles BROWN (1912 – 2004), že kyselina olejová má schopnosť adovať sa svojou dvojitou väzbou na diborán. Pripravil takto prvý organoborán. V mnohých nasledujúcich prácach opísal *prípravu ďalších organoboránov a túto metódu nazval hydroborácia*. Uvedená reakcia umožňuje redukovať alkíny na alkény a tieto na alkány, prípadne na alkány dimerizovať alkény pôvodne viazané na atóm bóru. Takto vytvoril univerzálnu metódu syntézy organických zlúčenín. Za tieto práce bol Brown odmenený Nobelovou cenou za chémiu v roku **1979**.

V tom istom roku získal Nobelovu cenu za chémiu aj Georg WITTIG (1897 – 1987) *za vypracovanie nových metód organickej syntézy*. Tieto reakcie sa dajú rozdeliť do troch skupín. Takzvaný Wittigov prešmyk je reakcia fenyllítia s alkylbenzylétermi, pri čom vznikajú alkylfenylmetanoly, zlúčeniny, ktoré sa inak pripravujú veľmi ťažko. Ďalšia, takzvaná Wittigova reakcia, je metóda syntézy nenasýtených zlúčenín s presne lokalizovanou násobnou väzbou. Ako východiskové látky sa používajú fosforány (ylidy fosforu) s aldehydmi alebo ketónmi. Ďalšia skupina reakcií, nazvaná Wittigovo odbúravanie, je rozklad amóniových solí na trialkylamín a nenasýtenú zlúčeninu pomocou napríklad fenyllítia alebo butyllítia.

V roku **1987** obdržali Nobelovu cenu za chémiu spoločne traja vedci: Donald James CRAM (1919 – 2001), Jean-Marie LEHN (nar. 1939) a Charles John PEDERSEN (1904 – 1989). Všetci traja boli organickí chemici. V odôvodnení ich ocenenia sa uvádza, že im cena bola udelená *za objav syntetických makrocyclických látok so selektívnymi schopnosťami viazať ióny a molekuly*. Cram sa zaoberal enzymatickou katalýzou a podľa vzoru enzýmov sa snažil vytvoriť selektívne molekulové komplexy, ktoré viažu do komplexu iba také molekuly, ktorých väzbové miesta sa dopĺňajú so štruktúrou molekuly hostiteľa. Lehn sa venoval štúdiu polyéterových diamínov. Zistil, že do molekúl týchto zlúčenín sa môžu naviazať katióny, ktoré sa takpovediac skryjú v molekule. Takéto komplexy nazval kryptáty a vlastné hostiteľské zlúčeniny nazval kryptandy. Pedersen vyšiel vo svojich prácach z aromatických látok s väčším počtom skupín schopných podieľať sa na tvorbe väzieb v komplexe. Takto pripravil napríklad cyklický polyéter viažuci vo vnútri dutiny katióny sodíka a nazval ho dibenzo-18-crown-6. Takto vznikla v spolupráci s mnohými nasledovníkmi chémiu kryptátov a takzvaná „crownová“ *chémia*. Slovo „crown“ vystihuje geometriu polydentátneho liganda, ktorý ako kráľovská koruna obklopuje katión nachádzajúci sa v dutine a je s ním viazaný obvykle šiestimi alebo ôsmimi donorovými atómami.

18.6 Nobelove ceny za chémiu, udelené za práce venujúce sa vývoju experimentálnych a analytických metód

V tejto skupine sa opisujú tie práce odmenené Nobelovou cenou za chémiu, ktoré znamenali výrazný prínos v laboratórnej technike a experimentálnych metódach používaných na identifikáciu štruktúry a vlastností látok alebo chemických dejov. Nezanedbateľné sú aj ich analytické aspekty. V predchádzajúcich kapitolách sme spomínali také práce, ktorých ťažisko bolo v teoretických prístupoch, či v objave nových prvkov alebo zlúčenín. Táto kapitola by mala ukázať, že vedu tvorí nielen faktografický materiál a teoretické predstavy, ktoré zjednocujú poznanie, ale že každá vedná disciplína musí mať vypracovanú sústavu experimentálnych metód, ktorými skúma svoje objekty. Tieto metódy sa tiež musia neustále vyvíjať a zdokonaľovať, aby získavané poznatky boli presnejšie a aby poskytli odpoveď na súčasné teoretické otázky.

V kapitole 18.3, venovanej nositeľom Nobelovej ceny za chémiu udelenej za objavy nových prvkov, sme spomínali Moissanov objav prípravy fluóru. V odôvodnení udelenia Nobelovej ceny za chémiu za rok **1906** pre H. Moissana bola uvedená aj *konštrukcia elektrickej oblúkovej pece na získavanie vysokých teplôt*. Pripravil v nej nielen čisté kovy, ako molybdén a volfrám, ale aj karbidy vápnika, draslíka a iné látky. Urobil tiež prvé pokusy s umelou prípravou diamantov. Pre túto časť jeho výskumnej činnosti považujeme za potrebné spomenúť ho i v tejto kapitole.

V tej istej kapitole sme spomínali aj nositeľa Nobelovej ceny za chémiu odmeneného v roku **1922** – F. W. Astona. Jeho prínosom pre rozvoj experimentálnej techniky bolo skonštruovanie *hmotnostného spektrografu*, pomocou ktorého preskúmal veľké množstvo izotopov rôznych prvkov.

V roku **1923** získal Nobelovu cenu za chémiu Fritz PREGEL (1869 – 1930) za objav a vypracovanie metódy *kvantitatívnej mikroanalýzy organických látok*, pri ktorej stačí na kvantitatívnu analýzu iba niekoľko miligramov látky. Stala sa základnou metódou umožňujúcou analýzu vitamínov, hormónov a podobných látok. Pre svoju metódu Pregel skonštruoval aj potrebné experimentálne zariadenie, takzvané mikrováhy.

V podkapitole 18.4.4, venovanej odmeneným teoretickým fyzikálnochemickým prácam z oblasti koloidnej a disperznej chémie, sme uvádzali R. A. Zsigmondyho a T. Svedberga, odmenených Nobelovou cenou za chémiu v rokoch **1925** a **1926**. V tejto podkapitole ich treba spomenúť znova, pretože skonštruovali *ultrafilter a ultracentrifúgu*, nepostrádateľné pomôcky pre koloidnú chémiu a pre separáciu bielkovín a polymérov.

V roku **1931** získali Nobelovu cenu za chémiu spoločne Carl BOSCH (1874 – 1940) a Friedrich BERGIUS (1884 – 1949) za vynález *vysokotlakovej nádoby* a rozvoj *vysokotlakovej chémie* aplikovanej v rôznych oblastiach chemického priemyslu. Spočiatku obaja nadväzovali na prácu Fritza Habera venovanú syntéze amoniaku. Skonštruovali vysokotlakové nádoby a celé zariadenia umožňujúce túto syntézu. Bosch pri tejto syntéze nahradil drahé katalyzátory lacnejšími a dostupnejšími a uvedený postup dostal názov Haberova a Boschova syntéza. Bergius sa zaoberal hydrogenáciou organických látok pri vysokých tlakoch. Objavil hydrogenáciu uhlia a ťažkých olejov. Vypracoval tak metódu výroby syntetického benzínu, ktorá dostala názov berginizácia.

Pre chémiu bol veľmi dôležitým objav metódy na priame stanovenie štruktúry látok, ktorá je založená na difrakcii röntgenového žiarenia na kryštáloch. Hoci boli Nobelove ceny za tieto objavy udelené za fyziku, pre ich veľký význam pre chémiu ich spomíname v našej práci.

Prvú Nobelovu cenu za fyziku dostal v roku **1901** za objav tohto žiarenia Wilhelm Conrad RÖNTGEN (1845 – 1923). V roku **1915** boli odmenení Nobelovou cenou za fyziku William Henry Bragg a jeho syn William Laurence Bragg. Vo svojej práci nadviazali na Laueho výskumy a vypracovali teoretické základy pre riešenie kryštálovej štruktúry látok.

V roku **1936** bol odmenený Nobelovou cenou za chémiu Peter Josephus Wilhelmus DEBYE (1884 – 1966). Vypracoval metódu difrakcie röntgenových lúčov na kryštalických látkach rozomletých na jemný prášok, nazývanú Debyeova a Scherrerova metóda. V zdôvodnení jeho ocenenia sa uvádzajú i jeho ďalšie vedecké prínosy, predovšetkým *za štúdium molekulovej štruktúry pomocou skúmania dipólových momentov a difrakcie röntgenového žiarenia a elektrónov v plynoch*, tepelnej vodivosti dielektrických kryštálov a iné.

Röntgenová metóda nadobúdala stále viac na dôležitosti, i keď jej využitie bolo dosť prácne a pri látkach so zložitejšou štruktúrou úzko súvisela s rozvojom výpočtovej techniky. Nobelovu cenu za chémiu v roku **1964** získala Dorothy Mary CROWFOOT HODGKIN (1910 – 1994) za využitie röntgenovej štruktúrnej analýzy *pri stanovení štruktúry biologicky dôležitých látok*, ako napríklad vitamínu B₁₂, penicilínu, cholesterolu a podobne. Stanovenie štruktúry takýchto zložitých látok totiž predstavovalo nielen veľa zdĺhavej práce, ale vyžadovalo aj intuíciu a nápaditosť.

V roku **1985** dostali Nobelovu cenu za chémiu dvaja vedci, pracujúci v oblasti kryštalografie, *za vývoj priamych metód riešenia kryštálových štruktúr*, a to matematik Herbert Aaron HAUPTMAN (nar. 1917) a fyzikálny chemik Jerome KARLE (1918 – 1992). Bola to posledná cena udelená za práce z oblasti riešenia kryštalografických problémov. Získali ju za spoločnú prácu z roku 1953, založenú na použití matematických štatistických metód na riešenie kryštálovej štruktúry. Touto metódou sa im podarilo zjednodušiť vyhodnocovanie meraní do tej miery, že sa röntgenová štruktúrna analýza monokryštálov za použitia automatických goniometrov a výpočtovej techniky stala rutinnou metódou.

V predchádzajúcich odsekoch sme sa zaoberali experimentálnymi metódami na priame stanovenie štruktúry látok pomocou difrakcie röntgenových lúčov na kryštáloch, čím sme šťastí porušili chronológiu tejto kapitoly.

V roku **1943** získal Nobelovu cenu za chémiu G. K. von Hevesy za práce, ktoré využívajú na *zisťovanie priebehu chemických reakcií rádioaktívne izotopy, takzvané značkované atómy*. Táto metóda je založená na rovnakých chemických vlastnostiach stálych a rádioaktívnych izotopov toho istého prvku. Meraním rádioaktivity jednotlivých produktov sa dá sledovať priebeh reakcií i pri zložitých biochemických dejoch. Týmto spôsobom sa napríklad získavajú údaje o pohybe zlúčenín jódu v ľudskom tele, čo umožňuje vyšetriť činnosť štítnej žľazy. Hevesyho práce sme uvádzali aj v kapitole 18.3, venovanej prácam zaoberajúcim sa objavom nových prvkov, pretože Nobelovou cenou bol ocenený i za svoju výskumnú činnosť venovanú zaradeniu kovov vzácnych zemín do periodickej sústavy prvkov a za objav hafnia.

V koloidnej chémii a biochémií bolo vždy problémom, ako oddeliť od seba jednotlivé zložky z viaczložkovej sústavy. Arne Wilhelm Kaurin TISELIUS (1902 – 1971), nositeľ Nobelovej ceny za chémiu za rok **1948**, vypracoval metódy na ich rozdelenie. Boli to *metódy využívajúce elektroforézu a adsorpčnú analýzu*. Pri elektroforéze využil jednosmerný elektrický prúd na oddelenie jednotlivých zložiek koloidného roztoku podľa ich nábojov. V súčasnosti sa na tento účel používa papierová elektroforéza alebo elektroforéza v kapiláre, takzvaná izotachoforéza. Pomocou adsorpčnej analýzy objavil aj *komplexný charakter sérových bielkovín*.

Ďalšia Nobelova cena za chémiu, udelená za prácu z tejto oblasti, je z roku **1952** a boli ňou poctení spoločne dvaja vedci, Archer John Porter MARTIN (1910 – 2002) a Richard Laurence Millington SYNGE (1914 – 1994). Obaja vedci sa zaoberali analýzou aminokyselín. Ku svojmu výskumu však potrebovali účinnú oddeľovaciu metódu, pri použití ktorej nie je potrebné veľké množstvo zmesi. V roku 1941 objavili nový typ chromatografickej analýzy, takzvanú *rozdeľovaciu chromatografiu*, ktorá využíva rozdielnu rozpustnosť oddeľovaných látok v dvoch vzájomne obmedzene miešateľných kvapalinách. Najskôr spoločne objavili papierovú chromatografiu a neskôr Martin s A. T. Jamesom objavili plynovú rozdeľovaciu chromatografiu. Pomocou týchto chromatografických metód Synge izoloval a preskúmal viaceré peptidy, izoloval z bielkovín niektoré do tej doby neznáme aminokyseliny a antibiotikum gramicidín.

V roku **1959** získal Nobelovu cenu za chémiu Jaroslav HEYROVSKÝ (1890 – 1967) za objav a rozpracovanie novej analytickej metódy, nazvanej *polarografia*. Je to elektrochemická metóda sledujúca závislosť elektrického prúdu od plynulo sa zväčšujúceho napätia pri elektrolýze roztokov za použitia polarizovateľnej ortuťovej kvapkovej elektródy a nepolarizovateľnej elektródy, tvorenej vrstvou ortuti na dne nádoby. Na zapisovanie výsledkov skonštruoval Heyrovský so svojimi spolupracovníkmi prístroj, nazvaný polarograf. Polarografická metóda slúži na kvalitatívnu aj kvantitatívnu analýzu malých množstiev látok v roztokoch, ktoré sa môžu elektrochemicky meniť na katóde, ako napríklad kationy anorganických solí, ale aj organické látky. Polarografia bola na vtedajšiu dobu prevratná a rýchla analytická metóda, využiteľná v anorganickej i organickej chémii, biochémií, farmácii i v lekárstve.

V nasledujúcom roku **1960** bol odmenený Nobelovou cenou za chémiu Willard Frank LIBBY (1908 – 1980) za objav takzvanej *rádiouhlíkovej metódy*, ktorá využíva izotop uhlíka ^{14}C na určovanie veku rôznych objektov v archeológii, geológii, geofyzike a v ďalších vedných odvetviach. V roku 1939 zistil, že živé organizmy obsahujú malú prímes rádioaktívneho uhlíka ^{14}C , množstvo ktorého sa počas života organizmu udržiava na konštantnej hodnote. Tento izotop vzniká jadrovou reakciou pôsobením kozmického žiarenia na vzdušný dusík a v podobe oxidu uhličitého sa dostáva asimiláciou do zelených rastlín a odtiaľ potravným reťazcom do tel živočíchov. Po odumretí organizmus už oxid uhličitý neprijíma, obsah izotopu uhlíka ^{14}C v organizme začne klesať v dôsledku rádioaktívnej premeny, čím klesá i hodnota rádioaktivity skúmaného objektu. Na základe známej doby polpremeny (polčasu rozpadu) tohto izotopu uhlíka (5 570 rokov) a nameranej rádioaktivity objektu sa dá približne určiť jeho vek.

Ďalšou skupinou experimentálnych metód široko využívaných pri skúmaní štruktúry atómov a molekúl sú spektroskopické metódy. Sú to metódy založené na meraní elektromagnetického žiarenia pohlteneho alebo vyžiareného atómami alebo molekulami. Vývojom týchto metód sa zaoberal Gerhard HERZBERG (1904 – 1999), ktorý získal Nobelovu cenu za chémiu v roku **1971** po viac ako 40-ročnom štúdiu štruktúr atómov a molekúl pomocou spektroskopických metód, najmä viditeľnej a ultrafialovej spektroskopie. Spolu so svojimi spolupracovníkmi skonštruoval rad spektroskopov najmä na merania v ultrafialovej a viditeľnej oblasti. Zameriaval sa pri tom na dosiahnutie vysokej presnosti meraní veľmi jemných efektov v spektrách. Vyhodnocovaním nameraných údajov získaval presné hodnoty atómových a molekulových konštánt, ako sú napríklad medziatómové vzdialenosti v molekulách, hodnoty disociačných energií molekúl, ionizačných potenciálov atómov a iných konštánt.

Molekulový biológ Aaron KLUG (nar. 1926) sa zaoberal výskumom vírusov. Ako metodiku na ich štúdium vypracoval a používal *kryštalografickú elektrónovú mikroskopiu*. Kryštalografický prístup využil pri štúdiu guľovitých a špirálovitých vírusov, ako je

napríklad vírus tabakovej mozaiky. V rokoch 1964 – 1968 vyvinul metódy optickej a digitálnej difrakcie a trojrozsomernej digitálnej rekonštrukcie založenej na analýze elektrónového mikroskopického obrazu. Klug bol za svoju prácu odmenený Nobelovou cenou za chémiu v roku **1982**.

Pri štúdiu chemických zlúčenín je veľmi dôležité poznať medzijadrové vzdialenosti atómov. V roku **1991** obdržal Nobelovu cenu za chémiu Richard Robert ERNST (nar. 1933) za práce, ktorých výsledkom bolo *zdokonalenie metodológie jadrovej magnetickej rezonančnej spektroskopie s vysokým rozlíšením* (nuclear magnetic resonance – NMR). Je to fyzikálnochemická metóda, použiteľná pri štúdiu jadier atómov s nenulovým magnetickým momentom (s nepárnym počtom protónov alebo nukleónov). Jadrá atómov s nenulovým magnetickým momentom rezonujú účinkom žiarenia s vhodnými frekvenciami vo vonkajšom magnetickom poli. Tieto rezonančné spektrá závisia aj od polohy jadier susedných atómov. Uvedený jav sa využíva na zisťovanie štruktúry molekúl i na štúdium výmenných reakcií. Ernst od roku 1963 túto metódu prepracoval do súčasnej podoby, pri ktorej sa využíva výpočtová technika na akumuláciu nameraných údajov. Vypracoval po teoretickej i praktickej stránke NMR-spektroskopiu s vysokým rozlíšením, NMR-spektroskopiu nerovnovážnych stavov, trojrozmernú spektroskopiu a iné vylepšenia teórie aj experimentálnej techniky.

Pri skúmaní chemických reakcií je na vysvetlenie ich mechanizmov potrebné vedieť, cez aké medzištádiá sústava prechádza. Pretože mnohé z nich trvajú iba veľmi krátko, bolo treba nájsť metódy na ich zachytenie. Týmto problémom sa zaoberal Ahmed Hassan ZEWAİL (nar. 1946), jeden z posledných laureátov Nobelovej ceny za chémiu dvadsiateho storočia, ktorá mu bola udelená v roku **1999**. Využil laserové pulzy s dĺžkou trvania femtosekúnd (10^{-15} s). Predpokladalo sa, že samotný priebeh reakcie v danej molekule bude trvať rádo rovnaný čas. Pretože však pri bežnej teplote obvykle len veľmi malá časť molekúl prechádza skúmaným medzištádiom, použil Zewail pri meraní prvý pulz s vyššou energiou na uvedenie molekúl do tak vysokého energetického stavu, aby prekonalí potenciálovú bariéru. Ďalšie pulzy lasera s malou energiou, ale vhodnou vlnovou dĺžkou boli použité na získanie spektra, z ktorého sa dá usúdiť, cez aký stav prebehla reakcia. Týmto spôsobom sa dala získať odpoveď napríklad na otázku, akým medzistupňom prejde premena tetrafluóridjódetánu na tetrafluóretén a jód – či sa pri tom uvoľnia oba atómy jódu naraz alebo po jednom. Ukázalo sa, že atómy jódu sa uvoľňujú po jednom, čiže mechanizmus reakcie je dvojstupňový. Pri iných reakciách sa zase dokázal jednoduchý mechanizmus. Za použitia femtosekundových laserov sa mohli vysvetliť mechanizmy aj takých dejov, ako je fotoizomerizácia organických molekúl rodopsínu, látky nachádzajúcej sa v oku a spôsobujúcej videnie, alebo vysvetlenie funkcie chlorofylu pri fotosyntéze a podobne. Femtosekundové skúmanie sa používa aj pri výskume procesov na povrchu tuhých a kvapalných látok.

V roku **2002** boli udelené dve Nobelove ceny za chémiu, a to za práce, ktoré sa zaoberajú *vysoko účinnými analytickými metódami slúžiacimi na identifikáciu a štruktúrnu analýzu biopolymérov*, napríklad bielkovín. Jednu dostali spoločne John Benett FENN (nar. 1917) a Koichi TANAKA (nar. 1959) za zdokonalenie desorpčných ionizačných metód pre hmotnostnú spektroskopickú analýzu biopolymérov, druhú cenu získal Kurt WÜTHRICH (nar. 1938) za aplikáciu NMR-spektroskopie pri stanovení trojrozsomernej štruktúry bielkovín v roztoku. Tieto metódy už boli známe, ale boli aplikovateľné iba na malé molekuly. Vyvinuté metódy umožňujú v krátkom čase a z malého množstva experimentálneho materiálu zistiť, aké bielkoviny obsahuje skúmaná vzorka. Možnosť detailnej analýzy bielkovín a zvlášť v ich prirodzenom prostredí – v roztoku – umožní lepšie poznanie ich funkcie v bunke a priebehu životných procesov. Umožní to výrobu nových liekov, napríklad

na niektoré druhy rakoviny, ale metóda je využiteľná aj v iných odvetviach, napríklad pri potravinovej kontrole.

18.7 Nobelove ceny za chémiu, udelené za práce prinášajúce nové biochemické poznatky

Na vývoji odovzdávania Nobelových cien za chémiu z oblasti biochémie sa dá veľmi dobre sledovať vývoj tohto pomerne mladého vedného odvetvia. V prvej polovici 20. storočia sa medzi odmenenými prácami objavuje biochémia iba sporadicky, pretože toto odvetvie si ešte len budovalo svoje základy. Väčší počet odmenených za práce z biochémie sa medzi laureátmi objavuje až od polovice 20. storočia a na prelome 20. a 21. storočia je prevažná časť odmenených prác práve z oblasti biochémie.

V roku 1897 uverejnil organický chemik Eduard BUCHNER (1860 – 1917) výsledky svojich dlhoročných výskumov v oblasti alkoholového kvasenia. Zistil, že alkoholové kvasenie *môže prebiehať i bez prítomnosti kvasinkových buniek* a že príčinou kvasenia je neživá chemická látka, enzým zvaný zymáza. Bol to prvý objavený a izolovaný enzým a tento objav sa stal základom nového samostatného vedného odboru – biochémie. Malo to za následok vyslovenie hypotézy o platnosti fyzikálnych a chemických zákonov i v živých organizmoch. Za tento obrovský prínos pre ďalší rozvoj chémie ako vedy bol Buchner v roku **1907** odmenený Nobelovou cenou za chémiu.

Na Buchnerove práce bezprostredne nadviazali vo svojich výskumoch ďalší dvaja vedci, ktorým bola Nobelova cena za chémiu udelená spoločne v roku **1929**. Boli to sir Arthur HARDEN (1865 – 1940) a Hans Karl August Simon von EULER-CHELPIN (1873 – 1964). Obaja sa zaoberali *štúdiom problematiky bezbunkového kvasenia cukrov, predovšetkým fermentačných enzýmov*. Harden zistil, že ku kvaseniu cukrov je potrebné okrem enzýmu, látky bielkovinového charakteru, i malé množstvo nebielkovinovej zložky, takzvaného koenzýmu. Prvý z nich, kozymázu, objavil v roku 1906 a vniesol tak nové pohľady do oblasti fermentačných procesov. Euler-Chelpin sa zaoberal štúdiom enzýmov sacharázy a katalázy a špecializoval sa i na štúdium prvých stupňov kvasenia a na fosforyláciu.

Hans FISCHER (1881 – 1945), odmenený Nobelovou cenou za chémiu v roku **1930**, sa venoval práci v oblasti organickej chémie a biochémie. Týkali sa predovšetkým *chémiu pyrolu a jeho derivátov, konkrétne takzvaných tetrapyrolových farbív*, ktoré tvoria súčasť krvi, žlče i zelených častí rastlín. Zosyntetizoval *hemín* a upresnil jeho štruktúru, ďalej zosyntetizoval bilirubín, vytvoril štruktúrny vzorec chlorofylu *a* a chlorofylu *b*, čo umožnilo syntetickú výrobu týchto prírodných farbív.

Fínsky chemik Artturi Ilmari VIRTANEN (1895 – 1973), zaoberajúci sa okrem iného štúdiom enzýmov a vitamínov, získal podnet na biochemický výskum pri zistení neuspokojivého stavu výživy dobytku v jeho vlasti, ktorý bol spôsobený nedostatkom dusíkatých zlúčenín v pôde. Hľadal takú metódu skladovania krmiva pre dobytok, pri ktorej by boli čo najmenšie straty bielkovín a vitamínov. Objavil novú *metódu konzervovania zeleného krmiva* takzvaným *silážovaním*. Posekané zelené krmivo sa pri tom utlačí vo veľkých, takzvaných silážnych jamách tak, aby sa z neho vytlačil všetok vzduch. Bez prístupu vzduchu v ňom prebehne mliečne kvasenie a krmivo je konzervované kyselinou

mliečnou vyprodukovanou mikroorganizmami. Za tento zásluhný objav pre agrochémiu bol v roku **1945** odmenený Nobelovou cenou za chémiu.

V roku **1946** boli udelené dve Nobelove ceny za chémiu. Prvú z nich dostal James Batcheller SUMNER (1887 – 1955), ktorý všetku svoju vedeckú prácu venoval výskumu enzýmov a cena mu bola udelená za *objav kryštalizačnej schopnosti enzýmov*. V roku 1926 objavil veľmi jednoduchú metódu izolácie enzýmu ureáza v čistej kryštalickej forme, v ďalších prácach skúmal jej aktivitu a určil jej molekulovú hmotnosť.

Druhá Nobelova cena za chémiu bola v roku **1946** udelená spoločne dvom vedcom. Boli to John Howard NORTHROP (1891 – 1987) a Wendell Meredith STANLEY (1904 – 1971) a ocenenie im bola udelené predovšetkým za *prípravu enzýmov a vírusových proteínov v čistej forme*. Northrop sa venoval výskumu chemickej štruktúry a vlastností enzýmov, vírusových bielkovín a antitoxínov. Dlhodobo spolupracoval so Stanleyem pri prácach na príprave enzýmov a bielkovín v čistej kryštalickej forme. Northrop pripravil napríklad kryštalické enzýmy pepsín, trypsín, antitoxín záškrtu, Stanley neskôr kryštály vírusu tabakovej mozaiky. Spoločne preskúmali enzýmy zo skupiny proteáz, ktoré rozkladajú bielkoviny, čím prispeli k prehĺbeniu poznatkov o metabolizme bielkovín.

Ďalším odmeneným biochemikom bol Vincent du VIGNEAUD (1901 – 1978), ktorý získal Nobelovu cenu za chémiu v roku **1955** za práce z oblasti *biologicky aktívnych zlúčenín síry*, predovšetkým za *syntézu polypeptidových hormónov*. Vo svojom výskume sa venoval štúdiu hormónov, aminokyselín, peptidov, bielkovín a vitamínov. Pri štúdiu hormónov produkovaných hypofýzou – oxytocínu a vazopresínu – zistil ich molekulovú štruktúru a podarila sa mu i ich laboratórna syntéza. Podobne vyriešil štruktúru a neskôr i zosyntetizoval antibiotikum penicilín.

Sir Alexander Robertus TODD (1907 – 1997) sa venoval predovšetkým chémii biologicky významných prírodných látok, ako vitamínov B₁, B₁₂ a E, parazitov a plesní, ale hlavnú pozornosť venoval *výskumu nukleotidov a nukleotidových koenzýmov*. Jeho výskumy pomohli objasniť štruktúru polynukleotidových reťazcov zložených zo štyroch rôznych nukleotidov, poskytujúcich obrovský počet kombinačných možností, charakteristických pre každé živé individuum. Tieto jeho práce, odmenené v roku **1957** Nobelovou cenou za chémiu, prispeli v konečnom dôsledku k objasneniu prenosu dedičných informácií.

V čase, keď sa Frederick SANGER (nar. 1918) zamerával na výskum štruktúry bielkovín, bolo už známe, že sú tvorené reťazcami aminokyselín, ale ich štruktúru pomohli vyriešiť až nové fyzikálno-chemické metódy. Sangerovi sa ako prvému podarilo *vyriešiť molekulovú štruktúru bielkoviny*. Bola to molekula *inzulínu*, v ktorej určil presný sled aminokyselín a dokázal, že ide o bielkovinovú látku. Za tieto práce, ktoré majú nesmierny význam i pre medicínu, bol Nobelovou cenou za chémiu odmenený v roku **1958**.

Melvin CALVIN (1911 – 1997) sa v začiatkoch svojej vedeckovýskumnej činnosti zaoberal štúdiom fotoelektrických a fotochemických reakcií metalochrómnych porfyrínov. Nobelova cena za chémiu mu bola v roku **1961** udelená predovšetkým za úspechy pri *výskume asimilácie oxidu uhličitého rastlinami*. Objavil mechanizmus fixácie oxidu uhličitého. Pri výskume použil rádioizotopovú techniku a zistil, že v priebehu tejto asimilácie vzniká desať medziproduktov a reakcie sú katalyzované jedenástimi rôznymi enzýmami.

V roku **1962** získali Nobelovu cenu za chémiu za spoločné výskumy štruktúry globulárnych bielkovín dvaja vedci: Max Ferdinand PERUTZ (1914 – 2002) a John Cowdery KENDREW (1917 – 1997). Obaja zamerali vo svojich prácach hlavnú pozornosť na *výskum štruktúry globulárnych bielkovín*, pričom hlavným predmetom ich záujmu bol hemoglobín. Pri pokusoch o zistenie jeho štruktúry používali röntgenovú difrakčnú metódu, ktorá však

v prípade hemoglobínu nebola úspešná. Úspech sa dostavil až po tom, keď hemoglobín nahradili jeho derivátmi so striebrom a ortuťou. Po niekoľkých rokoch práce sa im podarilo vyriešiť štruktúru hemoglobínu a myoglobínu a v roku 1957 vytvorili i priestorový model myoglobínu.

Vo svojej vedeckej práci ďalší biochemik Luis Federico LELOIR (1906 – 1987) nadviazal na výskumy vysvetľujúce funkciu fosforylázy pri odbúravaní polysacharidov, za ktoré bola udelená Nobelova cena za fyziológiu alebo lekárstvo v roku 1947. Leloir sa zaoberal opačným dejom – výstavbou polymérneho reťazca polysacharidu glykogénu z molekúl glukózy. Nobelova cena za chémiu mu bola udelená v roku **1970** *za objav aktivovaných sacharidov a ich funkciu pri biosyntéze polysacharidov.*

V roku **1972** boli udelené dve Nobelove ceny za chémiu. Jednou z nich boli spoločne ocenení dvaja vedci: Stanford MOORE (1913 – 1982) a William Howard STEIN (1911 – 1980). Vo svojich výskumoch sa zaoberali chémiou aminokyselín a bielkovín. Ich hlavným cieľom bolo stanovenie chemického zloženia bielkovinových molekúl. Moore so Steinom publikovali v roku 1947 prácu o vyvinutí experimentálnej metódy na oddeľovanie aminokyselín pomocou stĺpcovej chromatografie a na ich následné kolorimetrické stanovenie. Túto metódu sa im po niekoľkých rokoch podarilo zdokonaľiť do tej miery, že bolo možné celý postup zautomatizovať. Uvedené experimentálne postupy umožnili *„pochopiť spätosť medzi chemickou štruktúrou a katalytickou aktivitou aktívneho centra molekuly ribonukleázy“* – ako je to uvedené v zdôvodnení ich ocenenia Nobelovou cenou.

Druhú Nobelovu cenu za chémiu v roku **1972** získal Christian Boehmer ANFENSEN (1916 – 1995), ktorý vo svojich výskumoch nadväzoval na práce Moora a Steina venované štruktúre bielkovín a ich vzťahu k *funkcii ribonukleázy*. Anfinsen sa neskôr zaoberal skúmaním štiepenia pankreatickej hovädzej ribonukleázy pepsínom, pričom ju izoloval najskôr z hovädzieho a neskôr z ovčieho pankreasu. *Potvrdil spojitosť medzi sekvenciami aminokyselín a ich biologickou aktivitou.*

John Warcup CORNFORTH (nar. 1917) pri svojej vedeckej činnosti venoval pozornosť predovšetkým *štúdiu stereochemie enzymatických reakcií*. Pomocou zlúčenín obsahujúcich značkované izotopy sledoval pôsobenie oxidačnoredukčných enzýmov, ktoré obsahovali ako koenzým nikotínamidadenínindinukleotid (NAD). Podarilo sa mu tak objasniť mechanizmus a šterický priebeh prenosu vodíka v biologických systémoch. Za výsledky jeho práce mu bola Nobelova cena za chémiu udelená v roku **1975**.

Je všeobecne známe, že zdrojom energie pre živočíchov je chemická premena organických zlúčenín prijímaných v potrave. *Za objasnenie princípu premeny tejto biologickej energie, ako aj spôsobu jej prenosu v živých organizmoch*, bol v roku **1978** odmenený Nobelovou cenou za chémiu Peter Dennis MITCHELL (1920 – 1992). Pri pokuse o vysvetlenie tohto deja vytvoril a neskôr i experimentálne dokázal *chemiosmotickú teóriu*, ktorej princípom je existencia biologických semipermeabilných membrán. Cez tieto membrány jednosmerne prechádzajú protóny, čo má za následok vznik protónového koncentračného gradientu. Po oboch stranách membrány sa vytvorí koncentračný článok, a tak vlastne dochádza k premene chemickej energie na energiu elektrickú.

V roku **1980** boli opäť udelené dve Nobelove ceny za chémiu, obe za prínosy v oblasti biochemie. Prvú z cien obdržal Paul BERG (nar. 1926) *za výskum biochemie nukleových kyselín*. Venoval sa *predovšetkým štúdiu takzvanej rekombinovanej kyseliny deoxyribonukleovej*. Je autorom metódy spájania častí molekúl DNA pochádzajúcich z rôznych i nepribuzných organizmov, čo umožňuje prenos a zabudovanie cudzích génov do chromozómov v bunkách. Stal sa tak jedným zo zakladateľov nového vedného odboru – génového inžinierstva.

Druhou Nobelovou cenou za chémiu za rok **1980** boli odmenení spoločne Walter GILBERT (nar. 1932) a Frederick SANGER, pričom pre Sangeru to bola už druhá Nobelova cena. Prvú získal v roku 1958 takisto za práce z oblasti biochémie. Svoje druhé ocenenie získal spolu s Gilbertom za nájdenie a rozvoj metód používaných na stanovenie primárnej štruktúry DNA, čiže na *určenie poradia nukleotidov v molekule DNA*, ktorá je nositeľom genetickej informácie živých organizmov.

Rok **1988** priniesol ocenenie Nobelovou cenou za chémiu spoločne trom vedcom. Boli to Johann DEISENHOFER (nar. 1943), Robert HUBER (nar. 1937) a Hartmut MICHEL (nar. 1948), ktorým bola cena udelená za *stanovenie priestorovej štruktúry reakčného centra fotosyntézy*. Ako reakčné centrum je označovaný takzvaný pigmentovo-proteínový komplex, zložený z molekuly chlorofylu a feofytínu (chlorofyl bez atómu horčíka v strede porfyrínového kruhu) spojených s niekoľkými molekulami bielkovín. V reakčných centrách dochádza k premene svetelnej energie na chemickú, od čoho závisí takmer celý život na Zemi, a preto opísať ich štruktúru je veľmi zaujímavé a užitočné. Bola to však neľahká úloha. Štruktúru je možné určiť röntgenovou štruktúrnou analýzou kryštálov týchto bielkovinových komplexov. V tomto prípade však hlavným problémom nebolo vlastné stanovenie štruktúry, hoci ani to nebol jednoduchý problém. V tom čase už totiž existovala experimentálna technika umožňujúca získanie difrakčných snímok i matematický aparát na ich spracovanie. Hlavným problémom bolo získanie tejto látky v čistom kryštalickom stave jej kryštalizáciou z roztoku. Všetkým trom vedcom sa však postupne podarilo získať kryštály reakčného centra vhodné na meranie a následne i vyriešiť ich štruktúru.

Za objav katalytickej aktivity kyseliny ribonukleovej získali Nobelovu cenu za chémiu v roku **1989** spoločne dvaja vedci, a to Thomas Robert CECH (nar. 1947) a Sidney ALTMAN (nar. 1939). Až do ich spoločného objavu sa predpokladalo, že všetky pochody v živých organizmoch sú výsledkom chemických reakcií katalyzovaných enzýmami, čiže látkami bielkovinovej povahy. O RNA bolo už predtým známe, že má v organizmoch viaceré funkcie. Štúdiom enzýmu ribonukleázy P, pochádzajúceho z baktérie *Escherichia coli*, sa zistilo, že sa skladá z dvoch častí – z bielkovinovej časti a z RNA a že obe tieto časti sú nevyhnutné pre správnu funkciu enzýmu. Touto funkciou je katalyzovanie takzvaného samovystrihovania neaktívnej časti genetickej informácie z reťazca mediátorovej RNA, čím sa jej molekula stane aktívnou pre proces prenosu uvedenej informácie. Neskôr Altman so svojimi spolupracovníkmi dokázal enzýmovú aktivitu tej časti molekuly ribonukleázy P, ktorá je tvorená iba molekulou RNA.

V roku **1993** boli udelené dve Nobelove ceny za chémiu, obe za práce z oblasti molekulovej genetiky, prispievajúce k poznaniu chémie DNA. Prvú z nich obdržal Michael SMITH (1932 – 2000) za objavenie *postupu, ktorým sa dá uskutočniť cieľená mutagenéza* založená na zavádzaní oligonukleotidov do molekuly kyseliny deoxyribonukleovej. Smith vypracoval metódu zavádzania cieľených zmien do génov, čiže molekúl DNA, izolovaných z organizmu. Táto metóda umožňuje podľa želania obmieňať genetickú informáciu organizmu, a tak docieľiť syntézu nových molekúl bielkovín. Uvedený postup bol využitý napríklad pre bakteriálnu produkciu inzulínu. Do génu určitej baktérie bola zabudovaná informácia na produkciu inzulínu identického s ľudským, čo umožnilo jednak jeho oveľa jednoduchšiu výrobu, a teda aj nahradiť ním používaný zvierací inzulín, ktorý bol ľudskému iba príbuzný.

Ďalším chemikom oceneným v tomto roku Nobelovou cenou za chémiu bol Kary Banks MULLIS (nar. 1944), ktorý objavil *metódu rozmnožovania molekúl DNA*. Bol to veľmi dôležitý objav napríklad pre realizáciu mutagenézy, prípadne génovej analýzy. Na to, aby sa mohli uskutočniť, je totiž potrebné mať dostatočné množstvo molekúl DNA izolovaných v čistej forme, čo bol dovtedy veľký problém. Pomocou Mullisovej metódy, nazvanej

polymerázová reťazová reakcia, skrátene *PCR* (polymerase chain reaction), je možné v priebehu niekoľkých hodín namnožiť dostatočné množstvo molekúl DNA, pričom na začiatku stačí len jedna molekula. Pri tejto metóde sa využíva enzým DNA-polymeráza, izolovaný z termofilných baktérií žijúcich v horúcich prameňoch. K enzýmu stačí pridať hoci i jedinou molekulu DNA a pri teplotných podmienkach príbuzných životnému prostrediu baktérií, z ktorých enzým pochádza, sa molekula DNA množí geometrickým radom.

Posledná z Nobelových cien za chémiu udelená v 20. storočí za prínosy v oblasti biochémie je z roku **1997**. Boli ňou odmenení súčasne traja vedci, Paul Delos BOYER (nar. 1918), John Ernest WALKER (nar. 1941) a Jens Christian SKOU (nar. 1918), ktorí svojimi výskumami prispeli k *objasneniu mechanizmu syntézy adenosíntrifosfátu*. Molekuly adenosíntrifosfátu (ATP) uchovávajú veľké množstvo energie, ktorá je využívaná na priebeh všetkých procesov v bunke. Naopak, na jej syntézu z molekuly adenosíntrifosfátu (ADP) a kyseliny fosforečnej je potrebné veľké množstvo energie. Túto energiu získava bunka za prispenia enzýmu H^+ -ATP syntázy, ktorý pomáha „pumpovať“ kationy vodíka cez membránu mitochondrií (miesto tvorby ATP). Na jej vnútornej a vonkajšej strane sa tak vytvorí rozdiel elektrochemických potenciálov a energia tejto membránovej „batérie“ sa využije na syntézu ATP. Výskumom tohto deja sa zaoberal najmä Boyer. Bunka však nezískava energiu iba z tohto elektrochemického článku. Druhým zdrojom je koncentračný rozdiel sodných a draselných kationov v bunke a jej okolí. Skou objavil hnaciu silu umožňujúcu transport týchto iónov cez plazmatickú membránu živočíšnych buniek a zároveň objasnil i mechanizmus jej funkcie. Touto „pumpou“ je enzým Na^+K^+ -ATPáza. Walker experimentálne potvrdil všetky predpoklady o funkcii uvedeného enzýmu, pripravil ho v čistom kryštalickom stave a kryštály podrobil röntgenovej štruktúrnej analýze.

Dve Nobelove ceny za chémiu udelené v roku **2003** oceňujú vedcov za *objavy kanálikov v bunkových membránach*, ktoré umožňujú transport vody do bunky a z bunky, resp. vysvetľujú, ako v našich nervových bunkách vznikajú a šíria sa nervové vzruchy. Jednu získal Peter AGRE (nar. 1949) za *objav vodných kanálikov* a druhú Roderick MacKINNON (nar. 1956) za *štúdium štruktúry a mechanizmu fungovania iónových kanálikov*.

V roku 1988 Agre izoloval z bunkovej membrány bielkovinu, o ktorej po ročných výskumoch mohol s istotou prehlásiť, že je to dlho hľadaný vodný kanálik. Vďaka jeho výskumom vieme v súčasnosti detailne sledovať molekulu vody na jej ceste cez bunkovú membránu do bunky alebo von z nej a vieme, prečo môže prechádzať iba voda a nie iné malé molekuly alebo ióny. Toto poznanie je veľmi dôležité pre pochopenie príčin mnohých ochorení, napríklad obličiek, srdca, svalov a nervového systému. Iný typ membránového kanálika je iónový kanálik, ktorý je dôležitý pre činnosť nervovej sústavy a svalov.

MacKinnon v roku 1998 vyriešil priestorové usporiadanie draslíkového kanálika, vďaka čomu dnes môžeme „vidieť“ ióny putujúce cez kanálik, ktorý sa otvára a zatvára pomocou rôznych bunkových signálov a umožňuje tak v priebehu niekoľkých milisekúnd preniesť nervový signál. Takzvaný akčný potenciál nervovej bunky vzniká vtedy, keď sa iónový kanálik na povrchu bunky otvorí účinkom chemického signálu zo susednej bunky, čím vzniká elektrický impulz, ktorý postupuje ďalej po povrchu nervovej bunky účinkom otvárania a zatvárania ďalších iónových kanálikov.

Kráľovská švédská akadémia vied sa rozhodla odmeniť Nobelovou cenou za chémiu za rok **2004** spoločne troch vedcov, a to za *objav mechanizmu proteolýzy prebiehajúcej prostredníctvom zlúčeniny ubiquitín*. Ocenenými sú Aaron CIECHANOVER (nar. 1947), Avram HERSHKO (nar. 1937) a Irwin ROSE (nar. 1926), ktorí na začiatku 80. rokov 20. storočia odhalili mechanizmus jedného z najdôležitejších bunkových procesov – regulovanú degradáciu bielkovín. Svojím výskumom pomohli pochopiť, že bunka funguje ako vysoko

výkonná kontrolná stanica, ktorá obrovskou rýchlosťou nielen produkuje, ale zároveň aj degraduje bielkoviny.

Degradácia nie je náhodná, ale deje sa prostredníctvom do detailov riadeného procesu. Molekula proteínu, ktorá má byť degradovaná, dostane najprv „nálepkou smrti“. Touto nálepkou je molekula *ubikvitínu*, polypeptidu zloženého zo 76 aminokyselín. Naviaže sa na molekulu bielkoviny určenej na likvidáciu. Takto označená molekula bielkoviny putuje do proteazómu. *Proteazóm* je bunková štruktúra súdkovitého tvaru, v ktorej sa môžu rozštiepiť prakticky všetky existujúce bielkoviny na oligopeptidy zložené zo 7 – 9 molekúl aminokyselín a tie sú následne zlikvidované. Sami laureáti ho nazvali bunkovým „drvičom odpadkov“. Tu zapadne molekula ubikvitínu podobne ako kľúč do zámku, čím signalizuje, že privedená molekula bielkoviny je určená na likvidáciu. Krátko potom je bielkovina vtiahnutá do proteazómu a ubikvitínová nálepka sa odpojí a je pripravená na ďalšie použitie. Ak táto degradácia bielkovín neprebíha správne, organizmus ochorie. Poznanie jej mechanizmu je preto dôležité pre vývoj nových liekov na ochorenia, ktoré spôsobuje (napr. imunitná nedostatočnosť, karcinóm maternicového krčka, cystická fibróza).

Laureátom Nobelovej ceny za chémiu sa v roku **2006** stal Roger David KORNBERG (nar. 1947) za jeho štúdium eukaryotickej transkripcie na molekulovej úrovni. Ceremonie odovzdávania tohto prestížneho ocenenia sa zúčastnil už po druhý raz. Po prvý raz prišiel 12-ročný Roger Kornberg do Štokholmu pred 47 rokmi, aby videl, ako jeho otec Arthur Kornberg preberá Nobelovu cenu za fyziológiu alebo lekárstvo (v roku 1959) za objav spôsobu prenosu genetickej informácie z jednej molekuly DNA na druhú. Opísal, ako sa genetická informácia prenáša z materskej bunky na dcérsku. Jeho syn Roger objasnil, ako sa genetická informácia kopíruje z DNA do m-RNA. Aby naše telo mohlo využiť informácie zakódované v génoch, musí sa vytvoriť ich kópia a tá je transportovaná do cytoplazmy bunky. Tu sa použije ako podkladová informácia pre tvorbu bielkovín – základných stavebných jednotiek organizmu. Tento proces kopírovania sa nazýva transkripcia. Roger Kornberg bol prvý, kto podal aktuálny obraz toho, ako transkripcia prebieha na molekulovej úrovni u dôležitej skupiny organizmov, ktoré sa nazývajú eukaryoty (organizmy, ktorých bunky majú odlišené bunkové jadro). Do tejto skupiny patria cicavce, ale aj kvasinky. Ak sa transkripcia zastaví, genetická informácia už nie je ďalej prenášaná do jednotlivých častí tela. Od tohto okamihu sa už organizmus neregeneruje, zahynie za niekoľko dní. Toto prebieha napríklad pri otrave niektorými druhmi jedovatých húb, ktorých toxíny zastavia proces transkripcie.

Vrcholom Kornbergovho príspevku bolo vytvorenie detailných kryštalografických snímok znázorňujúcich plne funkčný transkripčný aparát v eukaryotickej bunke. Na jeho obrázkoch (všetky boli vytvorené po roku 2000) môžeme vidieť postupne sa tvoriaci reťazec novej RNA spolu s ďalšími molekulami potrebnými pre proces transkripcie. Obrázky sú také detailné, že je možné rozlíšiť jednotlivé atómy, čo nám umožňuje pochopiť mechanizmus transkripcie a spôsob jeho regulácie. Vzhľadom na to, že transkripcia je dôležitá pre celý život, detailný opis jej mechanizmu, ktorý urobil Kornberg, je presne tým typom „najdôležitejšieho chemického objavu“, aký uvádza Alfred Nobel vo svojom závete.

V roku **2008** si rozdelili Nobelovu cenu za chémiu traja vedci: Osamu SHIMOMURA (nar. 1928), Martin CHALFIE (nar. 1947) a Roger Y. TSIEN (nar. 1952) za objav a štúdium zelenej fluoreskujúcej bielkoviny (*green fluorescent protein – GFP*) a ďalší výskum týkajúci sa tohto nového experimentálneho nástroja biochémie, s pomocou ktorého môžeme sledovať priebeh procesov, ktoré boli v minulosti neviditeľné. Táto bielkovina bola po prvý raz pozorovaná v roku 1962 u medúzy *Aequorea victoria*, z ktorej ju ako prvý izoloval v čistom stave Shimomura. Látka pod ultrafialovým svetlom svieti jasne zelenou farbou. Chalfie použil GFP ako značkovací nástroj pre zviditeľnenie viacerých dejov prebiehajúcich v živých

organizmoch. Takéto označkovanie umožňuje sledovať pohyby, polohy a interakcie inak neviditeľných molekúl bielkovín. V jednom zo svojich prvých experimentov použil GFP na zafarbenie šiestich samostatných buniek v tele priehľadnej hlísty *Caenorhabditis elegans*. Tsien vysvetlil mechanizmus deja spôsobujúceho fluorescenciu GFP. Okrem toho rozšíril farebnú paletu značkovacích látok, čo dovoľuje vedcom dodať bielkovinám a bunkám rôzne farby, a tak sledovať priebeh niekoľkých biologických procesov súčasne.

Aj v nasledujúcom roku, v roku **2009** bola Nobelovou cenou za chémiu odmenená práca z oblasti biochémie. Za *štúdium štruktúry a činnosti ribozómov* ju získali spoločne Venkatraman RAMAKRISHNAN (nar. 1952), Thomas Arthur STEITZ (nar. 1940) a pani Ada E. YONATH (nar. 1939). Ukázali, ako ribozómy vyzerajú a ako fungujú na atómovej úrovni. Všetci traja použili röntgenovú kryštalografickú analýzu na zobrazenie polohy každého zo státisícov atómov, ktoré tvoria ribozóm. Detailné poznanie zloženia, štruktúry a mechanizmu činnosti ribozómov je dôležité nielen pre vedecké poznanie života a životných funkcií organizmov, ale má to aj okamžité praktické využitie. Mnohé zo súčasných antibiotík pôsobia tak, že blokujú funkciu ribozómov v baktériách, ale ribozómy ľudského tela si nevšímajú. Bez fungujúcich ribozómov nemôže baktéria prežiť. Tohtoroční traja laureáti na základe röntgenoštruktúrnej analýzy vytvorili trojrozmerné modely, ktoré ukazujú, ako sa rôzne antibiotiká viažu na ribozómy. Tieto modely teraz využívajú vedci pri vývoji nových antibiotík.

19 Počiatky vyučovania chémie na Slovensku

Do 18. storočia, v ktorom boli položené základy vedeckej chémie, prebiehal vývoj chémie v podstate v troch hlavných smeroch, ktoré možno považovať za východiskové evolučné základy jej rozvoja – v alchýmii, iatrochémii a v metalurgii.

Alchymia postupne začala strácať svoje pozície od 16. storočia a v 18. storočí sa ňou zaoberali už len ojedinelí fanatici. Iatrochémia mala od svojich začiatkov v živote človeka významné postavenie a poslanie. V lekárňach a farmaceutických laboratóriách sa oddávna pripravovali lieky a rôzne ďalšie preparáty, nielen pre potreby zdravotníctva, ale napríklad aj na kozmetické účely.

V alchýmii a iatrochémii sa používali a zdokonaľovali techniky patriace k základným operáciám experimentálnej práce, určené predovšetkým na izoláciu produktov z prírodných materiálov (destilácia, kryštalizácia, extrakcia), ktoré sa v chemických laboratóriách používajú dodnes, mnohé dokonca bez väčších zmien.

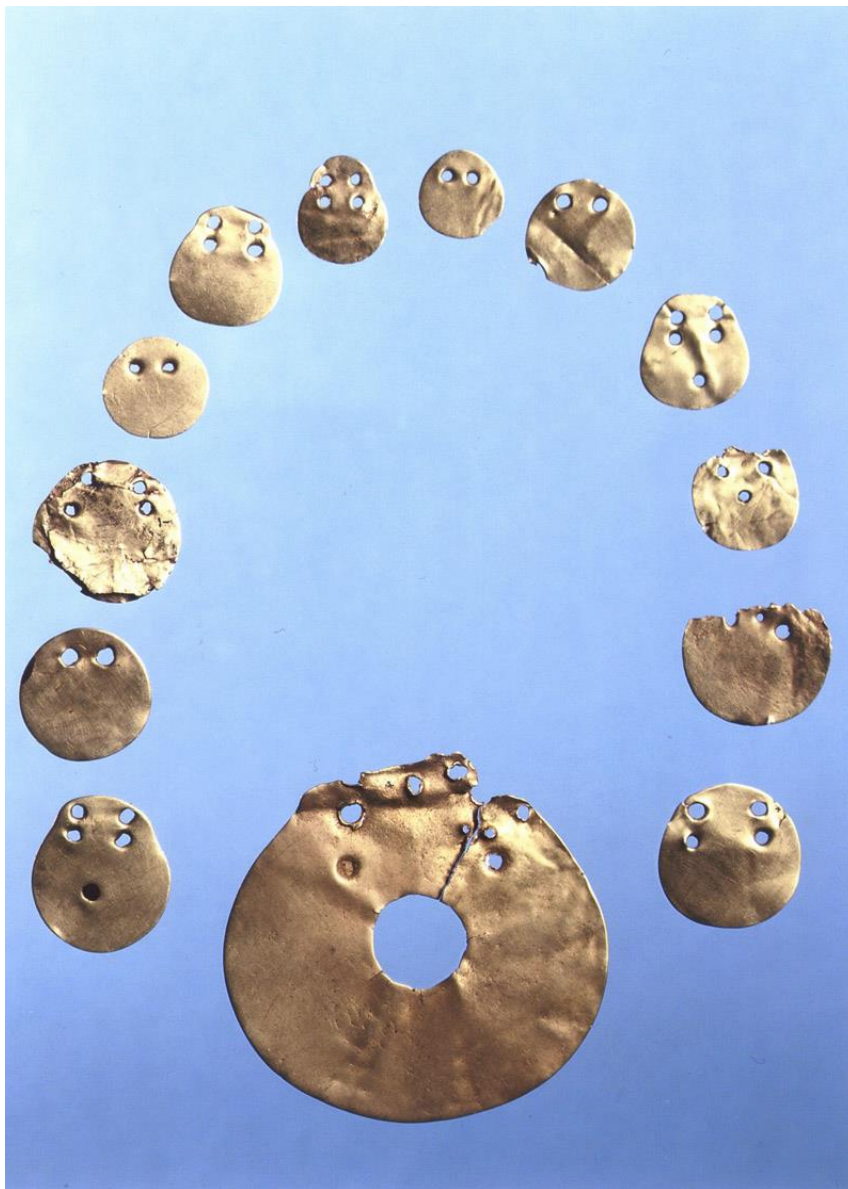
Mimoriadne dôležitú úlohu vo vývoji chémie zohral najmä tretí smer – metalurgia, ktorá od svojho vzniku ovplyvňovala napredovanie chémie. Mala v podstate dve časti. Jednou bolo hľadanie nových postupov izolácie kovov z rúd a ich neustále vylepšovanie, zdokonaľovanie vlastných metód a techník práce. Druhou, neoddeliteľnou a mimoriadne dôležitou súčasťou bolo *skúšobníctvo* (nazývané aj probierstvo), v podstate predchodca dnešnej analytickej chémie. Využívalo sa pri skúšaní zloženia rúd a prísad potrebných na optimálny priebeh tavby a po jej realizácii na skúšanie kvality získaných produktov. Pri skúšaní rúd na obsah kovov sa v skúšobníckych pieckach na základe empirie realizovali v malom rôzne metalurgické procesy, ako bolo žihanie, praženie, tavenie, sciedzanie, pričom sa hutníci rôznymi prísadami snažili ovplyvniť konečný výsledok chemických procesov.

Od počiatku používala metalurgia, a tým aj skúšobníctvo, empiricky overené a osvedčené spôsoby práce, ale v 18. storočí už tento spôsob nestačil. Bolo potrebné orientovať sa viac na vedecký prístup založený na najnovších vedeckých poznatkoch z chémie, fyziky a strojárstva, ktoré by viedli k racionálnejšej výrobe, optimalizácii technologických postupov vlastného procesu izolácie kovov, ale aj skúšania ich kvality. Preto bolo potrebné čisto empirické postupy hľadania nahradiť riadenými a plánovanými pokusmi a postupmi, najskôr v laboratórnych podmienkach a následne v hutníckej výrobe. Úspechy a väčšie výtťažky výroby bolo možné dosiahnuť len dôkladnejším a hlbším poznaním chemických reakcií prebiehajúcich počas tavby, čiže hlbším teoretickým poznaním chemizmu týchto procesov.

19.1 Banícka akadémia v Banskej Štiavnici

Na území dnešného Slovenska sa ťažili a spracúvali kovy už od dávnych dôb. Spočiatku to bolo zlato a meď, ktoré sa používali na výrobu ozdôb, neskôr sa k nim pridalo striebro a napokon aj železo.

Zlato spolu s meďou sa na našom území začalo používať už začiatkom eneolitu, v období približne okolo roku 3000 pred n. l., o čom svedčia napr. najstaršie nájdené zlaté predmety na našom území. Sú nimi tepané zlaté kolieska objavené v pohrebiskách v Tibave a Veľkých Raškovciach na východnom Slovensku, pochádzajúce približne z obdobia 3500 rokov pred n. l., ako aj o niečo mladšie nájdené medené predmety (obr. 40).



Obr. 40 Historicky najstaršie zlaté predmety nájdené na Slovensku, na pohrebisku v Tibave – pravdepodobne nášivky na odev; priemer menších je 1,5 – 2,5 cm (Zemplínske múzeum, Michalovce)

V tejto dlhej histórii ťažby kovov na našom území môžeme sledovať dve etapy. Prvá siaha do najdávnejšej minulosti – pred náš letopočet, až do 10. storočia n. l., druhá, najvýznamnejšia, sa viaže na 13. až 18. storočie. Tieto etapy sa líšia tým, že v prvom (pedslovanskom) období prevládala povrchová ťažba (napr. ryžovanie zlata v údoliach zlatonosných riek a potokov), resp. ťažba v malých hĺbkach, tzv. *kutanie*, v druhom období sa popri kutacích prácach a ryžovaní uplatňovala predovšetkým banská ťažba.

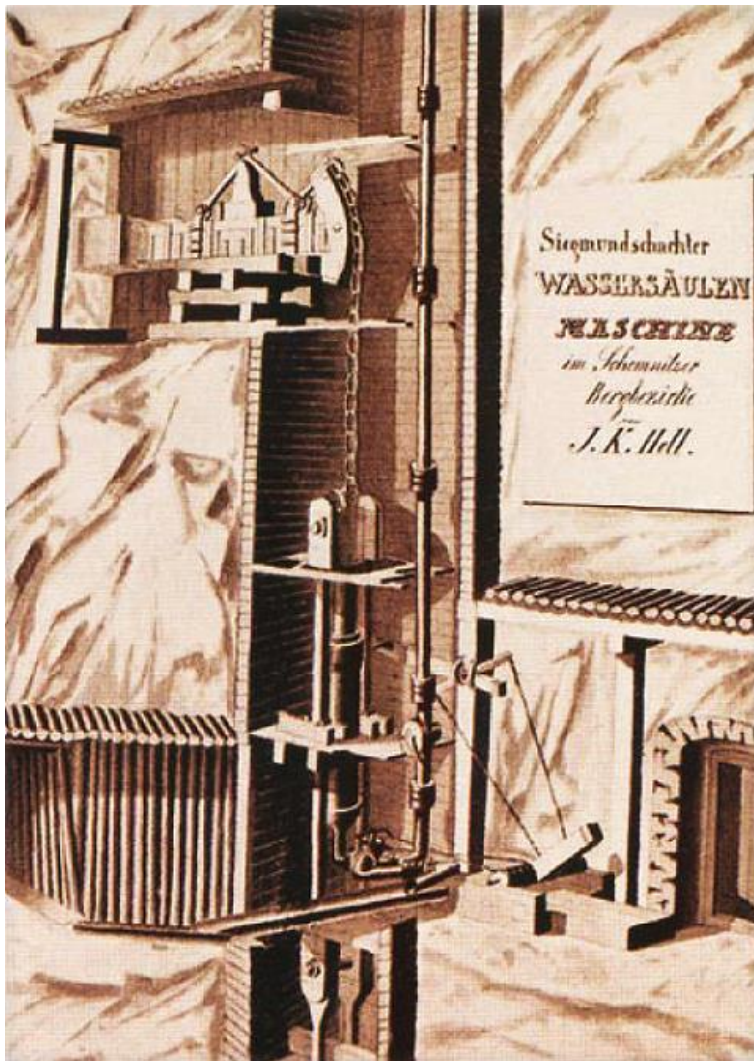
V tomto období zaznamenalo baníctvo na našom území nevídaný rozkvet, a to v niekoľkých etapách. Najskôr to bol príchod saských baníkov v 13. a 14. storočí, ktorí zaviedli systematickú hlbinnú ťažbu. Do tohto obdobia patrí aj založenie mincovne v Kremnici (13. 11. 1328), ktorá celé stáročia razila najkvalitnejšie dukáty v Európe a ktorá je dnes najstaršou nepretržite pracujúcou mincovňou na svete (obr. 41). Druhé obdobie rozkvetu nastalo koncom 15. storočia, kedy začali prichádzať noví prisťahovalci z Tirolska, kde sa končilo s ťažbou na vyčerpaných ložiskách. Medzi prisťahovalcami boli i významní banskí technici, ktorí zaznamenali nemalé úspechy jednak objavom nových rudných ložísk, jednak priniesli so sebou bohaté technické znalosti potrebné pri intenzívnej ťažbe v čoraz väčších hĺbkach.



Obr. 41 Budova kremnickej mincovne z 15. storočia (postavená v roku 1442, príp. 1443)

V tom čase sa významným svetovým centrom banskej vedy a techniky stala Banská Štiavnica. Ťažiarci z rôznych kútov sveta sa do nej schádzali, aby sa zoznámili s jej bohatstvom a používanou dômyselnou technikou. V roku 1627 tu po prvýkrát na svete použili pri ťažbe strelný prach na rozdrúžovanie horniny, čo sa považuje za jeho prvé mierové využitie. Na začiatku 18. storočia sa strojmajstri Matej Kornel HELL (1653 – 1743) a jeho syn Jozef Karol HELL (1713 – 1783) preslávili zavádzaním najprogressívnejších banských mechanizmov – výkonných vodočerpacích strojov, neskôr (na začiatku 19. storočia) pribudli vodnostlpcové stroje na pohon ťažných strojov. A na to všetko bol ako zásobáreň pohonnej vody vytvorený jedinečný systém umelých jazier – tajchov – pospájaných sieťou kanálov (obr. 42).

Hromadenie teoretických a praktických poznatkov po stáročia získavaných empiriou však kládlo čoraz väčšie nároky na znalosti banských odborníkov – technikov, baníkov, hutníkov, skúšačov. Už nestačilo odovzdávať skúsenosti ako profesijné tajomstvo, musela nastúpiť organizovaná forma prípravy. Spočiatku prebiehala príprava tzv. expektantov formou



Obr. 42 Vodočerpací stroj – svetový vynález hlavného banského strojmajstra z Banskej Štiavnice Jozefa Karola Hella z roku 1736. Tento typ strojov pracoval na mnohých miestach vo svete ešte v 20. storočí

zaškolovania pod vedením skúseného odborníka, pričom si adepti v rámci rakúsko-uhorskej monarchie vymieňali svoje pôsobiská. Začiatkom 18. storočia náročnosť ťažby a spracovania rúd stúpala a už ani tento spôsob prípravy odborníkov nevyhovoval. Preto v roku 1735 bola založená Banícka škola v Banskej Štiavnici podľa vzoru už existujúcej Baníckej školy v Jáchymove (od roku 1717). Počet poslucháčov bol stanovený na osem. Vedúcim školy bol vynikajúci odborník Samuel MIKOVÍNY (1700 – 1750), prvý Slováč, ktorý dosiahol titul inžiniera. V roku 1747 bola založená podobná škola aj v Smolníku. V týchto školách bolo základnou študijnou literatúrou Agricolove dielo *De re metallica libri XII*.

Aj napriek určitému zlepšeniu prípravy odborníkov sa ukázalo, že vzdelávanie na úrovni stredoškolského vzdelania v baníckych školách nie je postačujúce. Začalo sa uvažovať o zavedení vysokoškolskej prípravy banských odborníkov s orientáciou nielen na ťažbu, ale aj na spracovanie rúd, teda na mineralógiu, chémiu a metalurgiu. Za najvhodnejšie miesto na jej zriadenie bola zvolená Banská Štiavnica a dekrétom Márie Terézie z 13. decembra 1762 bola zriadená *Banícka akadémia* (obr. 43). Bola to prvá technická vysoká škola, ktorá vychovávala banských, hutníckych a neskôr aj lesníckych inžinierov (v roku 1904 sa rozšíril jej študijný program a akadémia sa premenovala na *Vysokú školu banícku a lesnícku*).

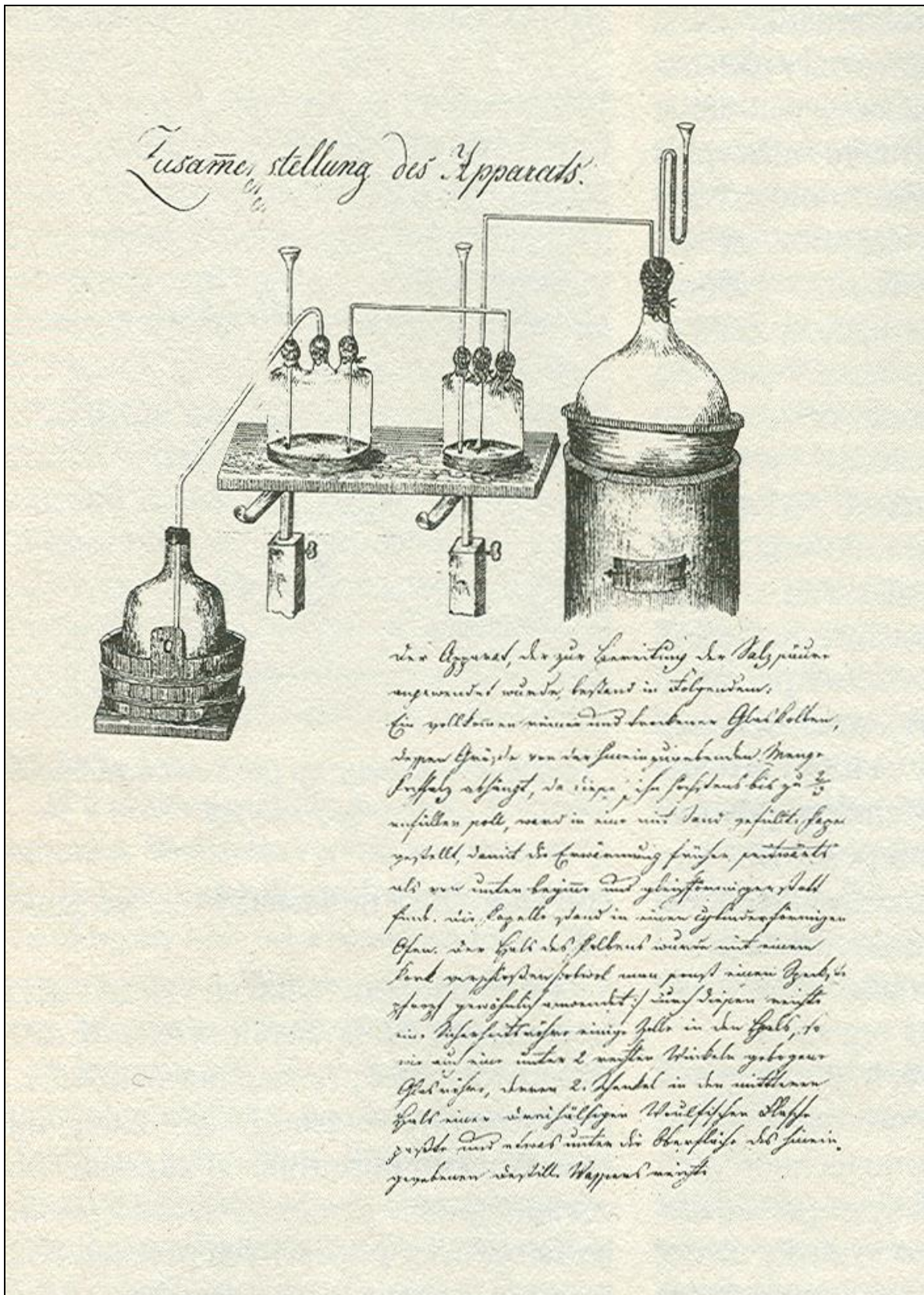


Obr. 43 Budovy Vysokej školy baníckej a lesníckej na dobovej pohľadnici: budova Banícko-hutníckej fakulty z roku 1900 (vľavo), budova Lesníckej fakulty z roku 1890 (vpravo)

Ako prvá katedra novej vysokej školy bola zriadená *Katedra chémie, mineralógie a metalurgie*. Na jej čelo bol menovaný vynikajúci chemik Nikolaus Joseph von JACQUIN (1727 – 1817) s titulom banského radcu a profesora chémie (obr. 44). Prednášky nezačali hneď, pretože prof. Jacquin chcel najprv zriadiť v škole chemické laboratórium, pretože – ako uviedol v žiadosti: „Teória, ak sa súčasne nespája s experimentovaním, nemá opodstatnenie.“ Do prvého ročníka nastúpilo 40 študentov.



Obr. 44 N. J. Jacquin



Obr. 45 Protokol z laboratórnej práce študenta Baníckej akadémie z roku 1840 – príprava kyseliny chlorovodíkovej

V priebehu 155-ročnej existencie Katedry chémie (1763 – 1918) sa na jej čele vystriedalo postupne 14 profesorov a katedra prešla viacerými reorganizáciami. Menila sa náplň prednášok a laboratórných cvičení, podľa toho, ako sa menilo zameranie školy, a tiež aj v súlade s celosvetovými trendmi vývoja chémie. Po celý čas sa však dodržiaval Jacquinov princíp o nemožnosti štúdia chémie a metalurgie bez názorného vyučovania a praktickej práce. Prednášajúci profesori svoje prednášky dopĺňali mnohými demonštračnými pokusmi. Študenti trávili na prednáškach týždenne približne 6 až 8 hodín a v laboratóriách aj 24 hodín, pričom z každého experimentu vypracovávali podrobný protokol (obr. 45). Laboratórne cvičenia boli bezplatné, neplatilo sa nič ani za potreby na ich vyučovanie, čo bolo v tom čase neobvyklé a ojedinelé.

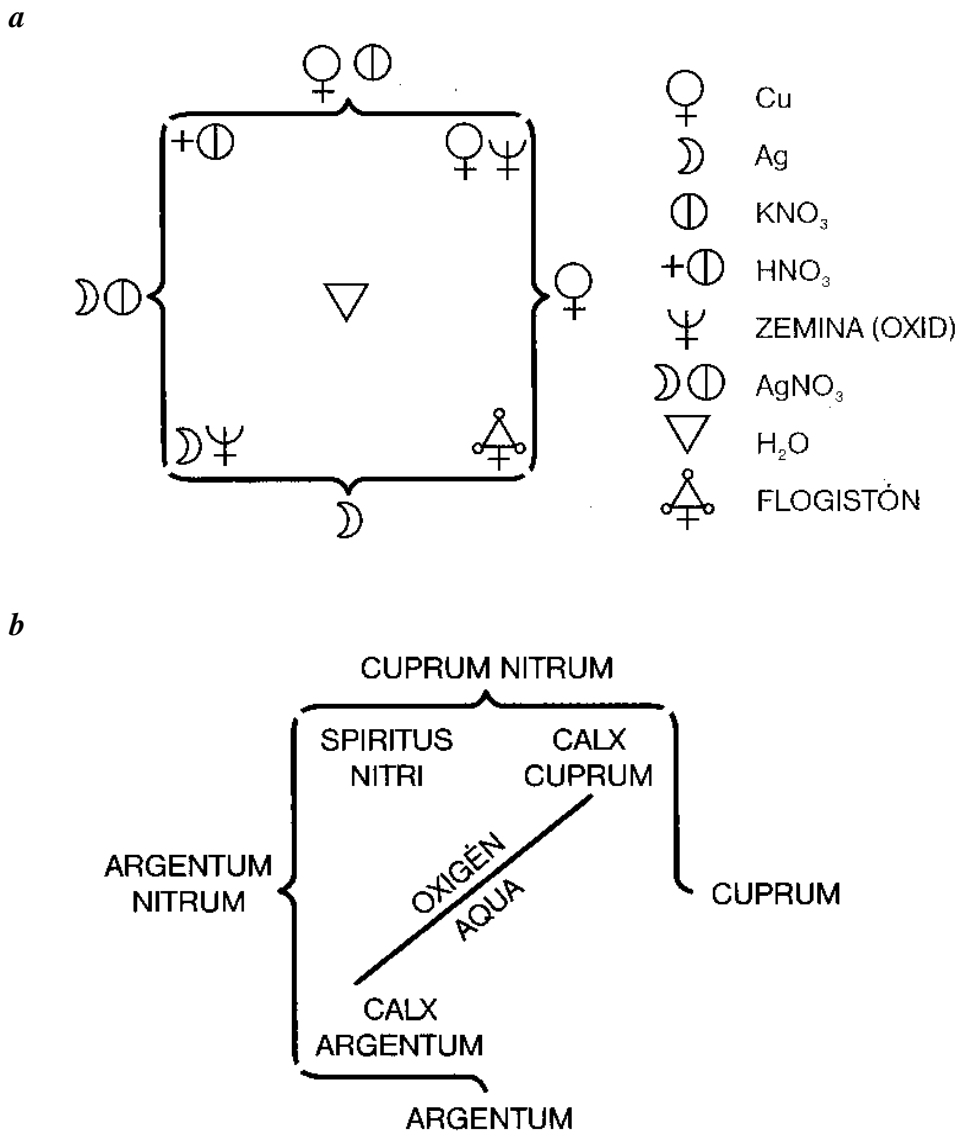
Katedra chémie banskoštiavnickej akadémie sa tak stala priekopníkom nového spôsobu vyučovania chémie. Bol to originálny a na svoj čas (18. storočie) jedinečný systém výučby, pretože na iných vysokých školách, predovšetkým na lekárske fakultách univerzít, sa experimentálnej práci venovala minimálna pozornosť, vyučovanie chémie spočívalo iba v prednáškach. Keď sa vo Francúzsku po revolúcii pripravovala školská reforma, miestni experti pre novozriadený ústav pre výchovu inžinierov, slávnú *École Polytechnique*, odporučili prebrať systém výučby banskoštiavnickej akadémie. Z parížskej polytechniky postupne preberali túto metódu ďalšie vznikajúce technické vysoké školy v Európe, ale aj klasické univerzity. Študovali tu napr. Gay-Lussac a Liebig. Liebig sa stal neskôr profesorom chémie na univerzite v nemeckom Giessene, kde zriadil laboratórium a zaviedol systém výučby pochádzajúci z Banskej Štiavnice. Práve tieto laboratóriá a systém výučby giessenskú univerzitu preslávili a stala sa svetom uznávanou školou chémie.

V poradí tretím profesorom chémie na Baníckej akadémii bol od roku 1779 Leopold Anton RUPRECHT (1748 – 1814), ktorý bol jej absolventom. Obdobie chémie v čase jeho pôsobenia (1779 – 1791) možno považovať za prelomové v jej vývoji. Bolo to obdobie, v ktorom panovala flogistónová teória, ktorou sa objasňovali všetky vtedy známe chemické deje, ale nové objavy a nové získané znalosti tejto teórii odporovali. Okrem toho obrovské a stále narastajúce množstvo nových poznatkov o chemických vlastnostiach látok potrebovalo jednotiace kritérium ich správneho výkladu, ktorý – ako sa ukazovalo – flogistónová teória neposkytovala. Hutníckej chemickej praxi flogistónová teória ale vyhovovala, dali sa ňou pomerne jednoducho vysvetliť všetky hutnícke procesy. (Rudy patrili medzi tzv. popoly, ktoré boli podľa flogistónikov zbavené flogistónu. Ich žiňaním – zahrievaním s drevným uhlím, teda látkou bohatou na flogistón – dochádza k prenosu flogistónu na rudu a k vzniku rýdzeho kovu. Naopak, spaľovaním, teda spopolňovaním kovu, sa látka zbavovala flogistónu, teda sa deflogistónovala a menila sa na popol – zeminu.)

Správne vysvetlenie horenia látok priniesol Lavoisier vo svojej *oxidačnej teórii*. Lavoisier dokázal správne utriediť výsledky experimentov mnohých chemikov (medzi nimi i prof. Jacquina), pochopil ich podstatu a našiel spoločného menovateľa pre vytvorenie základov novej všeobecnej teórie.

Ruprecht poznal všetky publikácie týkajúce sa flogistónovej aj Lavoisierovej oxidačnej teórie a sporu medzi nimi, pretože boli súčasťou jeho bohatej katedrovej knižnice. Na základe týchto literárnych znalostí a aj vlastných vedeckých poznatkov sa prikláňal k názoru, že správna cesta ďalšieho vývoja v chémii je Lavoisierova teória. Keďže však flogistónová teória mala v hutníctve hlboké korene, nemohol ju prestať vyučovať, a preto nakoniec vo svojich prednáškach vysvetľoval všetky javy podľa obidvoch teórií. Jeho nasledovník však už mohol úplne akceptovať oxidačnú teóriu, keďže koncom 18. storočia bola už všeobecne uznávaná. Lavoisier vysoko hodnotil profesorov banskoštiavnickej akadémie, ktorí po francúzskych chemikoch ako prví v Európe prijali oxidačnú teóriu. Dokonca je o nich zmienka v nemeckom preklade jeho diela *Méthode de Nomenclature*

chimique ako o „priateľoch antiflogistónového systému“. Je len škoda, že sa Ruprechtovi nepodarilo vydať tlačou svoje prednášky z chémie, tak, ako to prikazovali vysokoškolským prenášateľom vtedajšie školské zákony.



Obr. 46 T. O. Bergman vo svojich chemických textoch používal na znázornenie prebiehajúceho chemického deja špeciálne schémy s alchymistickými značkami reagujúcich látok, ktoré sa v tej dobe bežne používali. L. A. Ruprecht sa ich snažil zmodernizovať tak, aby boli študentom zrozumiteľnejšie. Alchymistické symboly nahradil dobovými názvami látok a z reakčných schém vynechal flogistón. Reakčná schéma reakcie medzi dusičnanom strieborným: *a* podľa Bergmana, *b* podľa Ruprechta

Pod Ruprechtovým vedením Katedry chémie sa laboratóriá dobudovali tak, že sa v nich mohli robiť aj najnáročnejšie chemické výskumy. V tomto čase (27. 8. 1786) sa v Sklených Tepliciach uskutočnila prvá medzinárodná konferencia banských a hutníckych (teda aj chemických) odborníkov za účasti 59 vedcov, z toho 29 z rôznych krajín sveta. Pri tejto príležitosti sa účastníci rozhodli založiť medzinárodnú banícku spoločnosť *Société de*

l'Art de l'Exploitation des Mines (Spoločnosť pre výskum baníctva), ktorá sa pokladá za prvú medzinárodnú vedeckú spoločnosť vo svete. Počas konferencie predviedli účastníkom ukážky tzv. *nepriamej amalgamačnej metódy* získavania zlata z rúd, ktorú vyvinul Ignác Anton BORN (1742 – 1791). Tento nový postup umožňoval znížiť náklady na výrobu zlata pomocou amalgamácie až na jednu tretinu pôvodnej ceny.

Po rakúsko-uhorskom vyrovnaní v roku 1867 baníctvo na našom území začalo postupne upadať, jednak poklesom výťažnosti ložísk, ale aj konzervatívnym prístupom nových majiteľov k zavádzaniu moderných technológií ťažby. Táto etapa sa logicky končí v roku 1918 rozpadom Rakúsko-Uhorska a vznikom Československa (28. 10. 1918). Vznik Československa znamenal koniec Vysokej školy baníckej a lesníckej. Škola začala upadať už predtým. Jej postavenie bolo dosť otrávené už pred vypuknutím 1. svetovej vojny, pretože sa ozývali hlasy požadujúce jej presťahovanie a pričlenenie k budapeštianskej Technickej univerzite. Po skončení vojny vydala maďarská vláda začiatkom decembra 1918 príkaz na jej presťahovanie, čo vedenie školy stihlo v rekordnom čase, ešte pred obsadením zvolenskej železničnej stanice československým vojskom 19. decembra 1918. Dňa 8. januára 1919 pricestovala do Banskej Štiavnice vládna delegácia, ktorá prišla prevziať školu do československej správy. Vtedajší rektor predložil inventárny zoznam, podľa ktorého bolo odvezených 69 991 predmetov, od vybavenia laboratórií, cez bohaté mineralogické zbierky, až po takmer úplný inventár knižnice. Vzácný fond knižnice, budovaný od roku 1735, obsahoval vyše 45 tisíc knižných jednotiek, rukopisov, máp a ďalších archívnych materiálov.

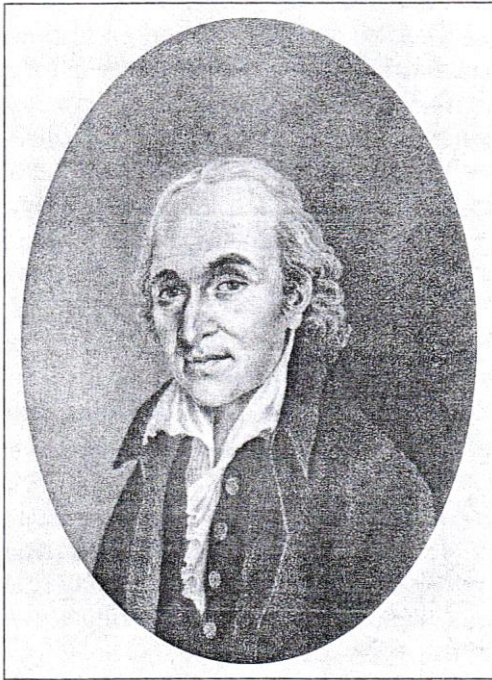
19.2 Chémia na Trnavskej univerzite

Klasická univerzita na území dnešného Slovenska prakticky neexistovala až do polovice 18. storočia. V roku 1467 síce uhorský kráľ Matej Korvín zriadil v Bratislave Universitas Istropolitana, ale tá nebola kompletná. S istotou sa vie, že mala artistickú fakultu a s najväčšou pravdepodobnosťou, ako bolo zvykom, aj teologickú fakultu. Táto univerzita však už v roku 1473 zanikla.

Druhou zriadenou univerzitou bola až Universitas Tyrnaviensis zriadená v roku 1635. Dlhú dobu mala tiež iba dve fakulty, filozofickú a teologickú. Až v roku 1767 vznikla právnická fakulta a v roku 1769 lekárska fakulta. Trnava bola popri Banskej Štiavnici druhým vzdelávacím a vedeckým centrom a zriadením lekárskej fakulty sa stala druhou inštitúciou, na ktorej sa prednášala chémia. Lekárska fakulta bola dokonca prvou v celom Uhorsku.

Na lekárskej fakulte v Trnave sa zriadilo päť katedier. Jednou z nich bola, podľa vzoru Viedenskej univerzity, Katedra chémie a botaniky. Na návrh poradcu a osobného lekára Márie Terézie Gerhardta van Swietena (ktorý sa zaslúžil o založenie lekárskej fakulty) bol za vedúceho katedry menovaný profesor chémie a botaniky Jakub Jozef WINTERL (1739 – 1809) (obr. 47).

Výučba na katedre chémie a botaniky bola zameraná na vzdelávanie budúcich lekárov a farmaceutov. Vyučovanie sa začalo spočiatku v provizórnych priestoroch. Chýbali laboratória a botanická záhrada, a preto sa praktické cvičenia z chémie aj botaniky konali len v obmedzenej miere. Až po dvoch rokoch sa lekárska fakulta presťahovala do vlastnej budovy, v ktorej bolo zriadené aj chemické laboratórium.



Obr. 47 J. J. Winterl

Lekárska fakulta mala na univerzite z pochopiteľných dôvodov najväčšie finančné nároky a na nej bola najnákladnejšia výučba na Katedre chémie a botaniky. Táto skutočnosť nemala podporu na najvyšších miestach, predovšetkým u nového kráľovského lekára a radcu pre medicínske záležitosti Antona von Störcka, s ktorým vedenie fakulty a predovšetkým Winterl viedli stále ostré spory. Störck tvrdil, že chemické pokusy budúcich lekárov nie sú vôbec potrebné a že chémia sa má vyučovať tak, ako na iných univerzitách *ex cathedra*, a nie v laboratóriách, že sa má viac uplatňovať výrečnosť profesora a nie míňať peniaze na pomôcky a chemikálie na zbytočné a čudné pokusy, pre budúcich lekárov nepotrebné. Podobne sa vyjadroval aj o zbytočnosti zriadiť a udržiavať botanickú záhradu, pretože v okolí mesta sú lúky, na ktorých rastie dostatok experimentálneho botanického materiálu. Preto Winterl, v záujme zabezpečenia priebehu vyučovania podľa svojich predstáv, často vynakladal vlastné prostriedky na získanie experimentálneho materiálu pre študentov. Keďže nemal asistenta, pri demonštráciách chemických reakcií počas prednášok mu asistovala jeho manželka. Podobne vybudoval a udržiaval aj botanickú záhradu (obsahujúcu vyše 900 rozličných, vo veľkej miere liečivých rastlín) za pomoci svojej rodiny a študentov.

Prednášky v tomto období neboli skutočnými prednáškami v dnešnom ponímaní, ale išlo o tzv. *praelectiones*, čiže *čítania*. Winterl sa aktívne podieľal aj na reforme štúdia a od roku 1774 sa aj jeho zásluhou zaviedol nový študijný poriadok, podľa ktorého profesori nemuseli učebnú látku čítať, ale voľne prednášať podľa pripravených textov (obr. 48).

Spočiatku Winterl vo svojich prednáškach vystupoval ako presvedčený flogistonik, ale postupne od tejto teórie ustupoval. Ako jeden z prvých sa zaoberal „chemickým vyšetovaním elektriny látok“. V roku 1784 publikoval výsledky svojich pokusov, na základe ktorých považoval vodu za prvok (nerozlišoval ešte pojmy *prvok* a *zlúčenina*), ktorý obsahuje kyselinotvorný a zásadotvorný princíp. Vzniká tak, že sa zjednotí jej kyselina a zásada. Neskôr doplnil, že voda predstavuje kombináciu negatívnej elektricity vo forme kyslíka (kyslý princíp) a vodíka, ktorý predstavuje kladnú elektricitu (zásaditý princíp). Uvažoval, že látky majú pozitívne a negatívne pole. Bola to určitá predstava dualizmu chemických látok, ktorú vypracoval ešte pred Berzeliom. Ten prišiel so svojou dualistickou teóriou až v rokoch 1812 – 1819.

CHEMIA. Col. WINTERL. 3.

Corpora naturalia, Principia Corporum, etc.

1^o Genera

Chemia i^o Scientia vivorum elementarum
 variorum artibus adhibita
 Chemia objecta sunt Corpora naturalia
 Chemia finis potissimum Cognitio ele-
 mentorum etc.

Chemia finis generalis artes Chemicae
 1^o Corporum naturalium Cognitio etc.
 et fundamentis Chemiae mixtae
 sed hoc praestitum non potest, et
 damento Arcturae hanc, sed
 hoc Chemia non docet.
 et fundamentis physice genera-
 tionis, per me hoc Chemia di-
 quid lucis praestat.

Corpora naturalia Dividit^{ur} primario
 in tria genera
Animalia, quod vivit et sentit, loquitur, & movet.
Vegetabilia, quod vivit non sentit, loquitur, non movet.
Minerale, quod nec vivit nec sentit, nec loquitur
 nec movetur.

2^o Elementa Metaphysica entia simplicia
 Elementa Chemica, materiae ea simplicia
 tam parvitate, ad quam arte humana referri
 potuerunt.

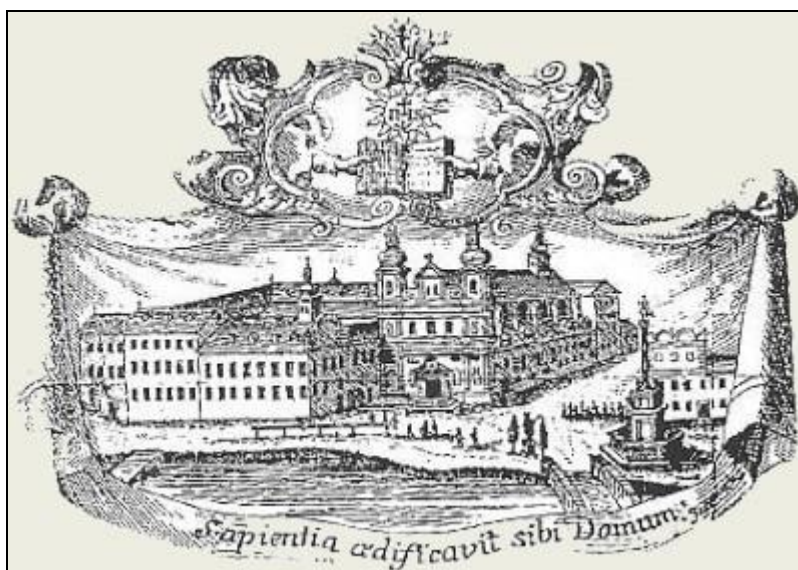
Elementa Thaleti, Democriti, Helmontii
 sola aqua, sed factantius, quam vivens.
Paracelsi & Chemici O, S, F, cum V.
 et Capite mortuo.
Democriti terra vitrescibilis, inflammabi-
 lis, mercurialis.
Democriti aqua, terra vitrescibilis
 phlogiston, et materia subtilis.
Paracelsi sunt Elementa Opera.
 presentium elementa, sunt elemen-
 ta ultima;
 Illud quod indignus usus habet in Che-
 mia vulgari, hoc tantum in Chemia sub-
 limiori.

In terra Elementarum
 Paracelsi Elementa
 Chemici Elementa
 Democriti Elementa
 Thaleti Elementa

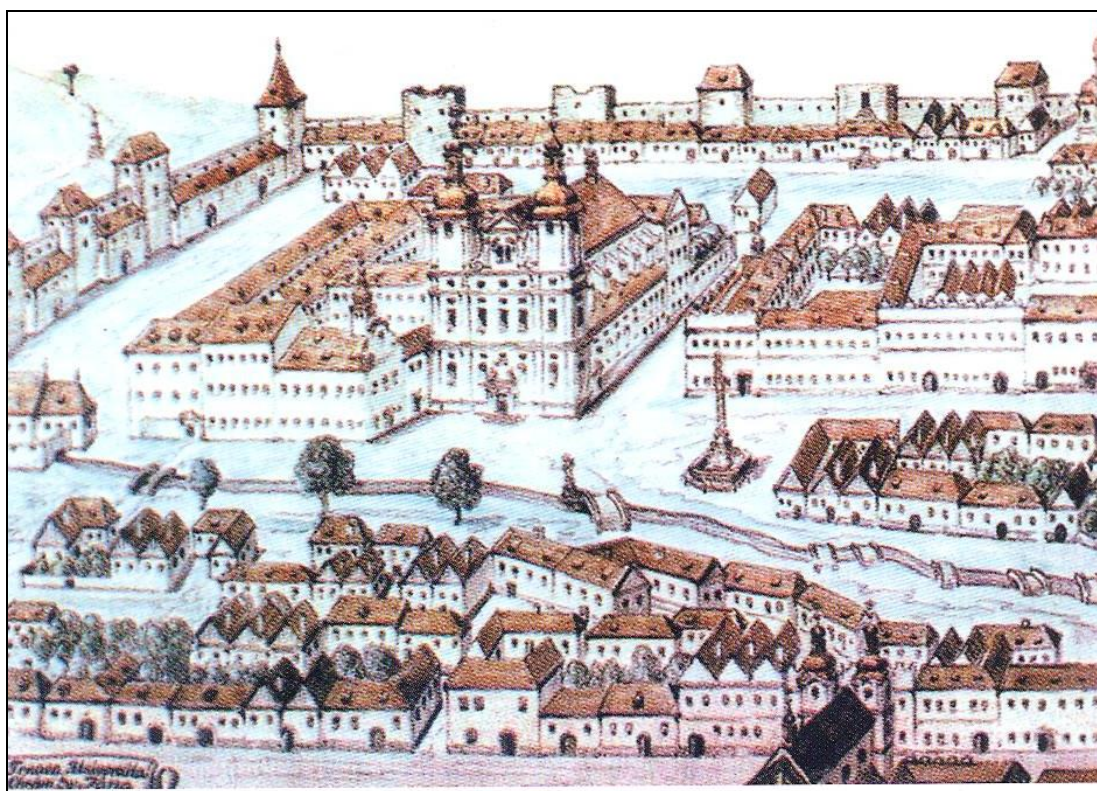
Corpus aqua solubile, liquidum;
 sed in spiritum, et in solidum i^o & potest
 Dulce, & edulcorans, seu Symplicium, quibus
 tamen propter analogiam illi hanc Salis nomen negari non potest; flammans etiam
 quod quidam hanc aquam ab aliis ablogant, sed liquorem clarum non potest
 per se potius inflammanter, nec tamen huc sed ad metallum pertinet
 Sive, sphaerica, tria per hanc, & phlogiston constant. Sed plumbago a nullis
 metallis ad unum hanc hanc Superat. Caput autem nunc con-
 curere debet, ut et solidum Carbo, Regulus arsenici.
 Corpus neutrum; sed metallum in calorem vitae, feras praestant.

Chem. 2.

Obr. 48 Prvá strana rukopisu prednášok J. J. Winterla z chémie (Rukopisné oddelenie Maďarskej akadémie vied, Budapešť)



Obr. 49 Budovy Universitas Tyrnaviensis na dobovej medirytine



Obr. 50 Areál Trnavskej univerzity z veduty Trnavy z roku 1741, z doby pred založením lekárskej fakulty a postavením jej budovy

Winterl bol uznávaný ako vynaliezavý a dobrý experimentátor. Všetky svoje teoretické tvrdenia sa snažil podložiť experimentálnymi dôkazmi. Pri vyhodnocovaní výsledkov svojich experimentov sa však nevyhol niekoľkým omylom a vo svojich teóriách sa niekedy vydal nesprávnou cestou. Mal však aj viacero správnych objavov.

Jednou z oblastí, ktorým sa venoval vo svojej chemickej vedeckej praxi, bola analýza minerálnych vôd, pre ktorú vypracoval novú metódu. Používal pri nej nové pomôcky a činidlá, pričom robil nielen kvalitatívny rozbor, ale aj kvantitatívne vyhodnotenie. (Na žiadosť mesta Pezinok robil v roku 1774 analýzu miestnych liečivých prameňov. Okrem iných látok zistil v skúmanej vode vysoký obsah železa, a preto ju odporúčal piť ako posilňujúci krvotvorný prostriedok, spolu s červeným vínom.) Ďalej napr. zistil, že kyanid za určitých podmienok dáva s roztokmi solí železa tmavočervené roztoky, hoci ešte nevedel vysvetliť príčinu tohto javu (keďže ide v skutočnosti o reakciu železitých katiónov s tiokyanatanovými iónmi a kyselina tiokyanatá ešte nebola známa). Poznal chemickú metódu, pomocou ktorej vedel od seba oddeliť sodné a draselné ióny. Pri vyjadrovaní priebehu chemického deja používal Bergmanove schémy, ale v záujme lepšej zrozumiteľnosti pre študentov nahradil alchymistické značky skratkami zaužívaných názvov reagujúcich látok.

Stále spory s kráľovským dvorom nakoniec vyvrcholili presťahovaním celej univerzity v roku 1777 do Budína a odtiaľ neskôr do Pešti. Tu Winterl opäť vybudoval katedru chémie a botaniky, na ktorej pôsobil až do svojho odchodu do dôchodku, pričom naďalej pokračoval aj vo svojej vedeckej práci.

Laureáti Nobelovej ceny za chémiu

- 1901 Jacobus Henricus van't Hoff
1902 Hermann Emil Fischer
1903 Svante August Arrhenius
1904 sir William Ramsay
1905 Johann Friedrich Wilhelm Adolf von Baeyer
1906 Henri Moissan
1907 Eduard Buchner
1908 sir Ernest Rutherford
1909 Wilhelm Ostwald
1910 Otto Wallach
1911 Maria Salomea Curie-Skłodowska
1912 Victor Grignard
Paul Sabatier
1913 Alfred Werner
1914 Theodore William Richards
1915 Richard Martin Willstätter
1918 Fritz Haber
1920 Walther Hermann Nernst
1921 Frederick Soddy
1922 Francis William Aston
1923 Fritz Pregl
1925 Richard Adolf Zsigmondy
1926 Theodor Svedberg
1927 Heinrich Otto Wieland
1928 Adolf Otto Reinhold Windaus
1929 sir Arthur Harden, Hans Karl August Simon von Euler-Chelpin
1930 Hans Fischer
1931 Carl Bosch, Friedrich Bergius
1932 Irving Langmuir
1934 Harold Clayton Urey
1935 Jean Frédéric Joliot-Curie, Irène Joliot-Curie
1936 Peter Josephus Wilhelmus Debye
1937 sir Walter Norman Haworth
Paul Karrer
1938 Richard Kuhn
1939 Adolf Friedrich Johann Butenandt
Leopold Stephen Ruzicka
1943 György Karl von Hevesy
1944 Otto Hahn
1945 Artturi Ilmari Virtanen
1946 James Batcheller Sumner
John Howard Northrop, Wendell Meredith Stanley
1947 sir Robert Robinson
1948 Arne Wilhelm Kaurin Tiselius

- 1949 William Francis GIAUQUE
1950 Otto Paul Hermann Diels, Kurt Alder
1951 Edwin Mattison McMillan, Glenn Theodore Seaborg
1952 Archer John Porter Martin, Richard Laurence Millington Synge
1953 Hermann Staudinger
1954 Linus Carl Pauling
1955 Vincent du Vigneaud
1956 sir Cyril Norman Hinshelwood, Nikolaj Nikolajevič Semjonov
1957 sir Alexander Robertus Todd
1958 Frederick Sanger
1959 Jaroslav Heyrovský
1960 Willard Frank Libby
1961 Melvin Calvin
1962 Max Ferdinand Perutz, John Cowdery Kendrew
1963 Karl Waldemar Ziegler, Giulio Natta
1964 Dorothy Mary Crowfoot Hodgkin
1965 Robert Burns Woodward
1966 Robert Sanderson Mulliken
1967 Manfred Eigen
 Ronald George Wreyford Norrish, George Hornidge Porter
1968 Lars Onsager
1969 Derek Harold Richard Barton, Odd Hassel
1970 Luis Federico Leloir
1971 Gerhard Herzberg
1972 Christian Boehmer Anfinsen
 Stanford Moore, William Howard Stein
1973 Ernst Otto Fischer, Geoffrey Wilkinson
1974 Paul John Flory
1975 John Warcup Cornforth
 Vladimir Prelog
1976 William Nunn Lipscomb, jr.
1977 Ilya Prigogine
1978 Peter Dennis Mitchell
1979 Herbert Charles Brown
 Georg Wittig
1980 Paul Berg
 Walter Gilbert, Frederick Sanger
1981 Kenichi Fukui, Roald Hoffmann
1982 Aaron Klug
1983 Henry Taube
1984 Robert Bruce Merrifield
1985 Herbert Aaron Hauptman, Jerome Karle
1986 Dudley Robert Herschbach, Yuan Tseh Lee, John Charles Polanyi
1987 Donald James Cram, Jean-Marie Lehn, Charles John Pedersen
1988 Johann Deisenhofer, Robert Huber, Hartmut Michel
1989 Sidney Altman, Thomas Robert Cech
1990 Elias James Corey
1991 Richard Robert Ernst
1992 Rudolph Arthur Marcus

- 1993 Kary Banks Mullis
Michael Smith
- 1994 György Oláh (George Andrew Olah)
- 1995 Paul J. Crutzen, Mario José Molina, Frank Sherwood Rowland
- 1996 Robert Floyd Curl, jr., sir Harold W. Kroto, Richard Errett Smalley
- 1997 Paul Delos Boyer, John Ernest Walker, Jens Christian Skou
- 1998 Walter Kohn, John Anthony Pople
- 1999 Ahmed Hassan Zewail
- 2000 Alan Jay Heeger, Alan Graham MacDiarmid, Hideki Shirakawa
- 2001 William Standish Knowles, Ryoji Noyori
Karl Barry Sharpless
- 2002 John Benett Fenn, Koichi Tanaka
Kurt Wüthrich
- 2003 Peter Agre
Roderick MacKinnon
- 2004 Aaron Ciechanover, Avram Hershko, Irwin Rose
- 2005 Yves Chauvin, Robert Howard Grubbs, Richard Royce Schrock
- 2006 Roger David Kornberg
- 2007 Gerhard Ertl
- 2008 Osamu Shimomura, Martin Chalfie, Roger Y. Tsien
- 2009 Venkatraman Ramakrishnan, Thomas Arthur Steitz, pani Ada E. Yonath
- 2010 Richard F. Heck, Ei-Ichi Negishi, Akira Suzuki

Použitá literatúra

AGRICOLA, G. *De re metallica libri XII*. Český preklad: *Jiřího Agricoly dvanáct knih o hornictví a hutnictví*. Ostrava : Montanex, 2007. ISBN 80-7225-057-4

ASIMOV, I. *A short history of chemistry. An introduction to the ideas and concepts of chemistry*. Ruský preklad. Moskva : Mir, 1983.

BAKOS, F., CHOVAN, M. *Zlato na Slovensku. Sprievodca zlatou históriou, ťažbou a náleziskami na našom území*. Bratislava : Slovenský skauting, 2004. ISBN 80-89136-21-4

BÍNA, J. a kol. *Malá encyklopédia chémie*. Bratislava : Obzor, 1981.

BROŽ, I. *20. stololetí jaké bylo (v příbězích ze života a díla nositelů Nobelovy ceny)*. Praha : X-Egem, 1999.

BYKOV, G. V. *Vseobščaja istorija chimii. Stanovlenije chimii kak nauki*. Moskva : Nauka, 1983.

DVOŘÁK, P. *Stopy dávnej minulosti 1. Slovensko v praveku*. Budmerice : Rak, 2002. ISBN 80-85501-22-8

DVOŘÁK, P. *Stopy dávnej minulosti 2. Slovensko v staroveku*. Budmerice : Rak, 2003. ISBN 80-85501-24-6

Encyklopedická edice LISTY (5) Fyzikové. Praha : Encyklopedický dům, s. s r. o., 1997. ISBN 80-86044-05-X

Encyklopedická edice LISTY (11) Chemikové. Praha : Encyklopedický dům, s. s r. o., 1998. ISBN 80-86044-11-4

FOLTA, J., NOVÝ, L. *Dejiny prírodných vied v dátach*. Bratislava : Smena, 1981.

GAŽO, J. a kol. *Všeobecná a anorganická chémie*. 3. vyd. Bratislava : ALFA/SNTL, 1981.

GUIA, M. *Storia della chimica*. Ruský preklad. Moskva : Mir, 1975.

HAJKO, D. *Tvorcovia veľkých myšlienok*. Bratislava : Smena, 1988.

HEINIG, K. a kol. *Biographien bedeutener Chemiker. Eine Sammlung von Biographien*. Ruský preklad. Moskva : Mir, 1981.

http://nobelprize.org/nobel_prizes/

KARPENKO, V. Natron a chemické názvosloví. *Věda a technika mládeži*, roč. 1994, č. 6, s. 31.

KARPENKO, V. Počátky historie drahých kovů. I. Zlato: kov králů. *Věda a technika mládeži*, roč. 2003, č. 1, s. 48.

KARPENKO, V. Počátky historie drahých kovů. II. Kroisos. *Věda a technika mládeži*, roč. 2003, č. 2, s. 46.

KLIKORKA, J., HÁJEK, B., VOTINSKÝ, J. *Obecná a anorganická chemie*. Praha : SNTL/ALFA, 1985.

KOLEKTÍV *Alchemie. Lexion einer hermetischen Wissenschaft*. Editor: Priesner, C., Figala, K. München : Verlag C. H. Beck, 1998. Český preklad. Praha : Vyšehrad, 2006. ISBN 80-7021-815-0

KUZNECOV, V. I. a kol. *Dialektika vývoje chemie*. Praha : Horizont, 1979.

LAIDLER, K. L. *The world of Physical Chemistry*. Oxford : Oxford University Press, 1993. s. 476. ISBN 0-19-855919-4

MENDELEJEV, D. I. *Sočinenija T. XIV. Osnovy chimii, Tom 2*, Moskva : Izd. AN SSSR, 1949.

PAULINYI, A. Kusové (tzv. slovenské) pece a priama výroba kujného železa na Slovensku v 18. storočí. In: *Z dejín vied a techniky na Slovensku I*. Bratislava : SAV, 1962. s. 57 – 80.

SCHMIEDL, J., WEIGNER, L. *Dejiny hutníctva na Slovensku*. Košice : Banská agentúra, 2006. 399 s. ISBN 80-968621-7-0

SCHULTHEISZ, E. A kémia és botanika tanára: Winterl Jakab József. In: Schultheisz, E., Magyar, L. A. *Orvosképzés a Nagyszombati egyetemen. 1769-1777*. Piliscsaba : Magyar tudománytörténeti intézet, 2005.

STRATHERN, P. *Mendělejevův sen. Putování po stopách prvků*. Praha : BB/art s.r.o., 2005. ISBN 80-7341-543-7

STRUBE, W. *Der historische Weg der Chemie, 1. diel.* Ruský preklad. Moskva : Mir, 1984.

STRUBE, W. *Der historische Weg der Chemie, 2. diel.* Ruský preklad. Moskva : Mir, 1984.

TOMEČEK, O. Jakub Jozef Winterl – prvý profesor chémie Trnavskej univerzity. *Acta Fac. Paed. Univ. Tyrnaviensis, Ser. D, Supplementum 1*, roč. 2002, č. 6, s. 67.

TOMEČEK, O. *Tvorcovia chémie (Biografie významných chemikov)*. Banská Bystrica : Fakulta prírodných vied UMB, 1995.

TOMEČEK, O., HERČKO, I. *Chémia a mineralógia na baníckej a lesníckej akadémii v Banskej Štiavnici*. Banská Bystrica : Slovenská chemická spoločnosť, 2001. ISBN 80-967846-3-3

WEINLICH, R. *Laureáti Nobelovy ceny za chemii*. Olomouc : Alda, 1998.

ZÝKA, J., KARPENKO, V. *Prvky očima minulosti*. Praha : Práce, 1984.

Menný register

A

Abegg, R. W. H. 79
 Agre, P. 118
 Agricola (Bauer, G.) 14, 29, 30, 34, 35,
 73, 124
 Albertus Magnus 26, 27
 Alder, K. 107
 Alexander Macedónsky 24
 Altman, S. 117
 Anaximénes 21
 Anfinsen, C. B. 116
 Arago, D. F. J. 60
 Archimedes 75
 Ardila, R. 4
 Aristoteles 21, 22, 26, 27
 Arrhenius, S. A. 71, 72, 78, 98, 100
 Aston, F. W. 83, 96, 110
 Avicenna 26
 Avogadro, A. 48 – 50, 58

B

Bacon, R. 28
 Baekeland, L. H. 88
 von Baeyer, J. F. W. A. 60, 86, 106
 Bartlett, N. 81
 Barton, D. H. R. 98
 Bauer, G. (vid' Agricola)
 Becker, H. 83
 Becquerel, A. H. 82, 95
 Beilstein, F. 57
 le Bel, J. A. 60
 Berg, P. 116
 Bergius, F. 110
 Bergman, T. O. 74, 128, 133
 Berthelot, M. 54, 55, 69
 Berthollet, C. L. 46
 Berzelius, J. J. 32, 50, 53 – 58, 70,
 73 – 75, 79, 130
 sir Bessemer, H. 18, 45
 Biot, J.-B. 60

Black, J. 40
 Bodländer, G. 79
 Bohr, N. H. D. 84
 Boltzmann, L. 71
 Born, I. A. 129
 Born, M. 84
 Bosch, C. 108, 110
 Bothe, W. W. G. 83
 Boyer, P. D. 118
 Boyle, R. 36 – 38
 Böttger, J. F. 30
 Braconnot, H. 55
 Bragg, W. H. 85, 111
 Bragg, W. L. 85, 111
 de Broglie, L. V. 84
 Brown, H. C. 109
 Buchner, E. 114
 Bunge, M. 4
 Butenandt, A. F. J. 104, 105
 Butlerov, A. M. 59

C

Calvin, M. 115
 Cannizzaro, S. 58
 Carnot, N. L. S. 69
 Cavendish, H. 40, 41
 Cech, T. R. 117
 Chalfie, M. 119
 de Chancourtois, A. B. 64
 Chapman, S. 105
 le Chatelier, H. L. 70
 Chauvin, Y. 101, 102
 Chevreul, M. E. 55
 Ciechanover, A. 118
 Clausius, R. J. E. 69
 Corey, E. J. 105
 Cornforth, J. W. 99, 116
 Cort, H. 45
 Coster, D. 96
 Couper, A. S. 59
 Cram, D. J. 109

Crick, F. H. C. 87
 sir Crookes, W. 77
 Crowfoot Hodgkin, D. M. 111
 Crutzen, P. J. 103, 105
 Curie, P. 82, 83, 95
 Curie-Skłodowska, M. S. 82, 83, 95
 Curl, jr., R. F. 97

D

Daguerre, L. J. M. 70
 Dalton, J. 46, 47, 49 – 51, 75
 sir Davy, H. 32, 52, 79
 Debye, P. J. W. 111
 Deisenhofer, J. 117
 Demokritos 21, 22, 36, 47, 77
 sir Dewar, J. 71
 Diels, O. P. H. 107
 Dioklecián 26
 Dirac, P. A. M. 84
 Döbereiner, J. W. 63
 Du Fay, C. F. S. 47
 Dulong, P. L. 49, 50

E

Eigen, M. 101
 Einstein, A. 78, 80
 Elster, J. P. L. J. 78, 80
 Empedokles 21
 Epikuros 22
 Ernst, R. R. 113
 Ertl, G. 102
 von Euler-Chelpin, H. K. A. S. 114

F

Fajans, K. 96
 Faraday, M. 52, 53, 58, 71, 77, 81, 96
 Fenn, J. B. 113
 Fermi, E. 84
 Fischer, E. O. 108
 Fischer, H. 114
 Fischer, H. E. 87, 103
 sir Fleming, A. 87

Flory, P. J. 103
 Frankland, E. 58
 Franklin, B. 47
 Fresenius, C. R. 74, 75
 Fukui, K. 99

G

Gaessler, H. 77
 Galilei, G. 34
 Gay-Lussac, J. L. 48, 127
 Geber 26
 Geitel, H. F. 78
 Giauque, W. F. 100
 Gibbs, J. W. 70
 Gilbert, Walter 116
 Gilbert, William 47
 Glauber, J. R. 36
 Goldstein, E. 78
 Grignard, V. 107
 Grubbs, R. H. 101, 102
 Guldberg, C. M. 69
 Gutenberg (Gensfleisch, J.) 27, 28

H

Haber, F. 94, 103, 107, 110
 Hahn, O. 96
 Hales, S. 40
 Hallwachs, W. L. F. 78, 80
 sir Harden, A. 114
 Hassel, O. 98
 Hauptman, H. A. 111
 sir Haworth, W. N. 104
 Heck, R. F. 103
 Heeger, A. J. 108
 Heisenberg, W. 84, 96
 Heitler, W. 80
 Hell, M. K. 123
 Hell, J. K. 123, 124
 von Helmholtz, H. L. F. 69
 van Helmont, J. B. 36
 Hermes Trismegistos 23
 Herodotos 24, 31
 Herschbach, D. R. 101
 Hershko, A. 118
 Hertz, H. R. 78, 80

Herzberg, G. 112
 Hess, H. H. 69
 von Hevesy, G. K. 96, 111
 Heyrovský, J. 112
 sir Hinshelwood, C. N. 101
 Hittorf, J. W. 71
 van't Hoff, J. H. 60, 98
 Hoffman, F. 74
 Hoffmann, R. 99
 Huber, R. 117
 von Humboldt, A. 48

J

Jacquin, N. J. 125, 127
 James, A. T. 112
 Joliot-Curie, I. 83, 96
 Joliot-Curie, J. F. 83, 96
 Jordan, E. P. 84
 Joule, J. P. 69

K

Karle, J. 111
 Karrer, P. 104
 Kekulé von Stradonitz, F. A. 55, 58 – 60
 lord Kelvin (Thomson, W.) 69
 Kendrew, J. C. 115
 Klaproth, M. H. 74
 Klug, A. 112, 113
 Knowles, W. S. 106
 Kohn, W. 99
 Kolbe, W. H. 54
 Kolumbus, K. 27
 Kornberg, R. D. 119
 Kováč, L. 53
 Kroisos 9
 sir Kroto, H. W. 97
 Kuhn, R. 104

L

Langmuir, I. 100
 von Laue, M. T. F. 85, 111
 Laurent, A. 57

Lavoisier, A. L. 32, 37, 41 – 44, 51,
 75, 127
 Leblanc, N., 45
 Lecoq de Boisbaudran, P. E. F. 65
 Lee, Y. T. 101
 Lehn, J.-M. 109
 Leloir, L. F. 115
 von Lenard, P. E. A. 78, 80
 Leukippos 21, 22, 77
 Lewin, F. A. 86
 Lewis, G. N. 78, 80
 Libby, W. F. 112
 von Liebig, J. 56, 127
 Linné, C. 56
 Lipscomb, W. N. 103, 109
 Lomonosov, M. V. 44
 Lucretius 22

M

MacDiarmid, A. G. 108
 MacKinnon, R. 118
 Maier, M. 23
 Marcus, R. A. 101
 Marggraf, A. S. 74
 Mariotte, E. 36
 Martin, A. J. P. 112
 Maxwell, J. C. 71
 McMillan, E. M. 96, 97
 Mendelejev, D. I. 64, 65 – 68, 72,
 79, 95
 Merrifield, R. B. 105
 Meyer, J. L. 63, 64, 68
 Meyer, V. 60
 Michel, H. 117
 Mikoviny, S. 124
 Millikan, R. A. 77
 Mitchell, P. D. 116
 Mitscherlich, E. 49, 50
 Mohr, K. F. 76, 76
 Moissan, H. 95, 110
 Molina, M. J. 103, 105, 106
 Moore, S. 116
 Moseley, H. G. J. 96
 Mulliken, R. S. 98
 Mullis, K. B. 117

N

Natta, G. 107, 108
 Nernst, W. H. 70, 100
 Newlands, J. A. R. 64
 Newton, I. 34, 78
 Nobel, A. B. 88, 91 – 93
 Norrish, R. G. W. 101
 Northrop, J. H. 115
 Noyori, R. 106

O

Oláh, G. A. 101
 Onsager, L. 100
 Ostwald, F. W. 70, 72, 100

P

Paracelsus 34, 35
 Pasteur, L. 60
 Pauling, L. C. 9, 87, 93, 95, 98
 Paulze, M.-A. P. 42
 Pedersen, C. J. 109
 Perutz, M. F. 115
 Petit, A. T. 49, 50
 Plücker, J. 77
 Polanyi, J. C. 101
 Pople, J. A. 99
 sir Porter, G. H. 101
 Pregl, F. 110
 Prelog, V. 99
 Priestley, J. 40, 41
 Prigogine, I. 100
 Proust, J. L. 46, 75
 Pythagoras 21

R

Ramakrishnan, V. 120
 sir Ramsay, W. 95
 Raoult, F. M. 71
 Reichstein, T. 104
 Richards, T. W. 95
 Richter, J. B. 46, 75
 sir Robinson, R. 105

Rose, H. 74
 Rose, I. 118
 Rowland, F. S. 103, 105, 106
 Röntgen, W. C. 111
 Ruprecht, L. A. 127, 128
 Russel, A. S. 96
 Rutherford, D. 40, 41
 sir Rutherford, E. 82 – 84, 95, 96
 Ruzicka, L. S. 104, 105

S

Sabatier, P. 107
 Sanger, F. 95, 115, 116
 Scheele, C. W. 40
 Schrock, R. R. 101, 102
 Schrödinger, E. 84
 Schwarz, K.-H. 75
 Seaborg, G. T. 96, 97
 Semjonov, N. N. 101
 Sharpless, K. B. 106
 Shimomura, O. 119
 Shirakawa, H. 108
 Siedentopf, H. F. 103
 Skou, J. C. 118
 Smith, M. 117
 Smalley, R. E. 97
 Soddy, F. 83, 95, 96
 Solvay, E. 45
 Sørensen, S. P. L. 93
 Stahl, G. E. 39, 54
 Stanley, W. M. 115
 Staudinger, H. 107
 Stein, W. H. 116
 Steitz, T. A. 120
 Stoletov, A. G. 78, 80
 Stoney, G. J. 77
 Sumner, J. B. 114
 Suzuki, A. 102
 Svedberg, T. 102, 110
 Synge, R. L. M. 112

T

Táles 21, 37
 Tanaka, K. 113
 Tapputi 16

Taube, H. 99
 Thiele, J. 61
 Thomas, S. G. 18
 Thomson, J. J. 77, 78, 80, 83
 Thomson, W. (vid' lord Kelvin)
 Tiselius, A. W. K. 111
 sir Todd, A. R. 115
 Torricelli, E. 36
 Tsien, R. Y. 119
 Tutanchamon 18, 24

U

Urey, H. C. 96

V

du Vigneaud, V. 115
 Virtanen, A. I. 114
 Volta, A. 47, 48, 52

W

Waage, P. 69
 Wallach, O. 106, 107
 Walker, J. E. 118
 Watson, J. D. 87
 Watt, J. 39
 Werner, A. 61, 62, 103, 108
 Wieland, H. O. 104
 Wilkins, M. H. F. 87
 Wilkinson, G. 108, 109
 Williamson, A. W. 69
 Willstätter, R. M. 86, 104
 Windaus, A. O. R. 104
 Winkler, C. A. 65
 Winterl, J. J. 129 – 131, 133
 Wislicenus, J. A. 60
 Wittig, G. 109
 Woodward, R. B. 86, 99, 105
 Wöhler, F. 54, 73, 74, 90
 Wüthrich, K. 113

Y

Yonath, A. E. 120

Z

Zewail, A. H. 113
 Ziegler, K. W. 89, 107, 108
 Zosimos 31
 Zsigmondy, R. A. 102, 110

Obsah

Úvod.....	3
1 Proces poznávania sveta	5
2 Niektoré základné charakteristiky vedy	7
3 Definícia chémie.....	9
4 Pravek a starovek	10
4.1 Oheň	11
4.2 Keramika	11
4.3 Kovy a drevné uhlie	12
4.4 Sklo.....	13
4.5 Stavebné spojivá.....	15
4.6 Biochemické procesy	15
4.7 Doba bronzová	18
4.8 Doba železná	18
5 Antika	21
6 Obdobie alchýmie	23
6.1 Egyptská alchýmia	24
6.2 Arabská alchýmia	26
6.3 Európska alchýmia	26
6.4 Vývoj názvov látok v období alchýmie.....	31
7 Obdobie zjednotenia	34
7.1 Iatrochémia.....	34
7.2 Flogistónová teória.....	39
8 Koniec flogistónovej teórie a vznik vedeckej chémie	41
9 Základy atómovo-molekulových predstáv	45
9.1 Použitie elektriny.....	47
9.2 Stanovenie atómových váh.....	49
9.3 Atómové váhy a symboly prvkov	50
9.4 Elektrolýza.....	52
10 Vznik organickej chémie	54
10.1 Radikálová teória.....	56
10.2 Unitárna teória.....	56
10.3 Teória typov	56
11 Vyriešenie problému vzťahu pojmov atóm – molekula.....	58
11.1 Vzťahy medzi pojmami ekvivalent, atóm, molekula	58
11.2 Zavedenie pojmu valencia.....	58
11.3 Štruktúrne vzorce	59
11.4 Optické izoméry, trojrozmerné molekuly	60
11.5 Parciálna valencia.....	61
11.6 Hlavná a vedľajšia valencia – koordinácia.....	61
12 Periodický zákon	63
13 Vznik a rozvoj fyzikálnej chémie	69

13.1	Chemická termodynamika.....	70
13.2	Fotochémia	70
13.3	Zákony plynov.....	71
13.4	Iónová disociácia.....	71
14	Vznik analytickej chémie.....	73
14.1	Kvalitatívna analytická chémia	73
14.2	Kvantitatívna analytická chémia	75
15	Začiatky modernej chémie	77
15.1	Objav elektrónu a fotoelektrický jav	77
15.2	Valencia a elektrovalencia.....	79
15.3	Okolnosti vzniku veľkých objavov	80
16	Štruktúra atómu	82
17	Rozvoj priemyselnej chémie	86
17.1	Organická chémia a liečivá	86
17.2	Bielkoviny	87
17.3	Výbušniny	88
17.4	Syntetické polyméry.....	88
17.5	Cement.....	89
17.6	Technické kovy	89
17.7	Iné pomocné materiály	90
18	Chémia v 20. storočí	91
18.1	Udeľovanie Nobelových cien.....	91
18.2	Rozčlenenie Nobelových cien za chémiu.....	93
18.3	Nobelove ceny za chémiu, udelené za objavy nových prvkov.....	95
18.4	Nobelove ceny za chémiu, udelené za teoretické práce z oblasti fyzikálnej chémie	97
18.4.1	Práce zaoberajúce sa štruktúrou molekúl, problematikou chemickej väzby a jej dôsledkami	98
18.4.2	Práce zaoberajúce sa termodynamikou chemických procesov.....	100
18.4.3	Práce zaoberajúce sa kinetikou a mechanizmami chemických reakcií	100
18.4.4	Teoretické fyzikálnochemické práce z oblasti koloidnej a disperznej chémie	102
18.5	Nobelove ceny za chémiu, udelené za práce zaoberajúce sa štúdiom a syntézou nových zlúčenín.....	103
18.5.1	Práce zaoberajúce sa štúdiom a syntézou látok dôležitých pre biológiu, resp. medicínu	103
18.5.2	Práce venované štúdiu a syntézam nových zlúčenín s technickým využitím výsledkov	106
18.5.3	Práce vedúce k objavom a objasneniu štruktúry nových typov zlúčenín.....	108
18.6	Nobelove ceny za chémiu, udelené za práce venujúce sa vývoju experimentálnych a analytických metód.....	110
18.7	Nobelove ceny za chémiu, udelené za práce prinášajúce nové biochemické poznatky	114
19	Počiatky vyučovania chémie na Slovensku	121
19.1	Banická akadémia v Banskej Štiavnici	121
19.2	Chémia na Trnavskej univerzite.....	129
	Laureáti Nobelovej ceny za chémiu	134
	Použitá literatúra.....	137
	Menný register.....	139