

w dość znacznych granicach od 0,30%—0,80%. Gleb o zawartości większej od 0,10% N mamy tu jednak 12 z 43 analizowanych.

Procentowa zawartość fosforu jest b. niską. Normalnie leży w granicach 0,001%; często zdarzają się tylko ślady fosforu. Naturalną więc jest rzeczą, że rolnicy nasi w pierwszej linii uciekają się do używania nawozów fosforowych. Główne rośliny uprawne cierpią najczęściej na głód fosforowy. Maksymum fosforu znalezione przez nas leży koło 0,26%.

Procentowa zawartość potasu i wapna to są dane, największe maksyma osiągające. Minima leżą przy 0,01%, maksyma sięgają 2,11%, 3,12% i 3,34% przy madach nadwiślańskich. Setne % są rzadkością, 0,30%—0,68% zdarzają się przeważnie. Normy wapnia w zwykłych glebach małowapienych wahają się w granicach 0,10%—2,0, w glebach marglowych mogą być bardzo wysokie. Każde nawożenie rozpoczyna się też normalnie od wapnowania.

Jacobus Henricus Van't Hoff i jego prace.

Wspomnienie pośmiertne.

Skreślił Jan Zawadzki.

(Dalszy ciąg).

Genialnie proste i jasne pomysły jego, przedstawiające się jako logiczne rozwinięcie panującej teorii struktury chemicznej, tłumaczyły w sposób nieprzymuszony cały szereg znanych naówczas faktów, a nadto pozwalały przewidywać jeszcze większą ich rozmaitość, przez co stawały się drogowskazami wytycznymi dla badań doświadczalnych.

Należało przeto oczekiwać, iż zostaną one przyjęte z entuzjazmem przez cały świat naukowy.

W rzeczy samej, początkowo zainteresowano się nimi nieco żywiej. Redakcja najpoważniejszego holenderskiego organu nauk ścisłych „Archives Néerlandaises” zażądała od autora opracowania jego rozprawki po francusku, które to opracowanie, znacznie rozszerzone i uzupełnione, okazało się w roku następnym (1875) p. t. „La chimie dans l'espace”. Niebawem ogłosił o pomysłach jej autora swoje uwagi krytyczne znany fizyk holenderski Buys Ballot, a słynny Berthelot referował o pomysłach stereochemicznych Le Bela i Van't Hoffa w paryskim towarzystwie chemicznym. Zás Adolf Baeyer wyraził się w gronie swych uczeni i współpracowników z wielkim uznaniem o teorii Van't Hoffa, rokując jej świetną przyszłość.

Tem niemniej ogół chemików ówczesnych przyjął pracę Van't Hoffa zupełnie obojętnie, zapatrując się na nią jako na niedojrzały wytwór fantazy młodego zapaleńca.

Dopiero Wislicenus ponownie przypomniał ją światu naukowemu, wydawszy w r. 1877 jej tłumaczenie niemieckie, poprzedzone wstępem, w którym podnosił wielką doniosłość teoretyczną i praktyczną pomysłów autora.

Pomimo tego byłaby ona niewątpliwie znów utonęła w powodzi bieżącej literatury chemicznej, gdyby nie grubijańska wprost napaść ze strony Kolbego, filaru ówczesnego obozu konserwatywnego chemii organicznej. Podrażniony przedmową Wislicenusa, poddał on pracę Van't Hoffa zjadliwej krytyce, w której temi słowy wyraził się o jej autorze i wydawcy: „niejaki doktor Van't Hoff, zajęty w szkole weterynaryjnej w Utrechcie, nie gustuje widocznie w ścisłych badaniach chemicznych. Uważa on za dogodniejsze dosiąść pegaza, oczywiście wypożyczonego z owej szkoły weterynaryjnej, by ogłosić światu w swej „la chimie dans l'espace”, jak mu się przedstawił układ atomów we wszechświecie, widziany z parnasu chemicznego, osiągniętego w śmiałym polocie... hallucynacye te nie znalazły oddźwięku w prozaicznym świecie chemicznym... niezrozumiałem jest przeto, jak mógł je poprzeć Wislicenus przedmową, w której na seryo podnosi zasługi naukowe autora.... Wislicenus dowiódł tem, iż opuścił szeregi ścisłych badaczy przyrody i przeszedł do obrazu smutnej pamięci filozofów przyrody....”.

Kolbe znanym był z tego, iż ostrze jego krytyki trafiało, jak mówi przysłowie, niby kula w płot. Swego czasu odsądził on od wszelkiej wartości naukowej prace i pomysły takiego Kekulego, Adolfa Bayera, Emila Fischera oraz wielu innych wybitnych chemików. To też złośliwa jego napaść na Van't Hoffa, zamiast pogrzebać go w oczach świata naukowego, stała się dlań najlepszą reklamą.

Z tą chwilą poczęto się żywiej interesować jego pomysłami stereochemicznymi, poczęto je tu i owdzie poddawać sprawdzaniu doświadczalnemu. Jednym zaś z pierwszych, który poddał je owej próbie ogniowej był Landolt, niezrównany znawca zjawisk optycznej czynności związków organicznych. W klasycznym swem dziele „Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen, Braunschweig 1879” przytoczył on obfity materiał faktyczny, stwierdzający słuszność reguły Van't Hoffa, iż wszystkie optycznie czynne substancye zawierają w cząsteczkach swych asymetryczne atomy węgla.

Niebawem też poglądy stereochemiczne Van't Hoffa ogarnęły wszystkie działy chemii organicznej, stając się jednym z cenniejszych jej narzędzi myślowych. Obecnie sam rejestr zdobyczy stereochemii, zesta-

wiony przed kilku laty przez prof. C. A. Bischoffa, obejmuje trzy wielkie tomy, objętości przeszło 3000 stron druku ¹⁾).

Van't Hoff nie pozostał obcym temu rozwojowi swych myśli i poglądów, i chociaż bezpośrednio nie brał czynnego udziału w pracach doświadczalnych nad ugruntowaniem i rozwojem stereochemii, to jednak do końca życia bacznie śledził za postępem tych prac. Wymownym tego dowodem były ukazujące się w dłuższych odstępach czasu ponowne opracowania jego „Chimie dans l'espace”. Pierwsze z nich ukazało się w r. 1887 po francusku pod tytułem „Dix années dans l'histoire d'une theorie”. Następnie w r. 1894 wydał on drugie, znacznie rozszerzone wydanie dziełka „Die Lagerung der Atome im Raume”, a w r. 1908 trzecie wydanie tegoż, uwzględniające najnowsze postępy badań stereochemicznych.

Po ogłoszeniu drukiem we wrześniu 1874 pierwszego zarysu swej „chemii w przestrzeni”, doktoryzował się Van't Hoff jeszcze w grudniu tegoż roku w Utrechcie. Doktoryzował się z matematyki i fizyki, aczkolwiek jako tezę doktorską przedstawił „przyczynek do znajomości kwasu cyanooctawego i malonowego”, rezultat swych badań doświadczalnych, dokonanych w Bonn i w Paryżu.

Zyskawszy ową oficjalną „kartę wstępu” do społeczności naukowej, począł on czynić starania celem otrzymania stanowiska, które zapewniałoby mu jakieś oparcie materyalne, a zarazem umożliwiało dalszą pracę naukową. Osiągnięcie tego celu okazało się nie tak łatwym, jak sądził młody doktorant. Uznawano wprawdzie jego zasługi naukowe, czego wymownym dowodem było publiczne pochlebne odezwanie się o nim znanego fizyologa prof. Daudersa, — jednakże obawiano się powierzyć mu wykłady fizyki i matematyki w wyższych szkołach realnych.

Nie chcąc tracić czasu na bezczynne wyczekiwanie, osiadł Van't Hoff w Utrechcie i tymczasowo począł udzielać lekcji prywatnych, pracując jednocześnie w uniwersyteckim laboratorium chemicznym. Z tego okresu jego działalności datuje cały szereg drobnych komunikatów z dziedziny chemii organicznej, ogłoszonych przeważnie w *Maandblad voor Naturwetenschappen*. Również wówczas rozpoczął on pracę nad swem pierwszym dziełem, traktującym o poglądach chemii organicznej, które ukazało się jednak w druku dopiero w r. 1881.

Wreszcie w r. 1876 Van't Hoff docenturę chemii w Utrechtskiej szkole weterynaryjnej. Nie długo wszakże pozostawał na tem stanowisku. Już bowiem w r. 1878 powołano go na lektora chemii, mineralogii

¹⁾ Patrz: Bischoff und Walden, *Handbuch der Stereochemie*. Frankfurt 1894, 8-ka, str. 1060; oraz C. A. Bischoff, *Materialien der Stereochemie, in Form von Jahresberichten bearbeitet*, Brunświk 1904, 8-ka, str. 136, 1977.

i geologii do nowoutworzonego uniwersytetu w Amsterdamie, a w roku następnym zamianowano zwyczajnym profesorem tychże samych przedmiotów. W kilka miesięcy po objęciu profesury połączył się on związkami małżeńskimi z panną Jenny Meet z Rotterdamu, towarzyszką swych lat dziecinnych.

Lata pobytu Van't Hoffa w Amsterdamie stanowią najważniejszy okres jego twórczej pracy naukowej. Z konieczności więc należy poznać teren i warunki owej pracy.

Miasto Amsterdam posiadało od r. 1632 rodzaj kolegium uniwersyteckiego, zwane „Athenaeum Illustre”, które w r. 1877 przekształcono na uniwersytet. Katedrę chemii w dawnym Athenaeum, a następnie w uniwersytecie zajmował prof. I. W. Gunning, umysł wszechstronny, nadzwyczaj czynny i ruchliwy. Pracował on przeważnie w kierunku zastosowań chemii do różnych potrzeb życia codziennego, do przemysłu, handlu i rolnictwa. W tym też kierunku oddał on swej ojczyźnie wielkie usługi, zwłaszcza przez powołanie do życia szeregu pożytecznych instytucji, których był duszą, a po części i kierownikiem bezpośrednim. Nie bacząc na to, iż sprawy natury technicznej oraz społecznej pochłaniały go prawie całkowicie, starał się on o ile możliwości śledzić za postępującą chemią teoretyczną, znajdował czas na przygodne własne badania naukowe, a wreszcie — odnalazł i wywiódł na światło dzienne młodego Van't Hoffa, dojrzawszy w nim znamiona geniuszu.

Gunning to spowodował powołanie Van't Hoffa do Amsterdamu na stanowisko lektora, a następnie również jego nominację na profesora zwyczajnego.

Zechowując dla siebie wykłady chemii szczegółowej, dostosowanej do specjalnych potrzeb słuchaczy medycyny oraz farmacji, oddał on Van't Hoffowi wykład całej chemii ogólnej, t. j. zarówno wykład zasadniczych pojęć chemicznych dla medyków, jak również bardziej specjalny wykład chemii fizycznej, przeznaczony dla słuchaczy wydziału nauk ścisłych.

O charakterze i zakresie tych pierwszych wykładów wyraził się sam Van't Hoff¹⁾ w sposób następujący: „zakreśliłem w nich sobie cel podwójny, z jednej strony oparcie części systematycznej wyłącznie na podstawach doświadczalnych, z drugiej zaś strony okazanie, jak z owego materiału doświadczalnego dają się wyprowadzić ogólne zasady chemiczne. Ztąd każdy rozdział rozpadał się na dwie części, w pierwszej traktowałem o kilku pierwiastkach, w drugiej omawiałem wyniki ogólne.

Rozpoczynałem od materji z jakościowego punktu widzenia; mate-

¹⁾ W przedmowie do podręcznika Van Deventera „Physikallsche Chemie für Anfänger“. Amsterdam 1897.

ryału w tym względzie dostarczała mi woda, tlen, wodór, powietrze i azot; następnie przychodziła kolej na pojęcia związku, mieszaniny, pierwiastku oraz tablica pierwiastków. Chlorowce dostarczały materiału do następnego rozdziału, w którym rozpatrywałem prawa stosunków wagowych i t. d... aż do teorii”.

O jego wykładach z chemii fizycznej, co prawda z lat późniejszych, dają nam dokładne pojęcie dwa niezrównane dzieła: „Vorgesungen über theoretische und physikalische Chemie. 3 Teile. Braunschweig 1898—1900”, oraz „Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. Leipzig 1897”.

Wykłady te, początkowo podobno zbyt rozwlekłe, stały się z czasem bardzo zwięzłymi i przejrzystymi, wprowadzając w podziw słuchaczy zarówno prostotą swych wywodów matematycznych, jak również doskonałymi ilustracyami doświadczałnemi.

Poza wykładami przypadło Van't Hoffowi w udziale kierownictwo ćwiczeń z chemii analitycznej dla początkujących oraz prowadzenie badań samodzielnych z kandydatami zaawansowanymi. Zajęcia te odbywały się w laboratorium dawnego „Athenaeum”, znacznie rozszerzonym dzięki staraniom Gunninga. Pomimo tego, laboratorium to okazało się niebawem za szczupłe, zarówno dla początkujących jak i dla zaawansowanych. Pracownia samego profesora była prawdziwą „gieldą chemiczną”, do której wciąż wchodziło i wychodziło. Składała się ona z dwóch pokoiów, służących jednocześnie za muzeum mineralogiczne, skład przyrządów i aparatów pomiarowych, pracownię doktorandów, oraz pracownię i gabinet samego profesora. Tem niemniej z tej to „gieldy chemicznej” wyszły najdonioślejsze prace Van't Hoffa.

Obejmując w r. 1877 zwyczajną profesurę, wygłosił on pamiętne przemówienie „o roli fantazyi w nauce”. Była to do pewnego stopnia oratio pro domo sua, w której nawiązując do wspomnianej już krytyki Kolbego, starał się Van't Hoff wykazać na zasadzie danych, zaczerpniętych z życia i działalności całego szeregu badaczy genialnych, że w badaniach zjawisk przyrody fantazja odgrywa równie doniosłą rolę jak i ścisła obserwacja”.

Najwymowniejszego dowodu słuszności tej tezy dostarczył Van't Hoff późniejszymi własnymi swemi pracami.

Stanowisko profesora na uniwersytecie Amsterdamskim otwierało przed nim szerokie pole do pracy naukowej, dostarczając mu zarazem niezbędnych środków materyalnych, zarówno jak i odpowiednich współpracowników. Należało tylko zakresić sobie ścisły program owej opacy. Ten to program miał Van't Hoff gotowy, przychodząc do Amsterdamu. Zawarł go w swem dziele „Ansichten über die organische Chemie”, pracowitej monografii metanu i jego pochodnych, będącej w gruncie rzeczy próbą ra-

cyonalnej metodyki związków organicznych, a zarazem programem pracy doświadczalnej, zakrojonej na niezwykle szeroką skalę.

Kreśląc w roku 1894 genezę swej teorii roztworów¹⁾, wyraził się Van't Hoff o swym programie następującymi słowy:

„Cała moja „Chemia w przestrzeni” była w gruncie rzeczy niczem innym, jak rozwinięciem związku zachodzącego pomiędzy jedną z fizycznych własności ciał, pomiędzy czynnością optyczną, a ich budową chemiczną.

„Młodym będąc, zapragnąłem poznać również stosunki własności chemicznych do struktury. Wzory bowiem strukturalne połączeń chemicznych winny wyrażać całokształt ich zachowania chemicznego.

„W ten sposób powstały moje „poglądy na chemię organiczną”, których panowie prawdopodobnie nie znacie. Nie warto też one tego. Dla mnie wszakże osobiście posiadały one tę wartość, iż wskazywały mi na istniejące luki.

„I tak, wiadomo, że obecność tlenu w związkach organicznych wpływa przyspieszająco na wszelkie ich przemiany: np. CH_4 utlenia się znacznie trudniej aniżeli CH_3OH i t. d.

„By wykryć wszakże ściśle związki w tym kierunku, należało poznać uprzednio odnośne szybkości reakcyi. W ten to sposób doszedłem do badań szybkości przebiegu reakcyi chemicznych, których wynikiem były moje:

Etudes de dynamique chimique.

„Naprzód szybkość reakcyi jako cel główny. Następnie równowaga chemiczna, jako rezultat wyrównania dwu przeciwnych sobie reakcyi, przedstawiająca ze względu na swój związek z termodynamiką fundament całości.

„Widzicie panowie, iż zamiast dopiąć celu zamierzonego, oddalałem się odeń coraz bardziej; zdarza się to jednak dość często.

I dalej nawet pójść musiałem, bowiem kwestye równowagi chemicznej graniczą bezpośrednio z zagadnieniami powinowactwa. Tak doszedłem do rozważania najprostszych przejawów powinowactwa chemicznego, występujących w przypadkach... pobierania wody przez sole mineralne, wiążące ową wodę w postaci krystalicznej...”.

W swych „poglądach na chemię organiczną” próbował Van't Hoff dać zarys ściślej systematyki związków organicznych, zwłaszcza pochodnych metanu,—systematyki opartej przedewszystkiem na wzorach strukturalnych. W tym celu podzielił on owe pochodne na cztery wielkie grupy: na pochodne metylowe $\text{CH}_3\text{R}'$, metylenowe $\text{CH}_2\text{R}''$, formylowe CHR''' oraz karbonowe CR'''' , a następnie dla każdej z tych grup rozpatrzył kolejno produkty za-

¹⁾ Van't Hoff, Berichte d. deutsch. chem. Gesell. 1894, 27, 1.

stąpienia wodoru metanowego pierwiastkami jednowartościowymi ($R=Cl, Br, I$), dwuwartościowymi ($R=O, S, Se, Fe, Zn, Hg, Mg$), trójwartościowymi ($R=N, P, As, Sb$) oraz czterowartościowymi ($R=Pb, Sn, Si$)—i zestawili ich własności fizyczne oraz zachowanie się chemiczne. Całością tego zachowania chemicznego miały streszczać i wyrażać wzory strukturalne. Miarę wszakże zdolności ciał do reagowania stanowi szybkość odnośnych reakcji. Chcąc zaś dane szybkości wyrazić liczbowo, należy przede wszystkim poznać ogólne prawa przebiegu reakcji. W tym celu wprowadza Van't Hoff odpowiednie wzory cynetyczne. Lecz niedosć tego. Szybkość przebiegu jakiegokolwiek reakcji chemicznej jest zależna od całego mnóstwa czynników zewnętrznych, jak np. temperatury, stanu skupienia, środowiska i t. p. Chcąc przeto wyświetlić mechanizm—istotę działań chemicznych, należy dokładnie zanalizować wpływ pomienionych czynników na szybkość reakcji i t. d.

Drogą tych rozumowań przeszedł Van't Hoff od zagadnienia czystej systematyki do zagadnień dynamiki chemicznej, które począł też eksperymentalnie opracowywać.

Pierwszą zapowiedzią jego studyów w tym kierunku była niewielka rozprawka, ogłoszona jeszcze z Utrechtu, a traktująca „o płaszczyźnie granicznej, jako przyczynku do poznania sprawy tworzenia się estrów”¹⁾. Podał on w niej równania cynetyczne dla procesów esteryfikacji, zbadanych doświadczalnie przez M. Berthelota i Peau de St. Gillesa. Wprawdzie Harcourt i Esson oraz Guldberg i Waage wyprzedzili go w tym względzie, lecz dowody jego były ogólniejsze i prostsze.

Z chwilą przybycia do Amsterdamu rozpoczął Van't Hoff systematyczne badania zagadnień cynetycznych z pomocą swych uczniów oraz asystentów, zwłaszcza Schwaba i Reichera. Wyniki tych badań, ogłoszone pierwotnie po holendersku, pod postacią dysertacji doktorskich, pozostały zupełnie nieznanymi. Dopiero pojawienie się w r. 1884 klasycznych jego „Etudes de dynamique chimique”, w których ujął wyniki owych badań w jedną systematyczną całość, a zarazem podał ich syntezę ogólną,—postawiło go na czele współczesnych fizyko-chemików.

W tych „Etudes de dynamique chimique” podjął Van't Hoff szerokie zagadnienia i śmiałą ręką rozwinął je w sposób niezwykle oryginalny i szczęśliwy. Przede wszystkim zwrócił się on do sprawy poznania przebiegu przemian chemicznych. Zrywając z utartymi na ówczesną pojęciami masy czynnej oraz liczby substancji reagujących, wprowadził on do swych rozumowań i rachunków nowe pojęcie liczby cząsteczek, biorących udział w danej przemianie. Rozumował przytem w sposób następujący:²⁾

¹⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesell. 1877, 10, 669. ²⁾ Patrz przedmowę do „Etudes de dynamique chimique”, str. 7.

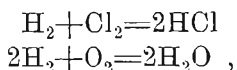
„Jeśli w danej przemianie chemicznej bierze udział czynny tylko jeden jedyny rodzaj cząsteczek, jak to ma miejsce w przypadku rozkładu chlorku amonowego:



wówczas zachodzi stosunek bezpośredniej proporcjonalności pomiędzy ilością substancji ulegającej przemianie w jednostce czasu, a jej każdorazowym stężeniem (analitycznie stosunek ten wyraża on wzorem — $\frac{dC}{dt} = k \cdot C$,

w którym $\frac{dC}{dt}$ oznacza zmianę stężenia w jednostce czasu, C — stężenie substancji nierozłożonej, zaś k — współczynnik proporcjonalności). Działania chemiczne tego rodzaju nazywam przemianami jednocząsteczkowymi.

„W przypadkach natomiast tego rodzaju, jak powstawania chlorowodoru lub wody z ich składników:



które wymagają współdziałania naraz kilku rodzajów cząsteczek, gdy przeto dana przemiana jest warunkowana wzajemnymi zderzeniami owych cząsteczek, — winien zachodzić stosunek proporcjonalności pomiędzy ilością substancji ulegającej przemianie w jednostce czasu, a liczbą zderzeń odnośnych cząsteczek (szybkość takich reakcji wyraża Van't Hoff wzorami: $\frac{dC}{dt} = k \cdot C_1 \cdot C_2$; $\frac{dC}{dt} = k \cdot C_1^2 \cdot C_2$ i t. d.). Przemiany tej kategorii nazywam dwu- lub trój-cząsteczkami, a to stosownie do liczby cząsteczek, przyjmujących w nich udział.

„Powyższe wywody wydały mi się godnymi sprawdzenia doświadczalnego. Do tego celu należało jednak dobrać reakcje, okazujące tylko jeden jedyny mechanizm przemiany. Należało przezornie ominąć przypadki zakłócone występowaniem reakcji ubocznych oraz następczych, czego zresztą ściśle przestrzegano, upewniając się za każdym razem, iż badane przemiany były proste i zupełne.

„W rzeczy samej okazało się, że przebieg przemian chemicznych charakteryzuje wyłącznie tylko liczba cząsteczek, bezpośrednio biorących w nich udział.

„Zasadę tę przyjąłem przeto za naturalną podstawę podziału reakcji na jedno-, dwu, trój- i wielo-cząsteczkowe.

„Sprawdzenie doświadczalne tej zasady doprowadziło mnie do wykrycia wpływów ubocznych, częstokroć maskujących istotny charakter danych przemian chemicznych. Byłem przeto zmuszony zbadać bliżej wpływy owych czynników zakłócających (środowiska, katalizatorów, ciśnienia i t. p.), by móc się od nich wyzwolić. (d. c. n.)