

## Jacobus Henricus Van't Hoff i jego prace.

Wspomnienie pośmiertne.

Skreślił Jan Zawidzki.

(Dalszy ciąg).

### Teorya roztworów rozcieńczonych.

„Ta uderzająca zgodność wielkości ciśnienia osmotycznego z ciśnieniem gazowem dla tegoż stężenia cząsteczkowego i teje temperatury, aczkolwiek na pozór przypadkowa, sprowadziła się następnie w tylu innych wypadkach, okazała się przyczynowo związaną z tylu nowoodkrytymi prawidłowościami,—że ostatecznie nie mogło być mowy o jej przypadkowości.

„Naprzód de Vries dokonał z pomocą tego uogólnionego prawa Avogadry szeregu pomysłnych oznaczeń ciężarów cząsteczkowych w roztworach. Chodziło przedewszystkiem o rafinozę, której Loiseau i Scheibler przypisywali wzór  $C_{18}(H_2O)_{16}$ , zaś Berthelot wzór  $C_{24}(H_2O)_{21}$ . Celem rozstrzygnięcia tej kwestyi spornej porównano ją z cukrem zwykłym, przygotowując dla obu kilka roztworów izotonicznych, czyli o jednakowem stężeniu osmotycznym. Wykonano zaś to w sposób niezmiernie oryginalny, posilkując się komórkami roślinnemi wypełnionemi elastyczną protoplazmą. Błona okrywająca tę protoplazmę jest napółprzenikliwa, jeśli więc pogrążyć komórkę do roztworu o większem ciśnieniu osmotycznym, to protoplazma kureczy się i odstaje od ścianek komórki,—występuje znane zjawisko plazmolizy. Jeśli natomiast roztwór wykazuje mniejsze ciśnienie osmotyczne aniżeli zawartość protoplazmy, to takowa pęcznieje, wypełniając całkowicie wnętrze komórki. Wyszukuje się przeto stan przejściowy pomiędzy jednym i drugim zjawiskiem, zarówno dla roztworów cukru zwykłego jak i rafinazy, stwierdzając tem samem ich izotonię. Wówczas pozostaje już tylko oznaczyć stosunek wagowy ilości obu cukrów w teje objętości i zużytkować dane te, jak w przypadku substancyi gazowych, do obliczenia ciężaru cząsteczkowego; tą drogą otrzymano dla rafinazy wzór  $C_{18}(H_2O)_{16}$ .

„Zasadniczą jest okoliczność, iż wniosek powyższy znalazł następnie swe uzasadnienie w fakcie rozczepienia rafinazy na trzy proste cukru wzoru  $C_6(H_2O)_6$ , mianowicie na glukozę, galaktozę oraz lewulozę.

„A teraz przejdźmy do prawidłowości ogólnych.

„Naprzód do zjawisk zmniejszenia prężności pary. Wyobraźmy sobie, jak to czyni Arrhenius, stan równowagi osmotycznej, wytworzony dla jednoprocetowego roztworu cukru w naczyniu szczelnie zamkniętem (ewakuowanem), przedstawionem na załączonym rysunku.

Wzniesienie się roztworu w rurce manometrycznej do wysokości  $H$  odpowiada ciśnieniu osmotycznemu  $P$ , zaś zmniejszenie się prężności pary roztworu  $\Delta p$  będzie odpowiadało ciśnieniu słupa pary wysokości  $H$ . Ztąd otrzymamy dla jakiegokolwiek rozpuszczalnika stosunek:

zmniejszenie prężności: ciśnienie osmotyczne  $= 0,08956 \cdot \frac{M}{2} \cdot \frac{\text{prężność}}{760} : 1000 \text{ s}$ ,

$$\text{czyli: } \frac{\Delta p}{P} = 0,08956 \cdot \frac{M}{2} \cdot \frac{p}{760} : 1000 \text{ s} ,$$

w którym to wzorze  $s$ —oznacza ciężar właściwy rozpuszczalnika, zaś  $M$ —jego ciężar cząsteczkowy w stanie pary. Jeśli ciśnienie osmotyczne równa się ciśnieniu gazowemu, to z porównania z wodorem otrzymamy:

$$P = \frac{10 \text{ s}}{0,08956 \frac{\text{m}}{2}} \cdot 760 \quad (11)$$

dla jednoprocentowego roztworu substancji o ciężarze cząsteczkowym  $m$ . Ztąd zaś:

$$\frac{\text{zmniejszenie prężności}}{\text{prężność}} \cdot m = \frac{\Delta p}{p} \cdot m = 0,01 M , \quad (12)$$

czyli nic innego jak znane prawo Raoult'a orzekające, że cząsteczkowe, względne zmniejszenie prężności pary równa się  $1/100$  ciężaru cząsteczkowego rozpuszczalnika.

„Dodać należy, że w przypadku tym, jak zawsze gdy chodzi o roztwory rozcieńczone, mamy do czynienia z prawem granicznym, które jest ściśle tylko dla rozcieńczeń nieskończenie wielkich. Dokładny też wyraz tego prawa ma postać:

$$\frac{dp}{p \cdot dm} = M . \quad (13)$$

„Następująca tablica podaje wyniki pomiarów otrzymane dla roztworów dość rozcieńczonych:

Rozpuszczalnik	M	Względne cząsteczkowe obniżenie prężności pary
H <sub>2</sub> O . . . .	18	0,185
PCl <sub>3</sub> . . . .	138	1,49
CS <sub>2</sub> . . . .	76	0,8
CCl <sub>4</sub> . . . .	154	1,62
CHCl <sub>3</sub> . . . .	120	1,3
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> . . . .	70	0,74
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> . . . .	78	0,83
CH <sub>3</sub> I . . . .	142	1,49
CH <sub>3</sub> OH . . . .	32	0,33
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH . . . .	74	0,71
Hg . . . .	200	2,0

„Następnie do zjawisk popniesienia temperatury wrzenia. Przeprowadźmy kawałek krzywej prężności pary dla czystej cieczy oraz roztworu. Pozioma ab niechaj odpowiada ciśnieniu atmosferycznemu; wówczas a—będzie punktem wrzenia cieczy, b—punktem wrzenia roztworu, ab—podniesieniem punktu wrzenia roztworu ( $dT$ ), zaś ac—zmniejszeniem prężności jego pary ( $dp$ ). Wprowadźmy teraz do znanego równania:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{q}{2T^2}, \quad (14)$$

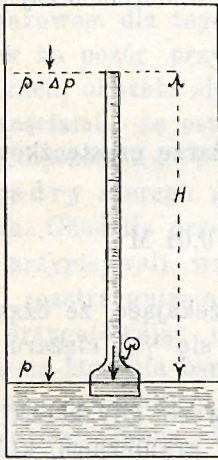


Fig. 6.

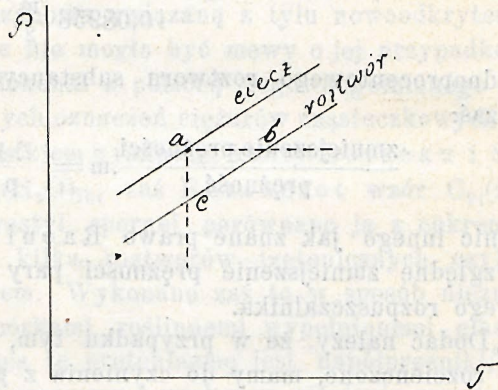


Fig. 7.

w którym  $q$ —oznacza ciepło parowania kilogramocząsteczki, przytoczony poprzednio wzór Raoult'a:

$$\frac{\Delta p}{p} \cdot m = 0,01 \text{ m}, \quad (15)$$

a otrzymamy:

$$m \cdot \Delta T = \frac{0,02T^2}{q/M} = \frac{0,02T^2}{W}, \quad (\text{ściśle } m \frac{dT}{dm} = \frac{2T^2}{W}), \quad (16)$$

t. j. znane równanie Van't Hoffa—Beckmana—Arrheniusa na cząsteczkowe podniesienie temperatury wrzenia. Sprawdzianem tego równania mogą służyć następujące dane liczbowe ( $W$ —oznacza ciepło utajone parowania 1 kg rozpuszczalnika):

Rozpuszczalnik	$\frac{0,02T^2}{W}$	Z pomiarów tonometrycznych Beckmanna
$\text{CHCl}_3$ . . . .	36,6	37—39
$\text{CS}_2$ . . . . .	23,7	23—25
$\text{CH}_3\text{COOH}$ . . .	25,3	25—26
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . . . .	11,5	11—13
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	26,1	27
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ . . .	21,1	20—22
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	5,2	5—5,6
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ . . .	16,7	16—17

„Wreszcie do zjawisk obniżenia punktu krzepnięcia. Wiadomo, że w analogiczny, jak dla podwyższenia temperatury wrzenia, wyprowadza się wzór  $m \cdot \Delta T = \frac{0,02 \cdot T^2}{W}$  dla cząsteczkowego obniżenia punktu krzepnięcia. Już w pracy przedstawionej Akademii Szwedzkiej, w której poraz pierwszy omówiłem zastosowanie prawa Avogadry do roztworów, przytoczyłem jako stwierdzenie tego wzoru następujący szereg t. zw. liczb normalnych Raoult'a:

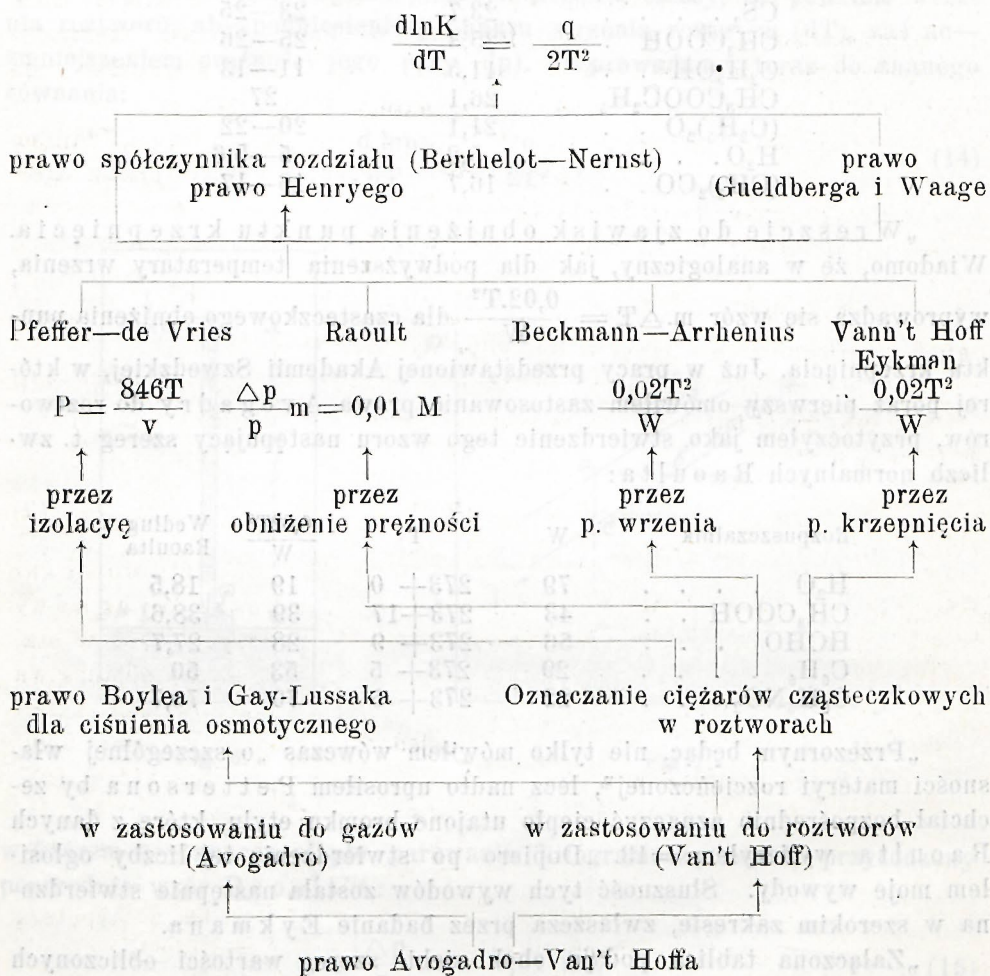
Rozpuszczalnik	W	T	$\frac{0,02T^2}{W}$	Według Raoult'a
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	79	273+ 0	19	18,5
$\text{CH}_3\text{COOH}$ . . .	43	273+17	39	38,6
$\text{HCHO}$ . . . . .	56	273+ 9	28	27,7
$\text{C}_6\text{H}_6$ . . . . .	29	273+ 5	53	50
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ . . .	22	273+ 5	70	70,7

„Przezornym będąc, nie tylko mówiłem wówczas „o szczególnej własności materji rozcieńczonej”, lecz nadto uprosiłem Pettersona by zechciał bezpośrednio oznaczyć ciepło utajone bromku etylu, które z danych Raoult'a wyliczyłem =13. Dopiero po stwierdzeniu tej liczby ogłosiłem moje wywody. Słuszność tych wywodów została następnie stwierdzona w szerokim zakresie, zwłaszcza przez badanie Eykmana.

„Załączona tablica podaje obok siebie szereg wartości obliczonych oraz doświadczalnie znalezionych na ciepło utajone topienia:

Substancja	W		Substancja	W	
	oblicz.	znalez.		oblicz.	znalez.
kw. laurowy . . .	44	45	tymol . . . . .	27	28
naftalin . . . . .	36	36	urethan . . . . .	41	41
fenol . . . . .	25	26	$\text{N}_2\text{O}_4$ . . . . .	33	34
p-toluidyna . . .	39	39	$\alpha$ , ICl . . . . .	16	16
dwufenylamin . .	21	24	$\beta$ , ICl . . . . .	14	14
naftylamin . . . .	20	26	rtęć . . . . .	2,8	2—3
dwufenyl . . . . .	28	29	cyna . . . . .	13	14—17
azobenzol . . . .	29	29			

„Brak mi czasu na omówienie innych relacji, wiążących się z postulatem zasadniczym, że  $R = 846$ . Ograniczam się przeto do tabelarycznego ich zestawienia:



### Odstępstwa.

„Czy przedstawiony obraz stosunków ogólnych można uważać za teorię roztworów?

„W gruncie rzeczy nie. Uwidocznilem tylko związki, zachodzące pomiędzy danymi doświadczalnymi oraz prawidłowościami częściowo dawno już znanymi, poczęści zaś świeżej daty. Nie sądzę też, by przeciwko temu związkowi podniesiono poważne wątpliwości.

„Zresztą nie koniecznem jest nawet obranie ciśnienia osmotycznego za punkt wyjścia; całość tych stosunków możnaby równie dobrze wyprowadzić, wychodząc bądź z prawa Henryego, bądź też z praw Raoult'a.

„Prawa osmotyczne przedstawiają tylko uchwytny, bardzo prosty wyraz całokształtu zachowania się roztworów, którego treść fizyczna daje się łatwo wyrazić słowami oraz obrazowo przedstawić:

„Gdy materya rozcieńczona występuje w środowisku, w którym może się rozprzestrzeniać drogą dyfuzji, wówczas wielkość ciśnienia hamującego owo rozprzestrzenienie jest wyznaczona tylko liczbą cząsteczek; nie zależy ona ani od ich natury, ani też od natury środowiska.

„Gdzież przeto poczyną się właściwa teoria roztworów? Zdaniem mojem tam, gdzie poczyną się tłumaczenie odstępstw od tego prawa ogólnego wpływem czynników drugorzędnych.

„Odstępstwa owe istnieją, zaznaczając się jednoczesnemi zboczeniami od wszystkich wyżej wymienionych prawidłowości: anormalną wielkością ciśnienia osmotycznego, odstępstwami od prawa Henry'ego, nieoczekiwanemi obniżeniami punktów krzepnięcia i t. d. i t. d.

Te odstępstwa roztworów rozcieńczonych od praw gazowych wyraził Van't Hoff analitycznie, przez wprowadzenie współczynnika  $i$  do znanego równania stanu, skutkiem czego przyjęło ono kształt ogólny:

$$P.v = i.RT \quad (17)$$

W rozprawie „roli ciśnienia osmotycznego w analogii roztworów z gazami”, ogłoszonej w r. 1887, zaznacza on wyraźnie, iż prawo Avogadry stosuje się w równej mierze do materyi w stanie gazowym, jak i w stanie roztworów rozcieńczonych. Współczynnik  $i$  wyraża tylko odstępstwa od tego prawa ogólnego. W przypadku wodnych roztworów soli, zasad i kwasów, dla których  $i$  jest większe od jedności, odstępstwo owe znajduje tłumaczenie fizyczne w hipotezie Arrheniusa, według której cząsteczki elektrolitów dysocjują — rozpadają się w roztworach na t. zw. jony, czyli pojedyncze atomy oraz rodniki atomowe, niosące ładunki elektryczne i t. d....

Drogą skojarzenia osmotycznej teorii Van't Hoffa z hipotezą Arrheniusa, — powstała znana teoria dysocjacji elektrolitów<sup>1)</sup>.

Studia nad dynamiką chemiczną oraz nad prawami równowagi w roztworach rozcieńczonych okazały w całej pełni geniusz Van't Hoffa. Wystąpił on w nich jako badacz niezwykle głęboki i przenikliwy, zarazem jako mistrz słowa, umiejący kilku dobitnemi zdaniami przedstawić jądro każdej sprawy. Prace te cechowała iście francuska prostota i przejrzystość, tak różna od drobiazgowości i rozwlekłości traktatów niemiec-

<sup>1)</sup> Patrz krótkie, lecz dość wyczerpujące przedstawienie tej teorii przez M. Cernerszwera, „Teoria jonów, jej rozwój i najnowsze kierunki“. Warszawa, 1902.

kich, przeładowanych danymi doświadczalnymi—wywodami matematycznymi, w których potoku gubi się przewodnia myśl autora.

W pracach tych Van't Hoff skupia całą uwagę przede wszystkim na ideę przewodnią. Dane doświadczalne, wywody matematyczne wprowadza on w grę o tyle tylko, o ile są one niezbędne dla uzasadnienia idei, dla jej uwypuklenia. Jego dowodzenia termodynamiczne są uproszczone,—przybliżone, za to niezwykle przejrzyste i wymowne. Jego dane doświadczalne—skąpe i nieliczne, lecz stanowcze i decydujące. Podobnie, stosowane przezeń metody badań eksperymentalnych, cechuje niezwykła prostota, granicząca z prymitywnością. Przeciętny fizyk odważyłby się zastosować te metody co najwyżej do celów pokazowych!

Zarzucano niejednokrotnie Van't Hoffowi brak biegłości w eksperymentowaniu. Brakło mu owej benedyktyńskiej cierpliwości, cechującej wielu chemików, którzy własnoręcznie przygotowują niezliczoną ilość preparatów, wykonują tysiące pomiarów — dających w rezultacie nieme dane cyfrowe. Umysł jego pochłaniała całkowicie idea. Lecz współpracownicy, którym dane było patrzeć bezpośrednio na jego pracę laboratoryjną, podziwiali trafność stosowanych przezeń metod, celowość i prostotę budowanych aparatów, wreszcie szczęśliwy dobór nielicznych, lecz decydujących doświadczeń. Van't Hoff posiadał dar umiejętnego wykorzystania najdrobniejszych momentów, warunkujących pomyślny przebieg badanych zjawisk, był niezmierny w obmyślaniu nowych metod badania, panował znakomicie nad literaturą danego przedmiotu, dzięki czemu szczęśliwie omijał przeciwności, o które rozбивały się usiłowania jego poprzedników. Aczkolwiek tedy wykonawcami jego pomysłów i idei bywali najczęściej asystenci i uczniowie, — pomyślny wynik pracy doświadczalnej był jednak dziełem jego bezpośredniego kierownictwa.

Studia nad dynamiką chemiczną, a jeszcze bardziej osmotyczna teoria roztworów, zjednały Van't Hoffowi sławę pierwszorzędnego badacza. Niebawem też mianowała go Amsterdamska Akademia Nauk swym członkiem czynnym. Zaś Uniwersytet Lipski powołał go w r. 1887 na jedną na ówczas katedrę chemii fizycznej.

Powołanie to było zbyt ponętnem i zaszczytnem, by mógł je z lekkiem sercem odrzucić. Wahał się też Van't Hoff, co począć. W trakcie tego otrzymał przyrzeczenie budowy nowego laboratorium i — pozostał nadal w Amsterdamie. Budowę laboratorium rozpoczęto według planów własnoręcznych Van't Hoffa w roku 1889 i ukończono pomyślnie w roku następnym.

Uroczyste otwarcie nowej pracowni nastąpiło w początku r. 1891. Przyszło ono w samą porę. Van't Hoff znajdował się u szczytu swej sławy,—imię jego rozbrzmiewało w całej Europie. Liczne zastępy młodych

pracowników na niwie chemicznej poczęły ściągać do nowej pracowni, zarówno z Holandyi, jak i z najdalszych stron świata cywilizowanego. Już w starym laboratorium pracował nie jeden cudzoziemiec, byli to jednak współpracownicy przygodni, wyjątkowi, jak znakomity Svante Arrhenius lub Meyerhoffer. Rzeczywisty okres pracy „międzynarodowej” rozpoczął się dopiero w nowym, wspaniałym instytucie. W ciągu lat kilku przyjmują w nim udział, z cudzoziemców: Bancroft, Ewan, Goldschmidt, Hemptinne, Jones, Rothmund i inni i z holendrów: Lobry de Bruyn, Cohen, Eykman, Frowein, van der Heide, Hollemann, Jorissen, van Laar, van Leeuwen, Reinders, Verschoeffelt, Wijs i t. d.

Jedni rywalizują z drugimi, podejmując z młodzieńczym zapałem rozwiązanie całego szeregu doniosłych zagadnień konkretnych z dziedziny dynamiki chemicznej, równowagi układów skondensowanych, z dziedziny elektrochemii. Jedna za drugą ukazują się prace nad szybkością utleniania fosforu, fosforowodoru, fosfinów, nad powstawaniem ozonu, szybkością zmydlenia estrów; — nad warunkami powstawania i rozkładu soli podwójnych oraz wodnych, zwłaszcza soli Seignetta, kwasu gronowego, astrakanitu, schönitu i t. p.; — dalej prace nad potencjałami metali, nad prężnością roztworową, dysocjacją elektrolityczną wody, teorią stosów przemiannych i t. d., i t. d....

Laboratorium wre życiem, zachodzi ożywiona wymiana myśli i poglądów, pobudzająca do coraz to większych wysiłków. Co tydzień urządzają się wspólne konferencye wieczorne, wypełnione sprawozdaniami z postępu i przebiegu poszczególnych prac laboratoryjnych, lub referatami o najnowszych zdobyczach chemii fizycznej. Van't Hoff bierze w nich czynny udział, zapoznaje się bliżej z wykonawczymi swych myśli i idei, zachęca jednych, pobudza i pokrzepia drugich.

Wraz z napływem pracowników samodzielnych wzrasta w szybkim tempie również i liczba praktykantów początkujących, przestronne pomieszczenia nowego laboratorium wypełniają się nimi po brzegi. Równocześnie potęguje się zakres prac pedagogicznych i administracyjnych, ciężących na Van't Hoffie. Pochłaniają go one do tego stopnia, iż nie znajduje wprost czasu na własne badania naukowe. W przeciągu całego pięciolecia (1890—95) ogłasza zaledwie trzy drobne prace, z których jedna traktuje o rozciągnięciu praw gazowych do t. zw. roztworów stałych, druga zaś zajmuje się warunkami powstawania ozonu podczas powolnego utleniania fosforu.

Niebawem występują u Van't Hoffa oznaki znużenia i wyczerpania, wywołanego tym nawałem zajęć różnorodnych. Potęgują je nieżyczliwość ze strony najbliższych kolegów uniwersyteckich, zazdroszczących mu sławy i uznania wszechświatowego. Co raz bardziej opanowuje go zniechęcenie i apatya do pracy twórczej. Wreszcie w połowie roku 1895 de-



cyduje się na krok stanowczy, rezygnuje z profesury i zamierza usunąć się w zacisze domowe.

Gdy wieść o tem postanowieniu Van't Hoffa rozniosła się w Holandyi, szereg najwybitniejszych przedstawicieli nauk ścisłych, z H. Lorentzem i van Bemmelenem na czele, zwrócił się do mizistryum oświaty z petycją, domagającą się utworzenia dlań specjalnego stanowiska naukowego, które, nie obarczając go obowiązkowemi zajęciami natury pedagogicznej i administracyjnej, dałoby mu jednak możność oraz środki do dalszej pracy badawczej.

Petycja ta nie odniosła pożądanego skutku i Van't Hoff opuścił niebawem granice Holandyi, udając się wraz z całą swą rodziną w góry Szwarzwaldu, a ztamtąd pieszo do Włoch, nad jezioro Lugano, „by przeżyć raz w życiu zimę słoneczną”.

Podczas pobytu Van't Hoffa w Szwarzwaldzie, nawiązało z nim pertraktacye pruskie mizistryum oświaty, celem pozyskania go dla Berlińskiej Akademii nauk. Propozycja ta nie była dlań niespodzianką. Już bowiem w r. 1894 ofiarował mu uniwersytet Berliński katedrę fizyki po Helmholtzu, przyczem w sprawie tej traktował z nim osobiście znany prof. Planck. Aczkolwiek wówczas pertraktacye te nie doprowadziły do pożądanego rezultatu, to jednak z ich racyi nawiązał Van't Hoff stosunki przyjaźni z całym szeregiem berlińskich uczonych, przygotowując tem samym grunt do pomienionej propozycji mizistryalnej.

Z wiosną 1896 r. został Van't Hoff mianowany czynnym członkiem Berlińskiej Akademii nauk oraz honorowym profesorem uniwersytetu Berlińskiego z pensją roczną 15,000 marek<sup>1)</sup>. Wzamian za to obowiązywał się on ogłaszać corocznie w sprawozdaniach Akademii przynajmniej dwie rozprawy naukowe, a nadto miewać jedną godzinę wykładu na tydzień w uniwersytecie. Poza tem nie ciążyły na nim żadne inne obowiązki. (d. c. n.)

## O konserwowaniu skór surowych.

Przemysł garbarski w ostatniem stuleciu zaczął ogromnie się rozwijać dzięki wykształceniu nowych metod garbowania, umożliwiających wyrób towarów o rozmaitych zaletach z nadzwyczaj cennego surowca, jakim jest skóra; zapoczątkowany w zamierzchłych wiekach, szukał sposobów, aby ją zabezpieczyć przed rozkładem i nadać jej pożądanę cechę, np. miękkość. Przez długie wieki był to przemysł domowy, następnie drobny, posiłkujący się miejscowym surowcem, to jest skórą surową i garbnikami; to nadawało charakterystyczne cechy wytworom, szczególnie przy używaniu pewnych metod garbowania, jak np. wyrób saflanów w Persyi, juchtów w Rosyi i t. p.

Rozwój komunikacji wyzwolił ten cenny surowiec z krępujących go pęt; skóra stała się przedmiotem handlu wszechświatowego. Garbarze sprowadzają

<sup>1)</sup> Pobory jego w Amsterdamie czyniły prawie też samą kwotę.