

Jan Zawidzki.

## O badaniach pani Fulhame nad procesami odtleniania.

Sur les recherches de Madame Fulhame sur les procédés de reduction.

(Odczyt wygłoszony na posiedzeniu Polskiego Towarzystwa Chemicznego w dniu 17 marca 1921 r.).

Do końca ubiegłego stulecia kobiety nie przyjmowały prawie żadnego udziału czynnego w rozwoju chemji.

Wprawdzie historycy chemji, z dawniejszych Torben Bergmann<sup>1)</sup>, K. Schmieder<sup>2)</sup>, z nowszych H. Kopp<sup>3)</sup>, M. Berthelot<sup>4)</sup> oraz E. Lippmann<sup>5)</sup> rozwodzą się dość obszernie o Marji żydówce oraz o królowej Kleopatrze, jako o osobach wtajemniczonych w arkana sztuki hermetycznej, które miały odegrać pewną rolę czynną w zaraniu początkowego rozwoju alchemji. Marji żydówce, uczeni Ostanesa z Memphis, przypisują pomysły różnych pieców laboratoryjnych oraz aparatów do gotowania i destylacji cieczy. Między innymi przypisywano jej, aczkolwiek niesłusznie, pomysł łaźni wodnej, zwanej „balneum Mariae”. Co do Kleopatry, to zachowały się szczątki kilku rękopisów, z których

<sup>1)</sup> (Th. Bergmann), J. C. Wiegand, Geschichte des Wachthums und der Erfindungen in der Chemie, Berlin 1792, 1, 62, 81.

<sup>2)</sup> K. C. Schmieder, Geschichte der Alchemie, Halle 1832, 40, 48.

<sup>3)</sup> H. Kopp, Geschichte der Chemie, Braunschweig, 1843, 2, 148, 150; — Beiträge zur Geschichte der Chemie, Braunschweig 1869, 1, 402, 411; — Die Alchemie, Braunschweig 1886, 1, 202, 207; 2, 370, 371.

<sup>4)</sup> M. Berthelot, Les Origines de l'Alchimie, Paris 1885, 64, 78.

<sup>5)</sup> E. Lippmann, Entstehung und Ausbreitung der Alchemie, Berlin 1919, 46, 50.

jeden zatytułowany „*χρυσοποιία*“, czyli o sztuce robienia złota, podaje opisy oraz rysunki różnych aparatów destylacyjnych, a nadto rysunek zaczarowanego węża „uroboros“, pożerającego swój ogon i będącego symbolem bezustannego obiegu wszechświata. Berthelot, który dokładniej zbadał rękopisy Kleopatry, przyszedł do wniosku, że pochodzą one z czasów gnostyków, względnie neoplatoników, wobec czego autorką ich nie mogła być królowa egipska Kleopatra, lecz prawdopodobnie jakaś Marja Kleophas, często wspominana w ewangeljach gnostyków.

Z okresu średniowiecza wzmiankuje Schmieder<sup>1)</sup> o jednej tylko cesarzowej niemieckiej Barbarze, żonie cesarza Zygmunta (1400), kobiecie bardzo wolnych obyczajów, która miała być wielce uczoną i miała gorliwie uprawiać praktyki alchemiczne.

Z czasów flogistycznych wspomina Hoefler<sup>2)</sup> w swej historii chemii o francuzce Marji Meudrac, jako autorce dzieła p. t.: „*La chimie facile*“, wydanego w Paryżu w r. 1665 i dwukrotnie przetłómaczonego na język niemiecki.

Następnie w ciągu całego 18-go stulecia oraz w pierwszej połowie wieku 19-go nie spotykamy wzmianek ani o jednej kobiecie, któraby w jakikolwiek wydatniejszy sposób zaznaczyła swoją działalność w dziedzinie chemii. Dopiero w drugiej połowie ubiegłego wieku kobiety poczynają coraz częściej poświęcać się naukowym badaniom chemicznym. Pomijając liczny szereg nazwisk tych przygodnych, bądź stałych pracowniczek naukowych, warto wspomnieć o naszej rodaczce Marji Mazurowskiej, która w latach osiemdziesiątych wykonała w lipskim instytucie prof. Kolbego kilka prac z dziedziny chemii związków organicznych, jak również warto przypomnieć utalentowaną współpracowniczkę Marcelego Nenckiego, panią Nadinę Sieber, kierowniczkę oddziału chemii fizjologicznej w petersburskim Instytucie medycyny eksperymentalnej, która ogłosiła liczny szereg doniosłych prac doświadczalnych z zakresu bakterjologii oraz chemii fizjologicznej.

Wreszcie, na samym schyłku ubiegłego stulecia, rodaczka nasza, pani Marja Curie-Skłodowska, wprowadziła w podziw świat naukowy swemi wiekopomnymi odkryciami pierwiastków promieniotwórczych.

<sup>1)</sup> K. C. Schmieder, *Geschichte der Alchemie*, Halle 1832, 223.

<sup>2)</sup> F. Hoefler, *Histoire de la Chimie*. 2. e édit. Paris 1869. 2. 275.

Wobec tak znikomego udziału kobiet w rozwoju chemji, dziwić się należy, że wszyscy bez wyjątku historycy chemji przeczyli doniosłe badania pewnej angielskiej, pani Fulhame, ogłoszone drukiem na schyłku 18-go stulecia. Tembardziej dziwić się temu należy, bowiem badania pani Fulhame zwróciły na siebie uwagę współczesnych, czego najlepszym dowodem fakt, że rozprawa jej została niebawem przetłómaczona na język niemiecki przez docenta Lentina<sup>1)</sup>, a znakomity elektrochemik niemiecki J. W. Ritter poświęcił jej przeszło trzydziesto-stronicowe, bardzo pochlebne sprawozdanie, ogłoszone pierwotnie w Scherera „Allgemeines Journal der Chemie“<sup>2)</sup>, a następnie przedrukowane w pierwszym tomie jego „Physikalisch-Chemische Abhandlungen“<sup>3)</sup>.

Dopiero w ostatnich czasach pierwszy J. W. Mellor<sup>4)</sup>, w rozprawie swej „O historii zagadnienia wody“, ogłoszonej w r. 1903, zwrócił uwagę na doniosłość pewnych pomysłów pani Fulhame. W kilka lat później The Svedberg podniósł w swem dziele „Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen“<sup>5)</sup> wybitne zasługi pani Fulhame dla chemji koloidów.

Tym to niezwykle oryginalnym i bez wątpienia bardzo cennym i doniosłym badaniom doświadczalnym pani Fulhame pragnąłbym poświęcić słów kilka.

Zbierając w r. 1900 materiały do wydawnictwa zaprojektowanego przez profesora Waldena wyczerpującego podręcznika chemji nieorganicznej, natknąłem się poraz pierwszy w żurnalu chemicznym Scherera na obszerną recenzję pióra Rittera o badaniach doświadczalnych pani Fulhame. Pragnąc pracę tę poznać w oryginale, czyniłem za nią poszukiwania w większych bibliotekach Rygi, Petersburga, Warszawy, Lwowa i Krakowa — niestety bezskuteczne. Dopiero na krótko przed wybuchem wojny światowej udało mi się zdobyć, na drodze antykwarskiej, niemiecki prze-

<sup>1)</sup> Mad. Fulhame, Versuche ueber die Wiederherstellung der Metalle durch Wasserstoffgas, Phosphor etc., über v. A. G. Lentin, Göttingen 1798, 8-ka, str. 16, 262.

<sup>2)</sup> J. W. Ritter, Scherer's Allgem. Journal d. Chemie. 1798, 1, 420—444.

<sup>3)</sup> J. W. Ritter, Physisch-Chemische Abhandlungen. Leipzig 1806, 1, 91—120.

<sup>4)</sup> I. W. Mellor, Journ. of Physical. Chem. 1903, 7, 557—567; Chemical Statics and Dynamics, London 1904, pg. 302.

<sup>5)</sup> The Svedberg, Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen. Dresden 1909. 14 i dalsze.

kład tej pracy. Natomiast o życiu i losach autorki nie znalazłem dotychczas żadnych danych w dostępnych mi leksykonach oraz słownikach biograficznych.

Angielski tytuł rozprawy pani Fulhame, ogłoszonej drukiem w Londynie w r. 1794, brzmi jak następuje: „An Essay on Combustion with a view to a new art of Dying and Painting wherein the phlogistic and antiphlogistic hypotheses are proved erroneous“<sup>1)</sup>. Tenże sam tytuł zachowano w obszernem streszczeniu tej rozprawy, ogłoszonym w r. 1798 w *Annales de Chimie*, mianowicie: „Essai sur la Combustion, avec des vues sur un nouvel art de Teinture et de Peinture, dans lequel on prouve que les hypothèses phlogisticiennes et anti-phlogisticiennes sont erronées“. Tytuł ten nie oddaje należycie treści pomienionej pracy, to też tłumacz niemiecki, dr. Lentin, zmienił go na następujący: „Versuche ueber die Wiederherstellung der Metalle durch Wasserstoffgas, Phosphor, Schwefel, Schwefelleber, geschwefeltes Wasserstoffgas, Kohle, Licht und Säuren“.

Praca pani Fulhame ukazała się na samym schyłku osiemnastego stulecia, w czasie gdy umysły całej Europy były pochłonięte przewrotem społeczno-politycznym, wywołanym wielką rewolucją francuską. Nadto zwracała się ona częściowo przeciwko teorii anty-flogistycznej Lavoisiera, która podówczas cieszyła się już ogólnym uznaniem. A że w dodatku została wydana pod postacią oddzielnej rozprawy, — przeto nie dziwnego, że przeszła ona nieopstrzeżenie, zatracając się w powodzi szybko wzrastającej literatury specjalnej.

Jedni tylko chemicy niemieccy zwrócili na nią uwagę. Doktor Lentin uznał za właściwe przyswoić ją literaturze niemieckiej, dodając do niej przedmowę, w której między innymi mówi co następuje: „der vorzügliche Werth dieses Buches, der mich hauptsächlich bestimmte es zum Gebrauch für deutsche Scheidekünstler zu bearbeiten, besteht unstreitig in den Versuchen über die Wiederherstellung der Metalle, durch Stoffe die man zu diesem Zweck, nicht anwendete; diese verdienen eine sorgfältige Prüfung, und werden in dem Händen scharfsichtiger Scheidekünstler vielleicht sehr viel Licht ueber eine sehr interessante Frage in der Chemie verbreiten können“.

<sup>1)</sup> Mme Fulhame, *Annales de Chimie* 1798, (1) 26, 58.

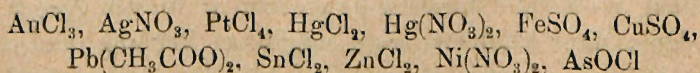
Również znakomity elektrochemik niemiecki prof. J. W. Ritter poświęcił jej obszernie sprawozdanie, które zakończył następującymi słowami: „Dies ist die kurze Darstellung des Gehaltes einer Schrift, die durch interessante Versuche, und reich an guten Ideen, ihrer Verf. Ehre macht. Der achtsame Leser wird nicht die Einheit verkennen, welche die eigene Ansicht der Verfasserin in die chemische Theorie bringt, und wie dieselbe, weit entfernt, den Grundsätzen der neuern Chemie, so sehr die Verf. das Gegentheil glaube, zuwider zu seyn, nur ihrer Anwendung Berichtigung verspreche...“

Pomimo tych pochlebnych ocen i opinij, praca pani Fulhame poszła tak dalece w zapomnienie, że w całej literaturze 19-go stulecia nie spotkaliśmy o niej wzmianki nawet w najbardziej wyczerpujących kompendjach i słownikach encyklopedycznych.

W pracy swej autorka stara się udowodnić, że wodór wody stanowi jedyną substancję, która może przywracać ciałom utlenionym ich stan palności, a nadto, że taż woda stanowi jedyne źródło tlenu, utleniającego ciała palne. — Jest to jej myśl przewodnia. — program pracy.

Niewątpliwie założenie to jest błędne i jednostronne, to też praca pani Fulhame rozpatrywana tylko pod kątem widzenia tych założeń i tendencyj nie zasługiwałaby na uwagę. Istotna wartość tej pracy polega nie na tem, czego starała się ona dowieść i udowodnić, lecz przedewszystkiem na jej stronie doświadczalnej, na faktach nowoodkrytych i zaobserwowanych oraz na pewnych przypuszczeniach.

Punkt wyjścia doświadczeń autorki stanowiła, obserwacja, że pod wpływem czynników redukeyjnych, sole metali ciężkich, w szczególności szlachetnych, wydzielają zawarty w nich metal w stanie wolnym. Autorka przeprowadziła systematyczne badania nad zachowaniem się następujących soli:



względem czynników redukeyjnych tego rodzaju jak: wodór gazowy, eterowe roztwory fosforu,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{PH}_3$  oraz związki organiczne w rodzaju gumy arabskiej i cukru trzcinowego.

Metodyka badań była niezmiernie dowcipną i oryginalną. Polegała na tem, że kawałki białej materji jedwabnej napawały się roztworami pomienionych soli w wodzie, alkoholu lub eterze, następnie suszyły, a wreszcie poddawały działaniu czynników redukcyjnych na sucho, lub też w stanie wilgotnym.

Omówię pokrótce wyniki doświadczeń autorki, otrzymane z wodorem gazowym oraz eterowemi roztworami fosforu, jako czynnikami redukcyjnemi.

Materja jedwabna, napojona roztworem  $AuCl_3$ , przyjmowała pod wpływem wodoru gazowego zabarwienie naprzód zielone, następnie niebieskie, a wreszcie purpurowe. Podobnie zachowywała się materja napojona roztworem  $AgNO_3$ . Barwiła się ona naprzód na kolor niebieski, następnie purpurowy, czerwony, pomarańczowy, wreszcie złocisty. Analogiczne zmiany zabarwień miała autorka obserwować dla materji napojonej chlorkiem cyny. W przypadku soli innych metali ciężkich, jak Pt, Hg, Pb, Cu, Fe, Zn oraz Ni, miały się wydzielać na tkaninie naloty metaliczne tych pierwiastków.

Autorka stwierdziła nadto szeregiem doświadczeń, że obecność wody przyspiesza pomienione działanie redukcyjne wodoru. Fakt ten stara się ona wytłómaczyć w sposób następujący: „wodór gazowy łączy się z tlenem wody, zaś wodór wody, w chwili wydzielania się, wiąże się z tlenem soli metalicznej na wodę, redukując tę ostatnią“.

Analogiczne wyniki otrzymała autorka wykonywując redukcję soli eterowym roztworem fosforu białego. W przypadku chlorku złota, obserwowała ona następującą kolejność zmian zabarwienia tkaniny jedwabnej: naprzód zabarwiała się ona na kolor zielony, zmieniający się niebawem na oliwkowy, następnie na niebieski, wreszcie purpurowy, a czasami rubinowy.

Mechanizm działania redukcyjnego fosforu wyobraża sobie autorka w ten sposób, że fosfor naprzód rozkłada wodę, odbierając jej tlen i wydzielając wolny wodór, który „in statu nascendi“ łączy się z tlenem soli, wydzielając jednocześnie metal w stanie wolnym.

Przy tej okazji zaznacza autorka, że „różne zabarwienia, jakie metale i ich tlenki nadają substancji szkła, można w ten sam sposób wytłómaczyć, a trudność otrzymania rubinowego szkła za pomocą złota można objaśnić łatwością, z jaką się złoto oddziela od tlenu“.

Podobnie jak wodór oraz fosfor działała również guma arab-

ska oraz cukier trzcinowy W szczególności chlorek złota redukował się temi substancjami, nadając tkaninie jedwabnej zabarwienia od niebieskiego do purpurowego.

O tych trzech metodach redukcji rozwiódłem się nieco obszerniej z tego względu, albowiem stanowią one obecnie podstawowe metody redukcyjne otrzymywania koloidalnych rozczyńców metali <sup>1)</sup>, Zwłaszcza metoda otrzymywania koloidalnych purpurowych rozczyńców złota, drogą redukcji wodnych roztworów chlorku złota zapomocą eterowych roztworów fosforu, została dokładniej opracowana przez Faradaya w r. 1857, a następnie doprowadzona do perfekcji przez Zsigmondy'ego w r. 1905.

Wprawdzie już alchemicy znali sposoby otrzymywania koloidalnych rozczyńców złota, zwanych czerwoną tynkturą złota, których opisy spotykamy w pismach Kräutermanna z r. 1717, Creilinga z r. 1730, Stahla z r. 1744, oraz w zestawieniu u W. Lewisa z r. 1771, — jednakże pierwsza pani Fulhame traktuje te sposoby jako działania redukcyjne oraz podaje dokładny ich opis.

Zatem pani Fulhame przypada niewątpliwa zasługa wprowadzenia do chemji redukcyjnych metod otrzymywania koloidalnych rozczyńców metali.

Ale niedosć tego. W obszernej swej pracy autorka wielokrotnie zaznacza, że opisywane przez nią zjawiska redukcji zachodzą tylko w obecności wody, że woda je przyspiesza, że przeto woda jest koniecznym czynnikiem tych zjawisk. Zdaniem jej, wodór działa redukującego tylko dlatego, że rozkłada wodę, łącząc się z jej tlenem i wydzielając wolny wodór, który in statu nascendi redukuje sole metaliczne. W podobny sposób ma działać również i fosfor. Rozkłada on wodę, tworząc z nią kwas fosforowy i wydzielając wolny wodór, który ze swej strony odtlenia sole metali. Ten sam mechanizm przypisuje autorka redukcyjnym działaniom  $\text{SO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{PH}_3$ , związków organicznych oraz światła.

A że każdy proces redukcji jest połączony z jednoczesnem utlenianiem substancyj palnych, przeto również i wszystkie procesy utleniania mogą zachodzić jedynie tylko przy czynnym współudziale wody, — skutkiem jej rozkładu. Na poparcie tego poglądu

<sup>1)</sup> Patrz The Svedberg, Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen, Presden 1909, str. 13 i dalsze.

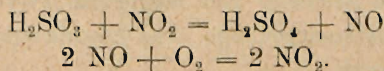
powołuje się autorka na doświadczenia Bergmanna<sup>1)</sup>, z których wynika, że w suchym tlenie nie utlenia się ani fosfor, ani magnez metaliczny. Przytacza również doświadczenia Scheelego, wykazujące, że pyrofony nie zapalają się w suchym powietrzu. Opierając się na tych danych, autorka twierdzi, że gdyby tlen i wodór nie zawierały żadnych śladów wilgoci, to nie mogłyby się ze sobą połączyć. Zdaniem jej żaden proces utleniania nie może się odbyć w nieobecności wody.

W sprawie tej pani Fulhame ma słuszną — lecz tylko częściową. Aczkolwiek bowiem nowsze badania doświadczalne Bakera<sup>2)</sup> wykazały istotnie, że całkiem suche gazy zupełnie na sobie nie działają, to jednakże w gruncie rzeczy chodzi tu tylko o kwestję czasu. Mianowicie szybkość oddziaływania na się wysuszonych gazów jest w zwykłej temperaturze bardzo mała, zaś obecność pary wodnej przyspiesza to oddziaływanie w sposób katalityczny.

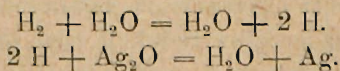
Zatem pani Fulhame pierwsza stwierdziła doświadczalnie, że woda stanowi dodatni katalizator procesów redukcji, zarówno jak i procesów utleniania.

Lecz niedość na tem. W swoim tłumaczeniu mechanizmu działania redukującego wodoru w obecności wody, autorka dała teorię działań katalitycznych przez produkty pośrednie, a właściwie przez reakcje pośrednie.

W jedenaście lat później Clement i Desormes wytlómaczyli w analogiczny sposób proces fabrykacji kwasu siarkowego metodą komorową. Mianowicie założyli oni, że w procesie tym dwutlenek azotu odgrywa rolę przenosiela tlenu, co wyrażają następujące równania stechiometryczne:



Według pani Fulhame, w procesach odtleniania wodorem analogiczną rolę przenosiela wodoru ma spełniać woda, co wyrażają następujące równania:

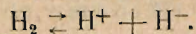


<sup>1)</sup> Th. Bergmann, Opuscula physica et Chemica, Lipsiae 1788. 3. 409.

<sup>2)</sup> N. B. Baker, Journ. of Chem. Soc. 1894, 65. 611; 1902, 81, 400.



Aczkolwiek to ostatnie założenie, że wodor drobinowy jest w stanie rozkładać wodę, wydzielając z niej wodor atomowy, wydaje się być nieprawdopodobnem, to jednakże w przypuszczeniu powyższem tkwi odrobina prawdy. Mianowicie zdaje się nie ulegać wątpliwości, że w obecności śladów wilgoci wodór drobinowy jest pod względem chemicznym bardziej czynnym od wodoru zupełnie suchego. Zatem obecność pary wodnej zdaje się sprzyjać dyssojacji drobin wodoru na odpowiednią jony:



O licznych doświadczeniach pani Fulhame nad redukcyjnym działaniem  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$  oraz  $\text{PH}_3$  można to tylko powiedzieć, że wyniki tych doświadczeń są tylko w części prawdziwe, — przeważnie zaś polegały one na złudzeniach optycznych, na przyjmowaniu za istotne osady metaliczne wiele subtelných nalotów, wywołanych bądź wydzielającą się siarkę, bądź też obcemi zanieczyszczeniami. Rzekome zaś działanie redukcyjne sproszkowanego węgla — było niewątpliwie czystem złudzeniem.

Autorka wytworzyła sobie pewien szablon dla działania czynników redukcyjnych, zarówno jak i pewien szablon postępowania doświadczalnego. — szablon ten stosowała w swej pracy niezbyt krytycznie, nie uwzględniając odrębnego charakteru użytych przez się czynników redukcyjnych, jak również nie poddając dokładniejszemu sprawdzeniu pozorowych wyników swych obserwacyj.

W każdym razie, na tle oryginalnej literatury chemicznej końca 18-go stulecia, praca pani Fulhame zajmuje niewątpliwie stanowisko poczesne zarówno pod względem swych pomysłów teoretycznych jak i systematycznego oraz konsekwentnego wykonania badań doświadczalnych.

Ostateczne wyniki tej pracy sprowadzają się:

1<sup>o</sup> do wypracowania redukcyjnej metody otrzymywania koloidalnych rozeznów metali;

2<sup>o</sup> do stwierdzenia i zaznaczenia katalitycznego wpływu przyspieszającego wody na procesy redukcji oraz procesy utleniania.

3<sup>o</sup> do próby teoretycznego wytłómaczenia tego działania katalitycznego wody zapomocą założenia o reakcjach pośrednich.

Nadto autorka zauważyła poraz pierwszy zjawisko bierności

żelaza, występujące przy działaniu nań kwasem siarkowym. Przyczynę tego zjawiska przypisała ona wytwarzaniu się warstwy nadtlenku, chroniącej pozostałą masę żelaza od działania kwasu. Mechaniczne usunięcie tej warstwy nadtlenowej, usuwało zarazem i zjawisko bierności.

Metoda doświadczalnego badania zjawisk redukcji, mianowicie zastosowanie do tego celu materji jedwabnej, jest niewątpliwie najsłabszą oryginalną i jedyną w swoim rodzaju. Wprawdzie autorka miała na widoku otrzymanie tą drogą tkanin złoconych i srebrzonych, — ale był to tylko jej cel uboczny. Zastosowanie włókien jedwabiu do uwidocznienia oraz utrwalenia działań redukcyjnych różnych czynników chemicznych ma niewątpliwie pewną wartość praktyczną, bowiem pozwala wykrywać minimalne działania redukcyjne — metoda mikrochemiczna — a nadto włókna jedwabiu niewątpliwie potęgowały działanie redukcyjne czynników stosowanych przez panią Fulhamę.

Sądzę przeto, że powtórzenie pewnej części badań pani Fulhamy, przy należytem uwzględnieniu postępów chemji stanów koloidalnych, mogłoby dać ciekawe wyniki, wyniki mogące mieć pewną wartość praktyczną w farbiarstwie.