

O BADANIACH PANI FULHAME NAD PROCESAMI ODTLENIANIA

W związku z odczytem wygłoszonym na posiedzeniu
Polskiego Towarzystwa Chemicznego w dniu 17 marca 1921 r.

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

Wprawdzie historycy chemii, z dawniejszych Torben Bergmann,¹ K. K. Schmieder², z nowszych H. Kopp³, M. Berthelot⁴ oraz E. Lippmann⁵ rozwodzą się dość obszernie o Marii Żydówce oraz o królowej Kleopatrze, jako o osobach wtajemniczonych w arkania sztuki hermetycznej, które miały odegrać pewną rolę czynną w zaraniu początkowego rozwoju alchemii. Marii Żydówce, uczniocy Ostanesa z Memphis, przypisują pomysły różnych pieców laboratoryjnych oraz aparatów do gotowania i destylacji cieczy.

¹ (Th. Bergmann), J.C. Wiegand, Geschichte des Wachstums und der Erfindungen in der Chemie, Berlin 1, 62, 81 (1792).

² K. C. Schmieder, Geschichte der Alchemie, Halle 40, 48, (1832).

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

⁴ M. Berthelot, Les Origines de l'Alchimie, Paris 64, 78 (1885).

⁵ E. Lippmann, Entstehung und Ausbreitung der Alchemie, Berlin 46, 50 (1919).

Miedzy innymi przypisywano jej, aczkolwiek niesłusznie, pomysł łaźni wodnej, zwanej „balneum Mariae”. Co do Kleopatry, to zachowały się szczątki kilku rękopisów, z których jeden zatytułowany „*χρυσοποιά*” czyli o sztuce robienia złota, podaje opisy oraz rysunki różnych aparatów destylacyjnych, a ponadto 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 Maria Kleophas, często wspominana w ewangeliach gnostyków.

Z okresu średniowiecza wzmiankuje Schmieder¹ 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 Hoefler² w swej historii chemii o francuzce Marii Meudrac, jako autorce dzieła pt. „*La chimie facile*”, wydanego w Paryżu w r. 1665 i dwukrotnie przetłumaczonego na język niemiecki.

Następnie w ciągu całego XVIII stulecia oraz w pierwszej połowie wieku XIX nie spotykamy wzmianek ani o jednej kobiecie, która by w jakikolwiek wydatniejszy sposób zaznaczyła swoją działalność w dziedzinie chemii. Dopiero w drugiej połowie ubieg-

¹ K. C. Schmieder, *Geschichte der Alchemie*, Halle 223 (1832).

² F. Hoefler, *Histoire de la Chimie* 2-e edit. Paris 2, 275 (1869).

tego 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 Marii Mazurowskiej, która w latach osiemdziesiątych wykonała w lipskim instytucie prof. Kolbego kilka prac z dziedziny chemii związków organicznych, jak również warto przypomnieć utalentowaną współpracowniczkę Marcellego Nenckiego, panią Nadinę Sieber, kierowniczkę oddziału chemii fizjologicznej w petersburskim instytucie medycyny eksperymentalnej, która ogłosiła liczny szereg doniosłych prac doświadczalnych z zakresu bakteriologii oraz chemii fizjologicznej.

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

Wobec tak znikomego udziału kobiet w rozwoju chemii, dziwić się należy, że wszyscy bez wyjątku historycy chemii przeoczyli doniosłe badania pewnej angielfki, pani Fulhame, ogłoszone drukiem u schyłku XVIII stulecia. Tym bardziej dziwić się temu należy, bowiem badania pani Fulhame zwróciły na siebie uwagę współczesnych, czego najlepszym dowodem fakt, że rozprawa jej została niebawem przetłumaczona na język niemiecki przez docenta Lentina¹, a znakomity elektrochemik niemiecki J. W. Ritter poświęcił jej przeszło trzydziestostronicowe, bardzo poch-

¹ Mad. Fulhame, Versuche ueber die Wiederherstellung der Metalle durch Wasserstoffgas, Phosphor etc. über v. A. G. Lentin, Göttingen 1798, str. 16, 262.

lebne sprawozdanie, ogłoszone pierwotnie w Scherera „Allgemeines Journal der Chemie”¹, a następnie przedrukowane w pierwszym tomie jego „Physikalisch-Chemische Abhandlungen”².

Dopiero w ostatnich czasach pierwszy J. W. Mellor³, 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 swym dziele „Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen”⁴ wybitne zasługi pani Fulhame dla chemii 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 chemii nieorganicznej, natknąłem się po raz pierwszy w żurnale 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, w antykwariacie, niemiecki przekład tej

¹ J. W. Ritter, Scherer's Allgem. Journal d. Chemie 1, 420—444 (1798).

² J. W. Ritter, Physisch-Chemische Abhandlungen. Leipzig 1, 91—120 (1806).

³ I. W. Mellor, Journ. of Physical, Chem. 7, 557—567 (1903); Chemical Statics and Dynamics, London 1904, str. 302.

⁴ The Svedberg, Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen-Dresden 1909, 14 i dalsze.

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 where in the phlogistic and antiphlogistic hypotheses are proved erroneous”¹. Tenże sam tytuł zachowano w obszernym 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 wymienionej 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, Lichtund Säuren”.

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

¹ Mme Fulhame, *Annales de Chimie* (1) 26, 58, (1798).

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”.

Również znakomity elektrochemik niemiecki prof. J. W. Ritter poświęcił jej obszerne 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. Ebre 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 opinii praca pani Fulhame poszła tak dalece w zapomnienie, że w całej literaturze XIX stulecia nie spotkaliśmy o niej wzmianki nawet w najbardziej wyczerpujących kompendiach 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 ponadto, że 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 tendencji nie zasługiwałaby na uwagę. Istotna wartość tej pracy polega nie na tym, czego starała się ona dowieść i udowodnić, lecz przede wszystkim na jej stronie doświadczałnej, na faktach nowoodkrytych i zaobserwowanych oraz na pewnych przypuszczeniach.

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

AuCl_3 , AgNO_3 , PtCl_4 , HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, FeSO_4 , CuSO_4 ,
 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, SnCl_2 , ZnCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, AsOCl
względem czynników redukcyjnych tego rodzaju jak: wodór gazowy, eterowe roztwory fosforu. SO_2 , K_2S , H_2S , PH_3 oraz związki organiczne w rodzaju gumy arabskiej i cukru trzcinowego.

Metodyka badań była niezmiernie dowcipną i oryginalną. Polegała na tym, że kawałki białej materii jedwabnej nasycali się roztworami wymienionych 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, otrzy-

mane z wodorem gazowym oraz eterowymi roztworami fosforu, jako czynnikami redukcyjnymi.

Materia jedwabna, napojona roztworem AuCl_3 , przyjmowała pod wpływem wodoru gazowego zabarwienie zielone, następnie niebieskie, a wreszcie purpurowe. Podobnie zachowywała się materia napojona roztworem AgNO_3 . Barwiła się ona na kolor niebieski, następnie purpurowy, czerwony, pomarańczowy, wreszcie żółty. Analogiczne zmiany zabarwień miała autorka obserwować dla materii nasyconej 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 ponadto szeregiem doświadczeń, że obecność wody przyspiesza wymienione działanie redukcyjne wodoru. Fakt ten stara się ona wytłumaczyć 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: 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 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 wytłumaczyć, 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 arabska oraz cukier trzcinowy. W szczególności chlorek złota redukował się tymi substancjami, nadając tkaninie jedwabnej zabarwienia od niebieskiego do purpurowego.

O tych trzech metodach redukcji rozwiódłem się nieco obszerniej, gdyż stanowią one obecnie podstawowe metody redukcyjne otrzymywania koloidalnych roztworów metali¹. Zwłaszcza metoda otrzymywania koloidalnych purpurowych roztworów złota, drogą redukcji wodnych roztworów chlorku złota za pomocą 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 roztworów 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 chemii redukcyjnych metod otrzymywania koloidalnych roztworów metali.

¹ Patrz The Svedberg, Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen, Dresden 1909, str. 13 i dalsze.

Ale niedość 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 redukująco 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 SO_2 , K_2S , H_2S , PH_3 , związków organicznych oraz światła.

A że każdy proces redukcji jest połączony z jednoczesnym utlenianiem substancji palnych, przeto również i wszystkie procesy utleniania mogą zachodzić jedynie tylko przy czynnym współdziale wody, wskutek jej rozkładu. Na poparcie tego poglądu powołuje się autorka na doświadczenia Bergmanna¹, z których wynika, że w suchym tlenie nie utlenia się ani fosfor, ani magnez metaliczny. Przytacza również doświadczenia Scheelego, wykazujące, że pyrofory 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 słuszność — lecz tylko częściową. Aczkolwiek bowiem nowsze badania

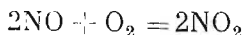
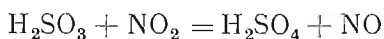
¹ Th. Bergmann. *Opuscula physica et Chemica*, Lipsiae 3, 409 (1788).

doświadczalne Bakera¹ wykazały istotnie, że całkiem suche gazy zupełnie na siebie nie działają, to jednakże w gruncie rzeczy chodzi tu tylko o kwestię czasu. Mianowicie szybkość oddziaływania wzajemnego wysuszonych gazów jest w zwykłej temperaturze bardzo mała, zaś obecność pary wodnej przyspiesza to oddziaływanie w sposób katalityczny.

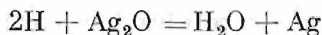
Zatem pani Fulhame pierwsza stwierdziła doświadczalnie, że woda stanowi dodatni katalizator procesów redukcji, zarówno jak i procesów utleniania.

Lecz niedość na tym. 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 wytłumaczyli w analogiczny sposób proces fabrykacji kwasu siarkowego metodą komorową. Mianowicie założyli oni, że w procesie tym dwutlenek azotu odgrywa rolę przenosiciela tlenu, co wyrażają następujące równania stechiometryczne:

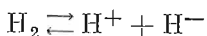


Według pani Fulhame, w procesach odtleniania wodorem analogiczną rolę przenosiciela wodoru ma spełniać woda, co wyrażają następujące równania:



¹ N. B. Baker, Journ. of Chem. Soc. 65, 611 (1894); 81, 400 (1902).

Aczkółwiek to ostatnie założenie, że wodór cząsteczkowy jest w stanie rozkładać wodę, wydzielając z niej wodór atomowy, wydaje się być nieprawdopodobnym, to jednakże w przypuszczeniu powyższym tkwi odrobina prawdy. Mianowicie zdaje się nie ulegać wątpliwości, że w obecności śladów wilgoci wodór cząsteczkowy jest pod względem chemicznym bardziej czynnym od wodoru zupełnie suchego. Zatem obecność pary wodnej zdaje się sprzyjać dysocjacji cząsteczek wodoru na odpowiednie jony:



O licznych doświadczeniach pani Fulhame nad redukcyjnym działaniem SO_2 , H_2S , K_2S oraz 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 wielce subtelnych nalotów, wywołanych bądź wydzielającą się siarkę, bądź też obcymi zanieczyszczeniami. Rzekome zaś działanie redukcyjne sproszkowanego węgla było niewątpliwie czystym 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 używanych czynników redukcyjnych, jak również nie poddając dokładniejszemu sprawdzeniu pozornych wyników swych obserwacji.

*

*

*

W każdym razie, na tle oryginalnej literatury chemicznej końca XVIII 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° do wypracowania redukcyjnej metody otrzymywania koloidalnych roztworów metali;

2° do stwierdzenia i zaznaczenia katalitycznego wpływu przyspieszającego wody na procesy redukcji oraz procesy utleniania;

3° do próby teoretycznego wytłumaczenia tego działania katalitycznego wody za pomocą założenia o reakcjach pośrednich.

Ponadto autorka zauważyła po raz 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 materii jedwabnej jest niewątpliwie nawskroś oryginalna i jedyna w swoim rodzaju. Wprawdzie autorka miała na widoku otrzymanie tą drogą tkanin złożonych 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 re-

dukcyjne -- metoda mikrochemiczna, a ponadto włókna jedwabiu niewątpliwie potęgowały działanie redukcyjne czynników stosowanych przez panią Fulhamę.

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

