

WSZECHŚWIAT

TYGODNIK POPULARNY, POŚWIĘCONY NAUKOM PRZYRODNICZYM.

PRENUMERATA „WSZECHŚWIATA“.

W Warszawie: rocznie rb. 8, kwartalnie rb. 2.
Z przesyłką pocztową rocznie rb. 10, półr. rb. 5.

PRENUMEROWAĆ MOŻNA:

W Redakcyi „Wszechświata“ i we wszystkich księgarniach w kraju i za granicą.

Redaktor „Wszechświata“ przyjmuje ze sprawami redakcyjnymi codziennie od godziny 6 do 8 wieczorem w lokalu redakcyi.

Adres Redakcyi: KRUCZA Nr. 32. Telefonu 83-14.

CZYNNOŚĆ OPTYCZNA ROPY W ŚWIETLE WSPÓŁCZESNYCH TEORYJ CHEMICZNYCH.

Czynnemi optycznie nazywamy ciała, które posiadają własność skręcania płaszczyzny spolaryzowanego promienia światła o pewien charakterystyczny dla każdego z nich kąt na prawo (oznacza się przez d lub $+$) albo na lewo (znak l lub $-$).

Różnica pomiędzy promieniem światła zwyczajnego, a spolaryzowanego polega, jak wiadomo, na tem, że w pierwszym razie mamy do czynienia z drganiem cząsteczek eteru we wszystkich możliwych prostopadłych do promienia kierunkach, gdy w drugim, rozpatrując światło prostolinijnie spolaryzowane, widzimy, że drgania cząsteczek eteru odbywać się mogą tylko w jednym określonym ściśle kierunku; taki prostolinijnie spolaryzowany promień światła nie posiada już cech doskonałej symetrii wkoło swej osi.

Zjawisko skręcania płaszczyzny polaryzacji światła zauważył pierwszy Ara-

go w roku 1811, podczas doświadczeń z płytkami kwarcowymi. W cztery lata później, przez badania Seebecka i Biota, zostało stwierdzone zjawisko optycznej czynności roztworów wodnych cukru i kwasu winnego; badaniom Biota, Fresnela oraz Herszla zawdzięczamy dalsze zgłębienie tych zjawisk. Głównie jednak od okresu epokowych prac Pasteura ¹⁾, Le Bela ²⁾ i van't Hoffa ³⁾ datuje się właściwie rozwój badań nad czynnością optyczną rozmaitych ciał w naturze i przyczynami tego zjawiska, oni to bowiem dowiedli, że czynność optyczna substancyj organicznych zależy od asymetrycznego ugrupowania się atomów lub grup ich wewnątrz cząsteczki. Tym więc uczonym przedewszystkiem zawdzięczamy stworzenie nowej gałęzi nauki—stereochemii, czyli chemii w przestrzeni, która rozpatruje cząsteczkę jako układ statyczny punktów materialnych i stara się ustalić prawa, rządzące ukła-

¹⁾ Recherches sur la dissymetrie moléculaire des produits organiques naturels (1860—1861).

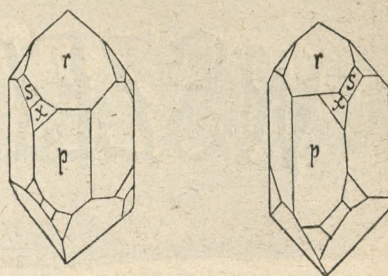
²⁾ Bull. soc. chim. (2) 22, 337.

³⁾ La chimie dans l'espace (1873); die Lagerung der Atome im Raume (1877).

dem atomów w molekuale. Badając kwasy winne Pasteur zauważył, że jeden i ten sam związek organiczny może występować zarówno w prawoskrętnej i lewoskrętnej optycznie czynnej modyfikacji, jak i w postaci zupełnie obojętnej optycznie, która stanowi mieszaninę jednakowych ilości prawoskrętnej i lewoskrętnej modyfikacji i nosi nazwę ciała „racemicznego“ (oznacza się przez r lub $d + l$). Badania Pasteura, a później Wislicenus¹⁾ dostarczyły podstaw dla wywodów van't Hoffa i Le Bela, którzy prawie jednocześnie, a niezależnie jeden od drugiego wypowiedzieli teorię, stanowiącą fundament dzisiejszej stereochemii węgla. Walden, Fischer i inni uczeni przyczynili się w znacznym stopniu do rozwoju i ugruntowania tej teorii. Prócz asymetrii atomów węgla, czynność optyczną substancyj organicznych mogą wywoływać asymetryczne atomy innych pierwiastków (azotu, siarki). Stereochemia azotu, w myśl van't Hoffa i Le Bela, rozwinęta została przedewszystkiem przez Hantzsch'a i Wernera²⁾. W ostatnich czasach poczyną się rozwijać stereochemia selenu i cyny. Substancje optycznie czynne, czyli wywołujące skręcanie płaszczyzny polaryzacji światła w pewnym kierunku, według Landolta, mogą być podzielone na trzy kategorie.

Do pierwszej z nich należą ciała, którym tylko w postaci krystalicznej właściwą jest pewna czynność optyczna, znikająca zupełnie z chwilą, gdy ciała te przez rozpuszczenie w cieczach lub stopienie tracą swą budowę krystaliczną. W taki sposób zachowują się pewne związki nieorganiczne oraz organiczne, należące stosownie do swej budowy do pewnych określonych ściśle grup krystalograficznych. Wszystkie te optycznie czynne kryształy istnieją w postaci dwu modyfikacji (prawoskrętnej i lewoskrętnej), z których każda jest jakby odbiciem drugiej w zwierciadle, jak to np. widzimy dla modyfikacji kwarcu. Tu dla modyfikacji prawoskrętnej powierz-

chnia s leży na prawo od α , dla modyfikacji zaś lewoskrętnej na lewo, (ob. poniżej podany rysunek).



Odmiana lewoskrętna. Odmiana prawoskrętna.

Zjawisko czynności optycznej kryształów, mające zresztą charakter czysto fizyczny, dowodzi bezwątpienia, że przyczyna czynności optycznej leży w samej budowie kryształów t. j., innemi słowy, zależy od pewnego ułożenia się grup cząsteczek. Wysokość skręcania płaszczyzny polaryzacji dla różnych kryształów jest nader rozmaita, w zależności od charakteru ciała, z którym mamy do czynienia.

Do kategorii drugiej optycznie czynnych substancyj zaliczyć należy ciała, które zarówno w krystalicznym jak i niekrystalicznym (bezkształtnym) stanie (stopione lub rozpuszczone) są czynne optycznie. Podobnych ciał znamy w chwili obecnej bardzo niewiele: jest ich zaledwie 8, a należą wyłącznie do ciał organicznych, np. siarczan strychniny, winiany rubidu i cezu.

Nareszcie w kategorii ostatniej z kolei umieścimy te ciała, które tylko w stanie niekrystalicznym, a więc stopione lub rozpuszczone, są optycznie czynne. Do kategorii tej należą wyłącznie związki organiczne, których ilość jest bardzo znaczna, w chwili bowiem obecnej znamy przeszło 700 organicznych optycznie czynnych połączeń, a z każdym rokiem liczba ta się znacznie powiększa. Przeważną część optycznie czynnych związków należy do kategorii węglowodorów, jedno i wielowartościowych alkoholów, kwasów, cukrów, alkaloidów, pochodnych terpenów, kamfory i t. d.

W jakiż sposób stwierdzono, że czynność optyczna bezkształtnych substancyj

¹⁾ Ann. Chem. 167, 343.

²⁾ Berl. Ber. 23, 1, 1243.

organicznych nie zależy od pewnego ułożenia się grup cząsteczek (jak to mamy dla czynnych optycznie kryształów), lecz stanowi właściwość samej molekuly?

Chodziło o przekonanie się, czy po przeprowadzeniu danego związku w stan normalnej pary, gdy ciało to rozłoży się na oddzielne molekuly, czynność optyczna znika, co dowodzićby musiało, że ona zależy od pewnego zespołu grup molekuł. Badania w tym kierunku, polegające na oznaczaniu czynności optycznej pewnych substancyj organicznych (np. kamfory) w stanie normalnej pary, próbował uskutecznić Biot ¹⁾, a doprowadził je do pomyslnych i dokładnych wyników w 50 lat później Gernez ²⁾. Badania te jasno wykazały, że czynność optyczna badanej substancji w stanie pary pozostaje niezmienną (uwzględniając w obliczeniach warunki doświadczenia), czyli że czynność optyczna związków organicznych jest właściwością samej cząsteczki, zależną od ugrupowania się w niej atomów. Czynność więc optyczna kryształów a substancyj bezkształtnych organicznych odmienny ma charakter: pierwsza wchodzi w zakres zjawisk czysto fizycznych, druga—należy już do chemii.

Ponieważ czynność optyczna substancyj organicznych jest zależna od pewnego ugrupowania się atomów węgla, azotu, siarki i niektórych innych pierwiastków, przeto stereochemia ogólna rozpada się na poszczególne rozdziały, traktujące o istocie stereochemii każdego z tych pierwiastków z osobna: mamy więc stereochemię związków węgla, azotu, siarki oraz niedawno powstałą stereochemię związków selenu i cyny.

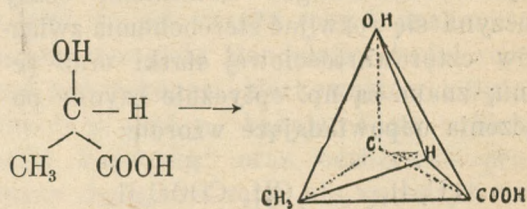
Teoria Le Bela i van't Hoffa, stanowiącą podstawy stereochemii węgla, ustala tezy następujące:

1) Każde ciało, które w swym wzorze budowy zawiera co najmniej jeden asymetryczny atom węgla, t. j. taki atom węgla, który jest połączony z czterema innymi różnorodnymi atomami lub gru-

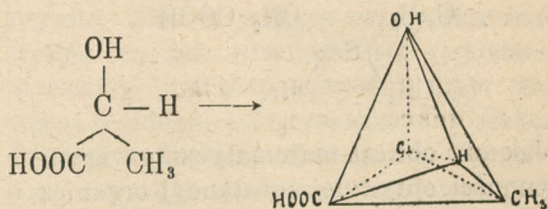
pami atomów, jest optycznie czynnem i musi istnieć zarówno w odmianie prawoskrętnej, jak i lewoskrętnej. Modyfikacje te są, biorąc bezwzględnie, sobie zupełnie równe i łącząc się ze sobą w jednakowych ilościach tworzą optycznie nieczynną czyli obojętną mieszaninę lub związek, zwany ciałem „racemicznem” lub „racematem”.

Na poniżej podanym rysunku widzimy dwie modyfikacje kwasu mlecznego, z których każda zawiera jeden asymetryczny (połączony z czterema różnorodnymi grupami: H , OH , C_3 , $COOH$) atom węgla.

Modyfikacja prawoskrętna (d)

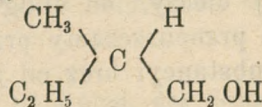


Modyfikacja lewoskrętna (l)

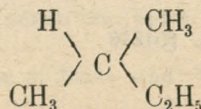


$d+l$ = optycznie obojętny kwas mleczny.

2) Czynność optyczna znika z tą chwilą, gdy nie mamy już w danym związku asymetrycznego atomu węgla: tak np. alkohol amyłowy, zawierający asymetryczny atom.



węgla, jest związkiem optycznie czynnym, podczas gdy ciało



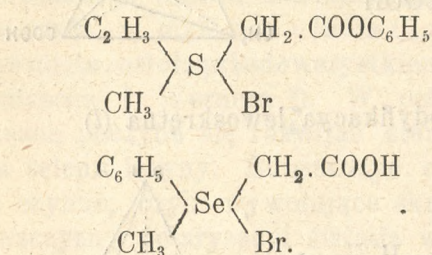
t. j. pentan, zawierający takie ugrupowanie, w którym dwie z pośród czterech połączonych z węglem grup są identyczne (grupy CH_3), jest już optycznie obo-

¹⁾ Mém. de l'Acad. de sciences 2, 114.

²⁾ Ann. scient. de l'École norm. sup. 1, 1.

jętne. W związkach organicznych, zawierających więcej niż jeden asymetryczny atom węgla, zjawiska czynności optycznej są bardziej skomplikowane, odpowiednio więc do tego wzrasta i liczba optycznie czynnych oraz racemicznych modyfikacyj, których ilość oraz charakter można określić na zasadzie istniejących wzorów matematycznych. Roztrząsanie tej sprawy zadalekoby jednak mogło nas zaprowadzić.

Co do stereochemii innych pierwiastków, sądzić należy, że asymetryczny (połączony z trzema różnorodnymi grupami atomów) atom trójwartościowego azotu nie wywołuje czynności optycznej, znane są jednak optycznie czynne związki azotu pięciowartościowego. Ostatniemi czasy poczyną się rozwijać stereochemia związków czterowartościowej siarki oraz selenu; znane są np. optycznie czynne połączenia odpowiadające wzorom:



Jak się oblicza matematycznie wartość czynności optycznej substancji organicznych i jak oznacza się ona doświadczalnie?

Wysokość czynności optycznej, wyrażającej się w skręcaniu płaszczyzny polaryzacji światła przez płynne substancje organiczne, zależy od długości warstwy badanej cieczy, od długości fal światła, które przepuszczamy przez warstwę danej substancji oraz od jej temperatury ¹⁾.

Wartość czynności optycznej (t. zw. współczynnik rotacyjny) wyraża się wzorem $[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{l \cdot d}$, gdzie

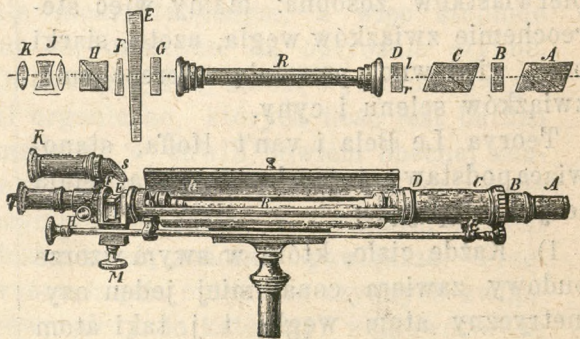
przez α oznacza się kąt polaryzacji danego rodzaju światła,
 „ l „ „ długość rurki polaryzacyjnej z badanym płynem,
 „ d „ „ ciężar właściwy badanej cieczy w stosunku do wody w 4°C,
 „ t „ „ temperaturę badanej substancji.

W badaniach nad czynnością optyczną stałych ciał organicznych rozpuszcza się je w obojętnym (optycznie nieczynnym) płynie; w tym przypadku współczynnik rotacyjny znajdujemy ze wzoru: $[\alpha] = \frac{100 \cdot d}{l \cdot c}$, gdzie c oznacza stężenie, czyli ilość gramów stałej substancji, zawartej w 100 cm³ roztworu.

Do badań nad czynnością optyczną związków organicznych służą rozmaitych systemów przyrządy polaryzacyjne (polaryskopy), które podzielić możemy na dwie kategorie:

1) właściwe przyrządy polaryzacyjne (polarystrobometry), które wymagają pewnego określonego rodzaju światła (np. płomienia sodowego) i używane są przeważnie w badaniach naukowych;

2) sacharymetry, różniące się w budowie od przyrządów poprzednich; wymagają one zwyczajnego białego światła, a stosowane są przeważnie w technice, jak to już sama ich nazwa wskazuje, do oznaczania zawartości cukru w jego roztworach.



Powyżej podany rysunek wyobraża sacharymetr systemu Soleila—Ventzkiego—Scheiblera, powszechnie używany w cukrownictwie.

¹⁾ Zwykle przeprowadza się doświadczenie w 20°C oraz zastosowuje żółte światło płomienia sodowego (odpowiadające linii D Fraunhofera).

A, *C* i *H* są to t. zw. pryzmaty Nicola ze szpātu dwójłomnego, spojone balsamem kanadyjskim wzdłuż przekątnej; *D*—okrągła płytka kwarcowa, składająca się z dwu kryształów (prawo—i lewoskrętne-go) jednakowej grubości; *G*—płytką z kwarcu; *E* i *F*—przesuwane kliny z kwarcu; *R*—rurka polaryzacyjna, napełniana cieczą badaną; *T*—luneta wysuwana; *K*—rura do obliczania kąta polaryzacji na skali zapomocą lusterka s.

Przyrząd ten z powodu niedostatecznej dokładności rezultatów nie nadaje się właściwie do ścisłych badań naukowych. Budowane przez Schmidta i Haensch'a t. zw. aparaty polaryzacyjne półcieniowe z kompensacją klinową, stanowiące znaczne ulepszenie przyrządu Soileila i Ventzkego, nie są złożone w konstrukcyi, a dają rezultaty dokładne, jak to miałem sposobność zauważyć podczas badania czynności optycznej rop naftowych.

O czynności optycznej ropy, która, jak wiadomo, składa się w przeważnej części z ciekłych i stałych węglowodorów rozmaitych szeregów i tylko w nieznaczej ilości zawiera związki innych pierwiastków (tlenu, azotu, siarki) oraz domieszki mineralne, stanowić muszą zawarte w niej optycznie czynne substancje organiczne, a więc związki, zawierające asymetryczne atomy węgla.

Ponieważ zaś czynność optyczna ropy, wobec danych nauki współczesnej, musi niewątpliwie znajdować się w ścisłym związku z jej pochodzeniem z substancji organicznych (na co jednak nie wszyscy uczeni się zgadzają), zjawiska więc czynności optycznej ropy niepodobna oddzielić od jej genezy: obadwa te, nader ciekawe zagadnienia są ściśle ze sobą związane—i jako takie traktowane będą w rozprawce niniejszej.

Badania nad czynnością optyczną ropy i jej pochodnych, datują się właściwie od niedawna, bo dopiero od roku 1904. Są jednak wskazówki, że już wcześniej pewne próby w tym kierunku były podejmowane.

Już w 1835 roku Biot ¹⁾ miał do czynienia z substancją olejowatą, która silnie skręcała na lewo płaszczyznę polaryzacji światła; substancja ta należała do rzędu olejków eterycznych, a Biot nazywa ją „le naphte“; niestety, trudno było dowieść obecnie, że uczony ten miał rzeczywiście do czynienia z prawdziwą naftą: są nawet pewne poszlaki, że badana przezeń substancja nie była wcale naftą, że miano „le naphte“ mogło być nadawane w owym czasie wszystkim płynom olejowatym wogóle, nie zaś specyalnie olejowi ziemnemu, czyli ropie.

Że zagadka wewnętrznej struktury ropy interesowała już przed 30 laty umysły wybitnych badaczy, widzieć można z tego, że już w 1878 roku ²⁾ znakomity uczony rosyjski Mendelejew badał ropę pod mikroskopem. Markownikow i Ogłoblin ³⁾ w 1884 r., badając t. zw. „białą naftę kaukaską“ oraz bezbarwne produkty destylacji ropy nie zauważyli żadnego skręcania płaszczyzny polaryzacji światła. W 1897 r. Benedikt ⁴⁾ twierdził, że ropy, ogólnie biorąc, są optycznie nieczynne, choć w jednym przypadku zauważył on, jak również Pelgry ⁵⁾ słabo wyrażoną czynność optyczną ropy. Od czasu Waldena, który zaznaczył ⁶⁾ wielką doniosłość badań nad optyczną czynnością ropy dla chemiczno-geologicznych teoryj powstania jej w naturze, poczyną się cały szereg celowo przeprowadzonych badań w tej dziedzinie. Na jednym z posiedzeń rosyjskiego Towarzystwa Chemicznego w 1904 r. ⁷⁾ Czugajew zwrócił uwagę na zjawisko czynności optycznej ropy, zastrzegając się jednak, że fakt ten nie

¹⁾ Mém. de l'Acad. des Sciences (1835) 13, 140—143.

²⁾ Neftianaja promysl. w Pensylwanii i na Kawkazie.

³⁾ Žurn. russk. fiz. chim. Obszczerstwa 15, 237.

⁴⁾ Analyse d. Fette und Wachsarten (1897), 206.

⁵⁾ Holde—Unters. d. Schmiermittel (1897) 80—81.

⁶⁾ 25 Jahre stereochem. Forschung.—(1900) Naturwiss. Rundschau № 12—16.

⁷⁾ 24 kwietnia.

może, zdaniem jego, decydować na korzyść organicznej hipotezy powstania ropy w naturze. Uwaga ta nie pozostała bez skutku, wywołując niezmiernie ożywione debaty na szpaltach pism naukowych. Rakuzin jednocześnie przedstawił rezultaty swych badań nad czynnością optyczną ropy oraz wyraził przekonanie, że czynność optyczna ropy stanowi dowód jej powstania z substancji organicznych. Badając w przyrządzie polaryzacyjnym ropy rozmaitego pochodzenia (Kaukaz, Pensylwania), Rakuzin stwierdził, że skręcają one płaszczyznę polaryzacji światła na prawo, czyli że ropy jest właściwa pewna czynność optyczna, która, jak dodaje później ¹⁾, wzrasta razem z ich ciężarem właściwym, nie zmienia się z biegiem czasu i musi być zależna od pewnej optycznie czynnej substancji, znajdującej się we wszystkich optycznie czynnych gatunkach ropy.

Walden ²⁾ uznaje, że czynność optyczna ropy i jej produktów przemawia niewątpliwie na korzyść organicznej hipotezy powstawania ropy w naturze; dodaje przytem, że zjawisko to dowodzi obecności w ropie asymetrycznych atomów węgla, azotu i siarki i jest poważnym argumentem przeciwko teoryom powstawania ropy w naturze przez działanie węglików metali na wodę, głoszonym przez zwolenników nieorganicznej hipotezy powstawania ropy (Mendelejew, Moissan, Berthelot i inni). Jednocześnie jednak Walden opowiedział się wtedy za tworzeniem się ropy z ciał organicznych przeważnie roślinnego, ongi istniejącego świata, wbrew Englerowi, który już w r. 1888 ³⁾ wygłosił teorię powstawania ropy w naturze z resztek tłuszczowych organizmów zwierzęcych, żyjących ongi w głębinach morskich. Do wniosku tego, że właśnie substancje roślinnego, a nie zwierzęcego świata musiały tworzyć ropę, Walden dochodzi na

zasadzie badań porównawczych nad czynnością optyczną substancji zwierzęcych (np. tran, lanolina) oraz produktów pochodzenia roślinnego (węgiel brunatny, bursztyn i t. d.).

Utrzymuje, że królestwo roślin daleko bardziej niż królestwo zwierząt, obfituje w substancje czynne optycznie, z tego więc powodu to pierwsze główny udział mieć musiało w sprawie powstawania ropy w naturze, chociaż jednak, zależnie od warunków lokalnych, i fauna morska w reakcji tej mogła uczestniczyć mniej, albo więcej.

Julian Bartnicki.

(c. d. n.)

DWA JUBILEUSZE.

1. Chemia ogólna. W roku 1863 H. Sainte-Claire Deville ogłosił pierwsze swe doświadczenia odnoszące się do dysocjacji pod wpływem ciepła związków chemicznych, które zaliczamy do najtrwalszych. Poglądy, wyprowadzone z tych doświadczeń, w wysokim stopniu zmieniły bardzo wiele zasadniczych pojęć, dotyczących powinowactwa chemicznego, a w dalszem rozwinięciu stały się punktem wyjścia dla najważniejszych sposobów badania i kryteriów eksperymentalnych w całym dziale współczesnej nauki fizyczno-chemicznej, pozwalając wprowadzić metodę matematyczną rozwiązania przebiegu zjawisk. Szczególnie ważnem rozszerzeniem dzieła Devillea stały się badania Franciszka Raoult'a, który, we dwadzieścia przeszło lat po pierwszym, wprowadził pojęcie dysocjacji elektrolitycznej jako wynik rozległych i głębokich studyów nad zachowaniem się i własnościami fizycznymi roztworów rozcieńczonych. Wiadomo powszechnie, jakie znaczenie dla rozwoju pojęć chemicznych zdobyła sobie ta „nowa teoria elektrochemiczna“ ze swemi poglądami na istotę ciśnienia osmotycznego i przewodnictwa elektrycznego w roztworach. Nie mniejszy wpływ ta nowa

¹⁾ Posiedzenia ross. T-wa chem. 22 i 29 maja 1904.

²⁾ Tamże oraz Chem. Zeit. (1906), 391.

³⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. (1888) 136, 183, 269, 1816.

gałąź chemii wywarła na inne nauki doświadczenia o przyrodzie: można powiedzieć, że w tej chwili wszystkie znajdują się pod jej kontrolą w wielu swych zadaniach szczegółowych. Ogólna zaś filozofia przyrody—nauka o materii—pożywała w tej doktrynie trwałą i mocną podstawę dla swych wniosków. Wielu jeszcze innych członków Tow. chem. francuskiego położyło zasługi na tem samem polu, opracowując szczegóły lub wciągając w zakres badania najrozmaitsze zjawiska. Wspomnimy o doświadczeniach Ponsota nad kryo-solami i kryohydratami, o ważnych badaniach Lemoinea nad zjawiskiem przechodzenia fosforu białego w czerwony i odwrotnie, a dalej—nad dysocjacją jodowodoru. Lemoine badał także zjawiska dysocjacji pewnych związków organicznych pod działaniem światła. Do tego działu należą również ważne poszukiwania A. Etarda nad rozpuszczalnością soli w wodzie i w różnych rozpuszczalnikach organicznych.

Około r. 1864 Marcelin Berthelot, wówczas prezes Tow. chem. franc., razem z członkiem tego stowarzyszenia, Péanem de Saint-Gille, podjął obszerny cykl badań nad przebiegiem eteryfikacji. Z badań tych wypływać się zdawała myśl, którą Berthelot sam już dalej rozwijał z właściwym sobie imponującym nakładem energii i pracowitości, że tajemnicza siła, rządząca zjawiskami chemicznymi, owo „powinowactwo“, tak zagadkowe dla badaczy, może znaleźć miarę dla siebie w ilościach ciepła, wydzielającego się albo pochłanianego podczas przemian chemicznych. Więcej niż dwadzieścia lat Berthelot z całym zastępem swych uczniów i pomocników poświęcił na doświadczenia uzasadnienie tej myśli, mierząc ciepła utajone topienia się, rozpuszczania i ulatniania, ciepła właściwe niezliczonej ilości ciał najrozmaitszych, ciepło tworzenia się osadów, przechodzenia odmian alotropicznych lub izomerycznych jednych w drugie i mnóstwo innych przejawów, związanych z tą sprawą. Wielka grupa młodszych badaczy, de Forcrand, Le Chatelier, Delépine, Louguinine, Massol,

Lemoult i wielu jeszcze innych, opracowywała szczegóły tej nowej dziedziny badania pod okiem mistrza, wzbogacając faktyczną stronę termochemii olbrzymią ilością nowych faktów, ściśle i wielostronnie zbadanych. Jakkolwiek idea zasadnicza termochemii okazała się niemożliwą do dowiedzenia, chemia jednak ogólna zdobyła skutkiem tej pracy ogromną ilość faktów i wskazówek, że wspomnimy tu tylko o wykryciu stosunków pomiędzy ciepłem spalania związku a istnieniem podwójnych i potrójnych złączeń w cząsteczce, pomiędzy temże ciepłem a funkcją tlenu w składzie związku i t. p. Nauki zaś pokrewne, i w szczególności fizjologia, w darze od termochemii otrzymały całe snopy jasnych promieni światła. W bliskim też stosunku z badaniami termochemicznymi pozostają studia nad materjami wybuchowemi, w których, tak samo, jak w doświadczeniach, mających na celu czystą teorię, podziwiać musimy na każdym kroku pomysłowość Berthelota jako eksperymentatora. Za jeden z jej dowodów służyć może rozpowszechniona dzisiaj w pracowniach naukowych „bomba Berthelota“, której wielostronne zastosowania ułatwiają w wysokim stopniu zadania chemii doświadczalnej.

Jeszcze na kilka lat przed założeniem Towarzystwa Ludwik Pasteur ogłosił (1852) swoje spostrzeżenia, dotyczące skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego przez pewne ciała krystaliczne. Gdy poznał, że wiele związków, obojętnie zachowujących się względem światła spolaryzowanego, pod różnemi wpływami ulegać może szczególnemu rozdwojeniu na dwie modyfikacje optycznie czynne i różniące się między sobą nie tylko odwrotnością działania optycznego, ale i ułożeniem płaszczyzn krystalicznych, wywnioskował, że skład chemiczny, budowa krystaliczna i własności optyczne znajdują się w ściślejszej pomiędzy sobą zależności. Znaleziona przez Pasteura metoda rozdzielania na prawo i lewo-skrętne związków t. zw. racemicznych, polegająca na działaniu na ich roztwory pewnych mikroorganizmów, zwróciła

uwagę tego uczonego na sprawy fermentacyjne i w tym kierunku poszły już dalsze jego wiekopomne badania, o których znajdziemy sposobność wspomnieć jeszcze dalej. Chemiczno-teoretyczna zaś strona tej kwestyi, podjęta przez Achillesa Le Bela, doprowadziła tego ostatniego do teorii budowy przestrzennej cząsteczek związków, w szczególności organicznych. Działanie bowiem na światło spolaryzowane wywierają takie tylko ciała, w których budowie przypuścić możemy pewną dysymetrię, spowodowaną przez ułożenie niejednakowych rodników albo atomów dokoła atomu węgla. Wiadomo, że jednocześnie (1874) ta sama idea i pod temi samemi wpływami spostrzeżeń Pasteura narodziła się w umyśle van't Hoffa w sposób zupełnie samodzielny. Wielką zasługą Le Bela było poparcie wywodów teoretycznych doświadczałnemi syntezami związków czynnych optycznie, przedtem nieznanych. Bogate żniwo ważnych faktów naukowych, zebrane na polu badania stosunków pomiędzy składem i budową związków chemicznych a ich działaniem na promień światła, bardzo znacznie pomnożone było przez studia w różnych dziedzinach zbliżonych. Tak Moureu badał załamanie i rozpraszanie molekularne światła w związkach organicznych. Haller oznaczał wpływ budowy cząsteczek tych związków na polaryzację. Szczególnie ważne tutaj spostrzeżenia poczynił Freundler, który powiązał własności optyczne ciał organicznych z zachowaniem się kryoskopicznem ich roztworów. Nakoniec, badania spektroskopowe, w których ogromne zasługi położyli Lecoq de Boisbaudran, Demarçay, Urbain i wielu innych członków Towarzystwa chemicznego francuskiego, zbliżają się także bardzo do tego działu nauki, który zajmuje się stosunkami pomiędzy światłem a własnościami chemicznymi materii. Niektóre szczegóły z zakresu tych badań zostaną jeszcze wspomniane następnie.

Teraz wspomnieć wypada o zasługach dla chemii ogólnej, jakie położył Cailletet, skraplając poraz pierwszy w r. 1877 szereg gazów, uważanych przedtem za

„doskonałe“, t. j. niedające się doprowadzić do stanu cieczy. Zniósł on przede wszystkim sztuczną grupę wyjątkowych ciał przyrody, a z drugiej strony—stworzył metodę, która wzbogaciła naukę mnóstwem pierwszorzędного znaczenia faktów i wniosków.

2. Chemia nieorganiczna. W ciągu półwiecza spis pierwiastków chemicznych został powiększony o 22 ciała nowo odkryte: z nich 10 zostało poraz pierwszy wydzielonych przez członków Tow. chem. francuskiego. Pierwszym co do czasu (1862) był tal, który wprowadzie na rok wcześniej został dostrzeżony spektroskopicznie przez Crookesa, lecz wydzielenia go ze związków i zbadania jego własności dokonał Lamy. Lamyego więc uważać należy za istotnego odkrywcę talu na tej samej zasadzie, która odkrycie fluoru każe przypisywać Moisanowi, jakkolwiek istnienie tego chlorowca i elementarna jego natura były przyjmowane przez wielu chemików bodaj od samego początku wieku XIX. W dziejach odkrycia pierwiastków podobne zdarzenia powtarzają się zresztą nieraz. I gal, wydzielony w r. 1875 przez Lecoq de Boisbaudran, również był przewidywany przez Mendelejewa na zasadzie jego układu pierwiastków, a jednak nikt uważać nie może chemika rosyjskiego za odkrywcę tego metalu. Tenże Lecoq wydzielił i zbadał samar (1879), a nadto, na wzór tego, co z talem uczynił Crookes, przygotował poniekąd odkrycie dysprozu, wyznaczając charakterystycznie jego linie widmowe. Kierując się niemi, Urbain wydzielił rzeczywiście ten pierwiastek i poznał jego własności. I jeszcze raz powtórzyło się toż samo z europem, spektralnie zaznaczonym przez Lecoq, lecz otrzymanym poraz pierwszy przez Demarçaya (1901), gdy historia terbu przypomina do pewnego stopnia dzieje fluoru, nazwa bowiem tego metalu figurowała w spisie pierwiastków od czasów Mosandra, t. j. od pierwszych lat ubiegłego stulecia, lecz odnosiła się do ciał, zawierających w sobie zaledwie ślady istotnego terbu, otrzymanego w stanie czystym i zbadanego dopiero w roku

1905 przez Urbaina. Lecz ponad wszystkie odkrycia wymienione bezporównania ważniejszym okazało się dobrze czytelnikom „Wszechświata” znane odkrycie radu (1898) i jednocześnie dostrzeżonego polonu, przez które Piotr Curie i żona jego, Marya ze Skłodowskich wprowadzili nie tylko chemię, ale i całą, rzecz można, naukę o przyrodzie, na nowe, nieprzewidywane tory. Wspomnianej liczby 10 dopełnia bliski radu i polonu aktyn, znaleziony przez Debierna w 1904 r.—Do tych studyów nad pierwiastkami zbliżają się z jednej strony ciekawe i ważne badania Troosta i Hautefeuillea nad skropleniem ozonu, z drugiej zaś — subtelne i bogate we wnioski poszukiwania, które Moureu przeprowadził nad gazami szlachetnymi, argonem, helem i neonem, oznaczając ich ilość, wyziewaną przez pewne źródła mineralne francuskie i z ich obecności w tych źródłach wyprowadzając ważne poglądy na stan wewnętrzny głębokich warstw skorupy ziemskiej.—Tu wreszcie wspomnieć też należy o szeregu prac z kierunkiem bardziej technicznym, które Devillea doprowadziły do nowych metod otrzymywania sodu i glinu i o innym, wykonanym we wspólnie z Debrayem, które pozwoliły w sposób racjonalny zmienić całkowicie metody wydzielania metali platynowych. Także sam charakter posiadają niedawno ukończone poszukiwania Güntza nad otrzymywaniem wapniowców. Czysto teoretycznymi zaś nazwać można piękne studia spektroskopowe Urbaina, przez które ten badacz doszedł do ścisłego i niewątpliwego scharakteryzowania gadolinu, samaru, terbu i dysprozu, i dopiął całkowitego rozdzielenia tych ciał, niezmierznie sobie bliskich, zapomocą frakcyonowanych strąceń i krystalizacyj.

Przyczynki do znajomości związków nieorganicznych, zdobyte przez członków Tow. chem. francuskiego, imponują wprost swoją liczbą i w wielu razach doniosłością. Za ledwie w postaci suchego spisu możemy tu uwzględnić najważniejsze. Do takich zaliczyć wypada badania Jolyego nad niobanami i wanadanami oraz nad związkami osmu i rutenu; klasyczne

studya Dittea nad uranianami; Leidiégo— nad związkami cyanowemi rodu i pewnemi związkami osmu; frakcyonowanie związków ytrowych i dydymowych przez Urbaina i Lacombea; badania, które Aloy przeprowadził nad uranem; obszerne i ważne poszukiwania, których dokonali Verneuil i Wyrouboff nad rozdzieleniem tlenków, zawartych w minerałach certytowych i związane z powyższem zadaniem spostrzeżenia tychże uczonych nad składem soli metali ziem rzadkich; ciekawy szereg badań, które Recoura przeprowadził nad budową bardziej złożonych związków chromu, nad sulfochromianami, chromosiarczanami i chromosulfochromianami. Tu także należą badania Joannisa nad amidkami i chloroamidkami potasowców oraz nad metaloamonami i ich związkami. Na oddzielne wspomnienie zasługiwałoby także ważne odkrycie azotków metalicznych, stanowiące jeden z licznych dorobków naukowych Sabatiera i Senderensa.

Towarzystwo chemiczne Francyi, jakkolwiek poczet główny jego zasług przypada na naukę teoretyczną, nie usuwało nigdy z programu swych zajęć zastosowań chemii. Jednym z pierwszych prezesów Towarzystwa (1862) był odkrywca niegdyś bromu, Balard, który jeszcze wcześniej przeszedł na drogę techniczną i przemysłowi francuskiemu wielkie oddał usługi jako założyciel i kierownik dożywotni warzelni soli w Salindres. Był to pierwszy zakład, który z wody morskiej, oprócz soli kuchennej, wydobywał ważne dla przemysłu związki bromowe, potasowe i magnezowe, używając w tym celu metod wynalezionych przez Balarda. Schützenberger i Lauth, dwaj alzateczycy z rodu lecz francuzi z przekonania, zasłużyli się wielce przemysłowi farbiarskiemu. Wilm przeprowadził pomnikowe badania nad wodami mineralnemi Francyi. Wieloma zadaniami, dotyczącemi przemysłu chemicznego, zajmował się z wielkim powodzeniem Scheurer-Kestner, również alzateczyk, który, jako senator państwa francuskiego i posiadacz wielkiej fortuny, stosunkami swemi i ofiarnością w wysokim stopniu przyczyniał się do

materyalnego rozwoju Towarzystwa. Na polu przemysławem pracowali także z wielkiem powodzeniem Lindet, Garros, Guillaume, Sidot i bardzo wielu innych.

Niepodobna wreszcie pominąć milczeniem i tej okoliczności, że znaczna liczba studyów chemicznych, podjętych w celu wyłącznie teoretycznym, staje się następnie punktem wyjścia dla zastosowań. Tu zaznaczyć wypada choćby takie świetne fakty, jak fabrykacja rubinów Fremyego i Verneulla, otrzymywanie węglików, a w szczególności węgliku wapnia Moissana, przygotowywanie środków wybuchowych, opierające się dzisiaj na zasadach wskazanych przez doświadczenia gabinetowe Berthelota i Le Chateliera, ogromne postępy metalurgii, ceramiki i szklarstwa, również zapoczątkowane w pracowni naukowej.

Br. Znatowicz.

(dok. nast.)

O ŚWIETLE UGIĘTEM, SIATKACH DYFRAKCYJNYCH I O SPEKTROSKOPIE SCHODKOWYM.

Siatki Rowlanda przyczyniły się niesłychanie do rozwoju analizy widmowej; sam wynalazca położył na tem polu niezmiernie zasługi. Podaliśmy powyżej wzór, który wiąże kąt uginania się światła z długością fali, rzędem widma i odstępem między dwoma elementami siatki ($\sin \varphi = n \frac{\lambda}{a}$); doświadczenie daje wszyst-

kie wielkości, oprócz λ , długości fali, którą można z wzoru tego obliczyć. Wiele doświadczeń w optyce fizycznej daje możność oznaczenia λ , ze wszystkich jednak sposobów sposób siatki daje wyniki najdokładniejsze. Rowland zapomocą siatki wklęsłej oznaczył długość fali dla przeszło 1 100 linii w widmie słonecznem i w widmie łuku elektrycznego. Nie wchodząc w bliższe szczegóły metody tych pomiarów, zaznaczymy, że stanowiła ona zupełnie oryginalny pomysł fizyka amerykańskiego. Właściwie mó-

wiąc, siatka wklęsła pozwoliła mu oznaczyć z niesłychaną ścisłością stosunek długości fal dla różnych linii; wystarczyło tedy oznaczyć bezwzględną wartość dla jednej linii, aby tem samem mógł oznaczyć w przyjętych jednostkach długość fali wszystkich innych linii. Jeden z uczniów Rowlanda, Bell, dokonał z nadzwyczajną starannością pomiaru bezwzględnego długości fali dla linii D—sodowej; Rowland wziął średnią z liczby otrzymanej przez Bella i najbardziej wiarogodnych liczb, otrzymanych przez innych uczonych. W ten sposób ułożył wzorcową tablicę długości fal dla tysiąca przeszło linii, która to tablica jest nicią przewodnią we wszystkich poszukiwaniach z zakresu analizy widmowej. Podajemy tu długości fali dla trzech linii kadmu podług tablicy wzorowej.

Linie Cd.	Długość fali w jedn. Ångstroema
	(1 Å = 10^{-8} cm)
czerwona	6 438, 680
zielona	5 086, 001
niebieska	4 800, 097

Kto zna trudności pomiarów fizycznych, tego niemało zdumiewać będzie ilość znaków dziesiętnych, które podaje Rowland; był on przekonany, że błąd wynosi w każdym razie mniej niż 0,01 Å. Jednak w wypadku tym, jak i w wielu podobnych, przeceniono ścisłość osiągniętą. Przekonały o tem późniejsze poszukiwania niezmiernie utalentowanego badacza angielskiego w dziedzinie optyki fizycznej Michelsona. Michelson skonstruował piękny przyrząd, oparty na interferencyi światła, który pozwolił mu zmierzyć długość fali dla niektórych szczególnie ostrych linii widmowych z dokładnością, jakiej sobie dotychczas nie wyobrażano w pomiarach optycznych. Oto liczby które otrzymał on dla tych samych linii Cd.

Linie Cd.	Długość fali w jedn. Ångstroema
	(zapomocą „interferometru” Michelsona)
czerwona	6 438, 472 2
zielona	5 085, 824 0
niebieska	4 799, 910 7

Rozczarowanie nasze jest wielkie. Wszystkie liczby Rowlanda różnią się od liczb Michelsona o 0, 19 Å (mniej więcej). Jakie jest źródło tego błędu bądź-co-bądź dość znacznego? Rzecz ta nie jest jeszcze zupełnie wyjaśniona. Przedewszystkiem nie ulega wątpliwości, że wartości bezwzględne dla linii D nie są dość ściśle; dalej Rowland był tak głęboko przekonany, że linie Fraunhofera, które są odwróceniem linii widmowych pierwiastków ziemskich, posiadają ściśle tę samą długość fali, co i ostatnie, że nie wahał się poprawiać pod tym względem danych doświadczenia. Jednak badania późniejsze wykazały, że długość fali zależy od warunków powstawania widma (np. od ciśnienia) i że poprawki Rowlanda były nieuzasadnione.

Faktem jest niezbitym, że wartości otrzymane przez Michelsona są zupełnie ściśle; błąd przypuszczalny nie przenosi

$\frac{1}{4\,000\,000}$ mierzonej wielkości. Jest to dokładność równa tej, jaką osiągnięto w pomiarach metra wzorcowego i dlatego wielu fizyków proponowało, aby długość fali dla jednej z linii kadmowych obrać za nową jednostkę, gdyż należy przypuszczać, że powstawanie drgań świetlnych daje większą gwarancję niezmienności, niż sztaba metalowa. Projekt ten nie wszedł jednak dotychczas w życie.

Nie możemy tu wchodzić w bliższe szczegóły pięknych i interesujących badań Michelsona; spróbujemy jednak zapoznać czytelników z jego wspianym pomysłem nowego przyrządu do analizy widmowej o dyspersji przewyższającej wszystko to, co dotychczas na tem polu osiągnięto. Aby zrozumieć genezę tego pomysłu, musimy powrócić do naszego równania dla siatek dyfrakcyjnych

$$\sin\varphi = n \frac{\lambda}{a}, \text{ a lepiej do wynikającego zeń}$$

$\Delta\varphi = n \cdot \frac{\Delta\lambda}{a}$ (ob. wyżej). Dotychczas starano się powiększyć dyspersję, zmniejszając odstęp a pomiędzy elementami siatki; Michelson zwraca uwagę na współczynnik n , który daje rząd widma. Obec-

nie zwykle dokonywamy spostrzeżeń w widmie 2-go lub 3-go rzędu, gdyż widma wyższego rzędu dają zbyt słabe światło. Michelson zadaje sobie pytanie, czy nie możnaby przenieść spostrzeżeń na widmo setnego rzędu np., i zastanawia się, czyby się nie udało jakim sposobem tam właśnie skoncentrować całe światło. Dochodzi do wniosku, że ten sam skutek można osiągnąć inną drogą. Widma wyższego rzędu charakteryzuje ta okoliczność, że interferują tu promienie o bardzo wielkiej różnicy dróg (ob. fig. 2-gą; wraz z kątem φ , a więc z rzędem widma, wzrasta i odcinek AC). Michelson osiąga to układając płytki szklane jedna za drugą w postaci schodów, (ob. fig. 3-cią). O stosunku różnych czę-

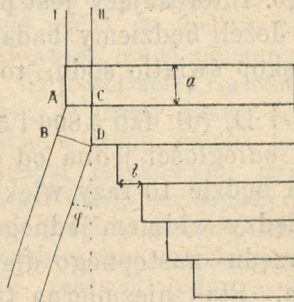


Fig. 3.

ści mogą dać wyobrażenie następujące liczby: jeden z przyrządów Michelsona składał się z 20 płytek, grubości 18 mm każda; szerokość stopnia (b na rys.) wynosiła 1 mm. Przyrząd ten Michelson nazywa spektroskopem schodkowym ¹⁾.

Aby zrozumieć działanie tego przyrządu, rozpatrzmy dwa promienie I i II, z których pierwszy przechodzi tylko przez pierwszy stopień, drugi zaś—przez pierwszy i drugi razem. Po wyjściu obadwa te promienie ugną się i będzie je można zebrać zapomocą lunety, która tworzy z prostopadłą kąt φ . Od kreski AB drogi obudwu promieni będą jednakowe. Są one również jednakowe aż do punktów A i C . Różnica polega na tem, że promień pierwszy przechodzi drogę AB w powietrzu, zaś promień

¹⁾ Michelson. The échelon spectroscope. Astroph. Journal 1898. 8 p. 37.

II—drogę CD w szkło; odcinek CD jest większy od AB i to znacznie, bo schodki są dość grube. Zresztą drogę CD wykonywa promień świetlny w szkło, gdzie długość fali jest półtora raza mniejsza, niż w powietrzu. Tak więc promień I wyprzedzi promień II-gi o jakie kilkadziesiąt fal. Podobne zjawisko zachodzi w zwykłych siatkach dyfrakcyjnych tylko w widmach niezmiernie wysokiego rzędu. Dobry spektroskop schodkowy posiada zdolność rozdzielania linii widmowych taką, jaką mogłaby dać doskonała siatka o pół miliona rys.

Jednakże spektroskop schodkowy posiada i swoje ciemne strony. Najważniejszą z nich jest to, że w nim widma różnych rzędów są niezmiernie bliskie jedno drugiego. Interesujący jest przykład konkretny. Jeżeli będziemy badali przez ten spektroskop światło sodu, to ujrzymy linie D_1 i D_2 (dł. fali 5 896 i 5 890 Å) na znacznej odległości jedna od drugiej. Odległość ta będzie 10 razy większa, niż odstęp pomiędzy widmem jednego rzędu a widmem rzędu następnego dla każdej linii z osobna. Stąd niezmierna trudność obserwacji; widma różnego rzędu mogą pokrywać widma linii sąsiednich i t. d. Tylko wtedy będzie można otrzymać obiedwie linie jedną koło drugiej, przed widmami wyższego rzędu, kiedy różnica w ich długościach fali wynosi $\frac{1}{15}$ tej samej różnicy dla linii D_1 i D_2 sodu. Aby uniknąć zamieszania w liniach, ustawia się przed spektroskopem schodkowym inny jeszcze przyrząd widmowy o dość znacznej dyspersyi, tak, że na szparę spektroskopu schodkowego pada światło prawie jednorodne.

Pomimo tych trudności w obserwacjach, spektroskop schodkowy oddał już duże usługi w badaniu rozszczepienia linii widmowych w polu magnetycznym (zj. Zeemena) i, być może, pomocnym będzie i w innych podobnych poszukiwaniach. Cena tego przyrządu jest bardzo wysoka. Pochodzi to stąd, że różnica w grubościach płytek powinna być mniejsza niż jakaś dwudziesta część fali świe-

tlej, inaczej mówiąc, niż sto tysięczna część milimetra. Trudno sobie wyobrazić, jak wielką zręczność trzeba posiadać, aby warunek ten urzeczywistnić. Płytki szlifuje się możliwie dokładnie na oko, a potem bada się je optycznie, zapomocą interferencji światła, i stopniowo doszlifowuje się je. Z optyków europejskich spektroskopy schodkowe wyrabia sławny Hilger w Londynie.

St. Landau.

KRONIKA NAUKOWA.

Oddzielanie tlenu od azotu. Wiadomo, że powietrze skroplone można frakcyonować i w ten sposób oddzielać części składowe, a zwłaszcza tlen i azot. Badacz niemiecki Erdmann, proponuje stosować w danym razie nową metodę. Kiedy w próżni paruje powietrze ciekłe, otrzymujemy masę krystaliczną skutkiem krystalizowania się azotu. Erdmann przypuszcza zatem, że można użytkować to zjawisko dla celów technicznych w celu oddzielania tlenu i azotu. Różnica punktów topliwości azotu (60° absol.) i tlenu (40° abs.) jest w rzeczy samej znaczniejsza, aniżeli ich punktów wrzenia.

r.

Wiek Pithecanthropusa. W. Volz w „Globe” z r. 1907 kwestyonuje dotychczas przyjmowany wiek Pithecanthropusa i przesuwa jego egzystencję z pliocenu do okresu czwartorzędowego, mianowicie do dyluwium. Twierdzenie to opiera na badaniach, które prowadził w ciągu lat 1904 do 1906 nad produktami wulkanów na Sumatrze i Jawie. Szczątki Pithecanthropusa, jak wiadomo, zostały znalezione w pobliżu Trinil, w łóżysku rzeki Solo, w dolnych warstwach tufu, będącego produktem dziś jeszcze słabo działających wulkanów: Kukusan i Lawu, — na staropliocenicznym druzgotach. Otóż, porównując wulkany te z innymi wulkanami Jawy i Sumatry, Volz dochodzi do wniosku, że powstanie ich należy odnieść do okresów młodszych, mianowicie Kukusan może być co najwyżej starodyluwialny, a Lawu jeszcze późniejszy; stąd i tufy tych wulkanów mogą sięgać najdalej starszego dyluwium. Na podstawie tych obserwacji Volz twierdzi, że warstwa, w której spoczywał Pithecanthropus wiekiem swym nie przekracza wprawdzie starszego dyluwium

lecz zarazem i nie przekracza młodsze-
go i prawdopodobnie odpowiada okresowi środ-
kowo-dyluwalnemu. Volz poczytuje Pithe-
canthropusa za małą człokształtną ko-
palną i przypuszcza, że żył on w Indonezyi
jednocześnie z człowiekiem dyluwalnym,
lecz nie zdołał osiągnąć wyższego rozwoju,
ku któremu kroczył.

K. Stołyhwo.

Czaszki polinezyjskie. W „Veröffentlich.
d. Kg. Museum f. Völkerkunde“, Berlin, 1907
prof. Luschan zamieszcza ciekawe sprawo-
zдание z badań swych nad 168 czaszkami
z wysp polinezyjskich, ze zbiorów Baesslera,
Thileniusa, Reiskea i von den Steinena.
Z pośród nich 28 pochodzi z wysp Marke-
zas, 30 z Taiti, 23 z Mangaia, wreszcie 87
z Nowej Zelandyi. Przedewszystkiem znaj-
dujemy tu drobiazgowy opis każdej poszcze-
gólnej czaszki, ujawniający wiele intere-
sujących znamion. Szczególniej ciekawe są
dwa przypadki wyleczonej trepanacji u cza-
szek z wysp Markezas, co potwierdza da-
wniejsze wiadomości, dotyczące dokonywa-
nia tego rodzaju zabiegów chirurgicznych
na wyspach rzeczonych. Na trzeciej cza-
sce widać szparę w okolicy lewego szwu
lambdy, którą Luschan poczytuje także za
znak podobnej operacji. Również i wglę-
bienie, widoczne na kości czołowej w po-
bliżu bregmy na jednej z czaszek nowo-
zelandzkich możnaby uważać za ślad nie-
dokończonej trepanacji; jednak rycina przed-
stawiająca rzeczoną czaszkę każe przypusz-
czać raczej, zgodnie z autorem, że chodzi
tu o rozpoczęty proces próchnienia kości,
być może spowodowany przez przymiot.
Ciekawa z punktu filogenezy jest czaszka
z Taiti, posiadająca krese skroniową najwyż-
szą (linea tempor. suprema), podobnie jak
to jest na czasce ze szczepu Pah-Ute, opi-
sanej przez Virchowa, — oraz czaszka kobiety
ze szczepu Maorów, u której widać na kra-
wędzi aperturę pyriformis wązki pasek kost-
ny długi 12 mm, oddzielony szwem od wy-
rostka czołowego szczęki górnej. P. Lu-
schan przypuszcza, że mamy tu do czynienia
ze szczytami kości międzyszczękowej, któ-
ry uległ zachowaniu. Niemal we wszyst-
kich czaszkach zbadanych przez Luschaną
zęby są niezmiernie silnie starte i w licz-
nych przypadkach alweole uległy zniszcze-
niu przez ropienie. U wielu osobników znać
na stawach szczękowych objawy natury ar-
tretycznej. Badacz przypuszcza, że owo
silne starcie zębów zostało spowodowane
nie tylko przez gatunek pożywienia, lecz za-
razem i przez techniczne zastosowanie zę-
bów, np. do zmiekania zapomocą żucia
twardych włókien używanych na tkaniny
lub plecionki. Przypuszczenie to potwier-
dzają nieliczne wprawdzie wiadomości o oby-

czaju Nowozelandczyków żucia sitowia w ce-
lu uczynienia go miękkim i giętkim,
a więc podatnym do plecienia. Po kolejnym
opisie wszystkich czaszek Luschan podaje
tablice pomiarów indywidualnych, poczem
następuje opis poszczególnych grup na pod-
stawie korelacji znamion, które zdają się
być im właściwe. Jest to więc ciekawa
próba określenia cech rasowych tych tak
mało znanych plemion. Z zestawienia tego
wynika np., że u mieszkańców wysp Mar-
kezas występuje połączenie stosunkowo zna-
cznej długości czaszki z jej małą pojemno-
ścią. U grupy Maori z Nowej Zelandyi
uderza przedewszystkiem obszerna skala po-
jemności czaszki. Badacz tłumaczy ten
objaw zarówno obszerną skalą wzrostu, wła-
ściwą mieszkańcom Oceanii, jak również
znacznym rozwojem inteligencji i niekiedy
wprost fenomenalną pamięcią niektórych
szczepów polinezyjskich. W ten sposób wy-
jaśnia stosunkowo dość znaczny procent
bardzo pojemnych czaszek (aż do 1795 cm³).
Okazuje się nadto, że średnio biorąc czasz-
ki długogłowe są mniej pojemne, niż krótko-
głowe. W rezultacie Luschan dochodzi
do wniosku, że mamy prawo łączyć wyspy
polinezyjskie w jedną całość jedynie tylko
pod względem językowym, bynajmniej jed-
nak nie pod względem somatycznym. Po-
dobnie, jak pomimo jedności lingwistycznej
indogermańskiej lub semickiej, niema mowy
o jedności rasowej ludów, wchodzących
w skład tych grup, podobnie jedność lin-
gwistyczna Polinezyi nie stanowi bynajmniej
o wspólności somatycznej szczepów, które
ją zamieszkują. O ile bowiem, przez ze-
tknięcie się z nowymi przybyszami, bądź
powstawały rasy nowe, mieszane, bądź też
jeden element po upływie pewnego czasu
ulegał zagładzie, — o tyle wyższość inte-
ktualna, wyższość kultury zawsze zwycię-
żała. Stąd w Oceanii spotykamy się z dya-
lektem polinezyjskim i kulturą polinezyjską
na wyspach o ludności typu melanezyjskie-
go, a nawet nowo-zelandzkiego.

Cenna praca prof. Luschaną opatrzoną
jest 33 tablicami, odtwarzającymi czaszki
opisane w tekście.

K. Stołyhwo.

**Ciekawy przyczynek do historii totemiz-
mu na wyspach Fidży** stanowi rozprawa P.
de Marzana, ogłoszona w r. 1907 w czaso-
piśmie „Anthropos“. Na wyspach tych, —
mówi ten autor, — istnieją dwa gatunki to-
temów: jedne z nich nazwaćby można pierw-
szorzędnymi, głównymi, inne zaś — drugo-
rzędnymi. Pierwsze są przedewszystkiem
znacznie starszytniejsze i sięgają, zdaje się,
najdawniejszych momentów istnienia szcze-
pów; obyczaj zabrania wszelkiego ich niszc-
zenia lub pozbawiania życia; drugie nato-

miast, pochodzenia późniejszego, mogą być używane jako pokarm, lecz nie bez pewnego, specjalnego ceremoniału. Totem główny jest u każdego szczepu podwójny, t. j. składa się z rośliny i zwierzęcia. Przed rozproszeniem się szczepów, czyli wówczas, gdy wszystkie one zamieszkiwały jeszcze zbocza góry Nakauwadra, każdy szczep posiadał na obszarze swej siedziby własne drzewo—totem, któremu cześć oddawał; później, w miarę rozpraszania się gromad, każda z nich zabierała ze sobą czoną roślinę i sadziła ją w obrębie nowej „yawu“ t. j. nowej siedziby. Totem — zwierzę, mniej już ważne od totema — drzewa, znajdowane było z łatwością na miejscu nowego osiedlenia. Co dotyczy totarów drugorzędnych, to każdy szczep może ich posiadać dwa, trzy lub więcej, gdyż stanowią je przeważnie rośliny i zwierzęta najpożyteczniejsze. Poszanowanie totarów głównych jest i dziś jeszcze bardzo wielkie, szczególniej u szczepów, zamieszkujących w głębi lądu; wymówienie nazwy totema obcego pociąga tu za sobą zapłacenie kary temu szczepowi, który mu cześć oddaje; tu również utrzymał się jeszcze obyczaj wróżenia o przyszłości na podstawie wyglądu lub zachowania się totema. Np. rozpowszechnione jest mniemanie, że zwierzę-totem zjawia się przed urodzeniem dziecka i zachowaniem swem wyrokuje o jego życiu lub śmierci; z wyglądu totema wnioskuje również o szczęśliwym lub nieszczęśliwym pożyciu kojarzącej się pary, o powodzeniu wyprawy wojennej, polowania, polowu i t. p. Według wierzeń, totem towarzyszy członkom szczepu wszędzie, gdziekolwiek który z nich się osiedli, np. mieszkańcy Nabukawezi twierdzą, że drzewo „kumu“ nie rośło dawniej u nich, lecz gdy kobieta z rodu Wunakumu wyszła za mężczyznę z ich szczepu i zamieszkała u męża, — drzewo oczczone przez jej ród niemal natychmiast wyrosło w wiosce. Dowodem zespolenia, jakie istnieje między poszczególnymi szczepami a ich głównym totemem, — totemem rośliną, — jest nazwa „kai“, znacząca w języku szczepów zachodnich „drzewo“, a dodawana do nazw szczepowych, np. kai Wanakuma, kai Bau i t. p. Oznacza to nadto, że każdy szczep pojmuje się, jako wielkie rozgałęzione drzewo.

K. Stolyhwo.

Przyczynek do poznania tworzenia się węglowodanów w liściach buraka cukrowego. Brown i Morris, Lindet, Girard i Pagnoul znaleźli, jakoby pierwszym produktem syntezy węglowodanów w liściu buraka cukrowego był cukier trzcinowy. Droga hydrolizy mają z niego powstawać monosacharydy, które wędrują dalej do korzenia.

Tak więc według poglądów większości badaczy, cukier trzcinowy nie rozszczepiony nie krąży po roślinie.

Do innych wyników doszedł p. S. Strakosch badając przemiany, jakie zachodzą w liściu podczas przebywania jego w ciemności a następnie po ponownem oświetleniu. Zupełnie zdrowe rośliny buraka cukrowego trzymano w ciągu 72 godzin w ciemności, przyczem co sześć godzin odcinano jeden liść i poddawano go badaniu. W ten sposób zbadano 12 liści, czyli dwanaście faz wywędrowywania z liści produktów asymilacji. Inne rośliny po 72-godzinnem zaciemnieniu oświetlano ponownie i co godzinę obcinano jeden liść do badania. W obu seryach doświadczeń węglowodany wykrywano makro i mikro-chemicznie, przyczem, aby mózł lepiej zdawać sobie sprawę z lokalizacji tych ciał w tkankach, starannie odzielano wiązki przeprowadzające od tkanek zasadniczej. Tą drogą idąc, otrzymano nieoczekiwany rezultat: oto w tkance zasadniczej, w której właściwie odbywa się synteza węglowodanów, wykryto dekstrozę, cukier trzcinowy zaś obok lewulozy w wiązkach przeprowadzających. Te ostatnie związki występują dalej także w ogonku liściowym, czyli, że, według tych badań, w buraku cukrowym najpierw tworzy się dekstroza — i dopiero z niej i z lewulozy, której pochodzenie jest w danym razie niejasne, w wiązkach przeprowadzających powstaje cukier trzcinowy — wędrujący następnie przez łodygę do korzenia.

Za słusnością tego zdania przemawia dalej jeszcze to, że po 18-godzinnem zaciemnieniu zmniejsza się ilość cukru trzcinowego w blaszce liściowej, w ogonku zaś wzrasta, oraz że po 48 godzinach i tam już go jest znacznie mniej.

Do podobnych wyników doszli też Briem i Strohmer, co niewątpliwie również przyczyni się do utrwalenia tego nowego poglądu.

Ad. Cz.

Natur. Rund.

Nowe badania nad wrażliwością roślin na podniety świetlne. G. Haberlandt dla dowiedzenia, że naskórek górnej powierzchni liścia — może służyć jako narząd odbierający podniety świetlne, oprócz badań anatomicznych użył, jak wiadomo, („Wszechświat“ 1906 r. str. 568) również pewnego doświadczenia. Mianowicie przez zanurzenie liści w wodzie, której współczynnik załamania światła jest prawie taki sam jak soku komorkowego, usunął działanie skupiające światło komórek naskórka i wykazał, że w takich warunkach liście zupełnie nie wyczuwały, w jakim kierunku padają na nie promienie świetlne i zupełnie nie wykonywały

żadnych ruchów, aby ustawić się prostopadle do promieni. Aby uniknąć zarzutu, że na podobny wynik wpłynęło to, iż liście znajdowały się w zupełnie dla siebie niezwyczajnych warunkach, p. Haberlandt wykonał nowe doświadczenie, w którym już tylko górna powierzchnia liścia była zmoczona, dolna zaś i ogonek były otoczone ze wszystkich stron powietrzem. Do badań tym razem zostały użyte młode roślinki *Begonia semperflorens* Lk, które, po zmoczeniu górnej powierzchni liści wodą i przykryciu ich cienkimi blaszkami mikowymi, wstawione zostały do ciemnego pudła, gdzie przez szczelinę padały na nie promienie świetlne pod kątem ostrym. Po trzech dniach liście nie zmoczone wodą zupełnie wyraźnie ustawiły się prostopadle do promieni, odpowiednio skręciwszy i wygiąwszy swoje ogonki, natomiast położenie zmoczonych pozostało bez zmiany. Po wyparowaniu wody i one też podobnie jak pierwsze zmieniły ułożenie swych blaszek.

Tak więc zdanie o czynności naskórka liściowego jako narządu wyczuwającego działanie promieni świetlnych zyskało nową mocną podporę. Jednocześnie przekonano się, że u *Begonia semperflorens*, podobnie jak u *Beg. discolor*—heliotropicznie wrażliwa jest blaszka, a nie ogonek.

Natur. Rund.

Ad. Cz.

Rozmaitości.

Nowa grota z zabytkami sztuki przedhistorycznej. Dr. Ireneusz Jeannel (z Tuluzy) odkrył między Foix a Mas d'Azil (Ariège) nową grootę, której ściany ozdobione są figurkami i rysunkami przedhistorycznymi. Jest to 28-a grota tego rodzaju. W czasie pierwszej tam bytności odnaleziono dwanaście figur żubrów i koni. Następnie jednak, po bardziej szczegółowym zbadaniu razem ze znanymi paleontologami, pp. Feliksem Régnaultem i Leonem Jammesem, znaleziono około 40 zwierząt, malowanych na czerwono i czarno, i ciekawą figurkę człowieka. Obecnie odbywają się szczegółowe badania; o rezultatach poinformujemy w swoim czasie czytelników.

Motory parowe o sile 5 000 koni. Na stacji centralnej elektrycznej w San-Francisco ustawiono trzy motory gazowe, każdy o sile 5 000 koni. Są to najpotężniejsze dotychczas motory na całym świecie.

Telegraf przez Saharę. Dotychczas zachodnie kolonie afrykańskie Francji połą-

czone były z metropolią kablem podmorskim od Brestu do Dakaru, a wiadomo, jaka niewygodna jest tego rodzaju komunikacja nawet w czasie pokoju.

Obecnie, kiedy Sahara przedstawia się już znacznie bezpieczniejszą, zaprojektowano lądową linię telegraficzną, łączącą Algier z Sudanem. W tym celu Francja wysłała umyślnie Etiennotę. Linia ciągnąć się będzie przypuszczalnie około 3 600 kilometrów i podzielona ma być na trzy główne sekcje. Skutkiem tego, depesze nadzwyczajnie staniałyby: obecnie wyraz kosztuje do 5 fr., a wówczas koszt nie przenosiłby połowy franka.

Wiadomości bieżące.

Od komitetu polskiego IV Zjazdu przyrodników i lekarzy czeskich w Pradze otrzymujemy, co następuje:

„W d. 6—10 czerwca b. r. odbędzie się w Pradze IV Zjazd lekarzy i przyrodników czeskich. Od samego utworzenia instytucji Zjazdów przyrodniczo-lekarskich w Polsce i w Czechach prawie zawsze przedstawiciele nauki czeskiej uczestniczyli w polskich, a Polacy w czeskich Zjazdach. Utrzymanie i wzmocnienie węzła, łączącego dwa te narody słowiańskie na polu kulturalnym, stało się dziś wzajemną potrzebą, a przyniósłszy już niejednokrotnie obopólną korzyść, w przyszłości jeszcze obfitsze rokuje owoce. Dlatego Komitet polski ufa, że i tym razem przyrodnicy i lekarze polscy gromadnie popieszą do Pragi, by uczestniczyć w uroczystym święcie nauki czeskiej.

O udziale w zjeździe i tytułach zamierzonych wykładów zawiadomienia należy wprost Kancelaryę IV Zjazdu przyrodników i lekarzy czeskich w Pradze (Vladislavova ul. 14). Tam też przysyłać można wkładkę uczestnictwa w kwocie 10 kor., lub składać ją w filiach „Živnostenského Banku“. Kancelarya Zjazdu w Pradze przyjmuje zamówienia mieszkań i udziela wszelkich wyjaśnień.

Prezes, Prof. Wicherkiewicz.

Komisja ochrony osobliwości przyrody. Towarzystwo Krajoznawcze Polskie zawiadamia, że rozpoczęła swe czynności Komisja jego, mająca za zadanie ochronę od zagłady wszelkich osobliwości i zabytków przyrody w kraju naszym. W tym celu starać się ona będzie przede wszystkim o gromadzenie wiadomości o rzadkich lub wymierających gatunkach roślin i zwierząt, o skałach, grotach (a bezwątpienia także o miej-

scach znajdowania się minerałów, obnażeniach i przekrojach geologicznych, wodach mineralnych i t. d.). Dalej—zbierać będzie odpowiednie okazy, fotografować je, tworzyć ich spisy i opisy, opracowywać mapy, wskazujące ich rozmieszczenie i rozpowszechnienie. Wreszcie—dążyć do udostępnienia ich dla osób zainteresowanych, do zabezpieczenia ich od zaniku lub zniszczenia, do rozbudzenia wśród ogółu zajęcia się nimi, do wdrożenia badań przyrodniczych i fizyograficznych.

W ważnych tych zadaniach pismo nasze życzy Komisji najlepszego powodzenia, po-

lecając najgoręcej jej zamiary współdziałaniu swoich czytelników.

ODPOWIEDZI REDAKCYI.

W Panu „Prenumeratorowi”. Pomysł Sz. Pana, ważny bezwątpienia i bardzo godny poparcia, dla redakcyi „Wszechświata” jest niemożliwy do urzeczywistnienia dla bardzo wielu powodów. Zwracamy uwagę Pańską, że wychodzą u nas „Wiadomości matematyczne”, które w tym kierunku zapewne nie odmówiłyby współdziałania.

BULETYN METEOROLOGICZNY

za czas od 1 do 10 maja 1908 r.

(Ze spostrzeżeń na Stacji Meteorologicznej przy Muzeum Przemysłu i Rolnictwa w Warszawie).

Dzień	Barometr red. do 0° i na ciążkość 700 mm			Temperatura w st. Cels.					Kierunek i prędk. wiatru w m/sek.			Zachmurzenie (0—10)			Suma opadu mm	UWAGI
	7 r.	1 p.	9 w.	7 r.	1 p.	9 w.	Najw.	Najn.	7 r.	1 p.	9 w.	7 r.	1 p.	9 w.		
1	55,8	57,0	54,6	4,2	8,7	7,0	9,4	3,0	W ₄	NW ₃	N ₂	9	8	3	—	
2	53,1	52,5	50,6	7,1	11,4	10,3	13,4	2,0	N ₃	W ₅	NW ₁	⊖1	⊖5	3	—	
3	47,4	48,5	51,8	9,6	11,0	4,6	14,4	3,9	SW ₅	W ₇	N ₅	⊖8	8	2	0,0	• 9a—10a pokropił
4	54,6	53,2	51,5	4,4	7,0	6,1	8,2	-1,1	N ₂	N ₃	NE ₃	⊖2	8	10	—	
5	47,4	45,3	44,7	5,3	8,5	8,0	9,1	4,0	NE ₇	NE ₁₂	NE ₅	9	9	10	2,7	• 9p. ²⁰ —9p. ⁴⁰ silny
6	45,8	44,6	43,5	4,8	7,8	8,3	9,9	4,0	NE ₇	E ₈	NE ₇	10	10	8	—	
7	41,0	41,8	43,8	7,1	10,6	11,5	12,5	4,8	N ₅	N ₃	W ₃	10	10	10	0,4	• 12 a ⁴⁵ —7 p. drob.
8	46,9	48,1	48,1	9,5	10,2	9,3	11,6	8,0	W ₃	W ₆	W ₄	10	10	10	0,3	• w nocy
9	44,9	44,3	43,2	9,8	15,7	14,6	16,6	6,2	W ₅	W ₆	W ₄	10	10	10	7,5	• 8 ²⁰ —9p. ³⁰ silny
10	45,4	46,7	48,5	12,4	16,5	13,2	17,2	10,0	W ₅	W ₆	W ₂	10	⊖6	6	—	
Średnie	48,2	48,2	48,0	7,4	10,7	9,03	12,02	4,05	4,6	5,9	3,6	7,9	8,4	6,2	—	

Stan średni barometru za dekadę $\frac{1}{3}$ (7 r. + 1 p. + 9 w.) = 748,1 mm

Temperatura średnia za dekadę: $\frac{1}{4}$ (7 r. + 1 p. + 2 × 9 w.) = 9,02 Cels.

Suma opadu za dekadę: = 10,9 mm

TREŚĆ: Czynność optyczna ropy w świetle współczesnych teoryj chemicznych, przez Juliana Bartnickiego.—Dwa jubileusze, przez Br. Znatowicza.—O świetle ugiętem, siatkach dyfrakcyjnych i o spektroskopie schodkowym, przez St. Landau.—Kronika naukowa.—Rozmaitości.—Wiadomości bieżące.—Odpowiedzi redakcyi.—Buletyn meteorologiczny.

Wydawca W. Wróblewski.

Redaktor Br. Znatowicz.

Drukarnia A. T. Jezierskiego, Nowy-Świat Nr. 47. Telefonu 35-80.