

## O chemicznem działaniu światła<sup>\*)</sup>

[Über Chemische Wirkungen des Lichtes],

napisał

L. BRUNER.

Jeśli pominiemy działalność wulkaniczną i przemiany promieniotwórcze w skorupie i wnętrzu ziemi, jedynem i najważniejszym źródłem energii dla zjawisk, odbywających się na ziemi pozostaje promieniowanie słoneczne. Ten fakt wskazuje dostatecznie, jak wielką doniosłość mieć musi poznanie praw, według których energia promienista wywoływać może reakcyje chemiczne w układach poddanych promieniowaniu. Niestety, stan wiadomości naszych w tej dziedzinie, w dziedzinie fotochemii, nie odpowiada bynajmniej doniosłości samej kwestyi; przeciwnie, ze wszystkich działów chemii fizycznej fotochemia do najskromniejszych doszła uogólnień, najbliżej jeszcze jest czysto empirycznego zbierania faktów, znacznie więcej w niej zagadnień niż rozwiązań.

Składa się na to kilka okoliczności. Przedewszystkiem trudności eksperymentalne. Zjawiska fotochemiczne są prawie zawsze skomplikowane; do reakcyj wywołanych przez promieniowanie dołączają się reakcyje wtórne, które mogą przebiegać bez udziału światła, tak iż chemicznie obserwowana zmiana składa się z całego szeregu reakcyj, wśród których właściwa reakcyja fotochemiczna jest niejako ukryta. Dalej, absorpcya światła w układzie sprawia, że natężenie światła w układzie jest zmienne w czasie i w przestrzeni. Mamy tu więc warunki, podobne

<sup>\*)</sup> Artykuł ten jest treścią wykładu wygłoszonego przez autora na Walnem posiedzeniu P. T. P. im. Kopernika we Lwowie d. 18 lutego 1913.

np. do tych, gdybyśmy zwykle szybkości reakcyj lub równowagi badać musieli w układach nie o stałej temperaturze, jak zwykle czynimy, lecz przeciwnie w układach, których temperatura w różnym miejscu i w różnym czasie ciągle ulegałaby zmianie. Łatwo dostrzedz, jak bardzo przez to skomplikowałyby się wzory służące do wyrażenia przebiegu reakcji. To też w dziedzinie fotochemicznej techniki eksperymentalnej dokładne obranie warunków doświadczalnych jest rzeczą pierwszorzędną wagi, której niedopełnienie może całe badanie zupełnie udaremnić.

Wpływy katalityczne, tak pospolite i w reakcjach ciemnościowych, w reakcjach fotochemicznych występują jeszcze dobitniej; usunięcie ich, t. j. dostateczne oczyszczenie reagujących ciał, jest nieraz tak trudne, że jak zobaczymy dalej, niezmiernie doniosłe wnioski i teorie, stawiane przez pierwszorzędnych badaczy, okazały się następnie tylko skutkiem niedopatrzenia takich drobnych eksperymentalnych błędów. Jednym słowem, dokładne ilościowe doświadczenia fotochemiczne należą do najtrudniejszych zadań techniki doświadczalnej.

Oczywiście, jakościowe doświadczenie fotochemiczne wręcz przeciwnie wymaga bardzo niewielu środków eksperymentalnych. To też liczne przyczynki dawniejsze, a w ostatnich czasach prace Ciamiciana i Silbera we Włoszech, Neubergera w Berlinie, D. Berthelota i Gaudechona w Paryżu okazały, że reakcje fotochemiczne nie są tak nieliczne jak dawniej sądzić by można; przeciwnie niema prawie układu ciał, któreby po krótszym lub dłuższym wpływie promieniowań nie weszły ze sobą w reakcję; prawie wszystkie układy są więc mniej lub więcej fotochemicznie czułe. Jednak niepodobna zaprzeczyć, że wśród tej mnogości są niektóre układy osobliwie czułe na wpływ promieniowań, są par excellence skłonne do reakcyj fotochemicznych. Takimi są np. układy zawierające chlorowce: chlor i brom; wszelkie reakcje tych ciał ze związkami zawierającymi wodór (organicznymi czy nieorganicznymi) są niezwykle czułe na światło; dalej np. wszelkie reakcje utleniania i redukcji związków organicznych są nader czułe na światło w obecności związków żelaza lub uranu. Uwzględnienie tej różnorodności prowadzi nas do zagadnienia, czy w czułości fotochemicznej różnych układów dadzą się odszukać pewne prawidłowości stechiometryczne.

Brak liczbowych pomiarów nie pozwala jeszcze nawet przystąpić do tego zagadnienia.

Aby zorientować się w mnogości reakcyj fotochemicznych pożytecznym jest ukłasyfikować je na pewne grupy; przyczem ze względu na złożony przebieg wielu reakcyj fotochemicznych, klasyfikacja nie powinna być zbyt drobiazgową, aby nie utrudniać zaliczanie do tego lub innego typu. Za podstawę podziału za wzorem Helmholtza weźmiemy najśluszej zmiany energii, które towarzyszą reakcji fotochemicznej. Jeżeli układ końcowy po reakcji fotochemicznej zawiera więcej energii aniżeli układ początkowy, będziemy mieli reakcyje fotochemiczne endoenergetyczne. W tych razach światło wykonywa pracę; reakcyja tylko o tyle posuwać się może, o ile stale dopływa energia promienista. Najważniejszym w przyrodzie, ale bardzo skomplikowanym przykładem takiej endoenergetycznej reakcji fotochemicznej jest rozkład bezwodnika węglowego, asymilacya węgla przez zielone liście roślin. Jako inne prostsze przykłady zacytować można zajmujące przypadki endoenergetycznych dysocyj, obserwowane i badane przez A. Coehna: związki jak para wodna, chlorowódor i tp. rozkładają się na swe pierwiastki po wpływie bardzo krótkich promieni ultrafioletowych. Układ, otrzymany przez naświetlenie i bogatszy w energię, może w ciemności przemieniać się z powrotem na układ początkowy; będziemy mieli wtedy reakcyę chemiczną odwracalną; układ może też również — co o wiele pospolitsze — pozostawać w stanie pozornej równowagi i nie zmieniać się widocznie w warunkach doświadczenia: reakcyja jest nieodwracalną. Klasycznym przykładem endoenergetycznej reakcji fotochemicznej odwracalnej jest zamiana antracenu na dwuantraceni, pod względem ilościowym dokładnie zbadana przez R. Luthera i F. Weigerta. W świetle lampy łukowej antraceni polimeryzuje się na dwuantraceni, natomiast w ciemności w tej samej temperaturze dwuantraceni zamienia się samorzutnie w antraceni. Przykładami nieodwracalności są cytowane powyżej reakcyje dysocyjacyi.

Jeśli natomiast układ po reakcji fotochemicznej zawiera mniej energii aniżeli układ początkowy, mamy wówczas do czynienia z reakcyą fotochemiczną egzenergetyczną; takie reakcyje przez zmianę warunków (temperatury, katalizatorów

i t. p.) mogą być wogóle dokonane i bez udziału światła; w końcu w skutku światło nie wytwarza tutaj pracy. Jest jednak rzeczą bardzo prawdopodobną, że i tu działanie światła polega na reakcji endoenergetycznej, nie dającej się uchwycić oddzielnie, w której ciała reagujące doprowadzone są do stanu większej aktywności chemicznej, z którego już w reakcji zwykłej, nie fotochemicznej, dochodzą do końcowego stanu z wydzieleniem znaczniejszej ilości energii. W reakcyach fotochemicznych egzoenergetycznych możemy łatwo wyróżnić jeszcze dwa rodzaje: albo ciałem pochłaniającem światło jest jedno z ciał biorących udział w reakcji (zwykle reakcje fotochemiczne: tu należą wymienione powyżej reakcje chlorowania lub bromowania związków wodorowych), albo też ciałem pochłaniającem jest ciało dodane do układu i w produktach przemiany nie występujące (fotokatalizator, reakcje fotokatalityczne lub sensybilizowane np. reakcje rozkładu kwasu szczawowego w obecności soli uranu lub żelaza). Fotokatalizator może tu działać albo czysto optycznie wskutek swej własnej absorpcji światła, albo też działa również chemicznie, dając pole do powstawania reakcji pośredniczących.

Schemat naszej klasyfikacji reakcji fotochemicznych przedstawi się więc następująco:

Reakcje fotochemiczne endoenergetyczne:	Reakcje fotochemiczne egzoenergetyczne:	
Zależnie od warunków i natury układu powstającego:	Ciało pochłaniające bierze udział w przemianie stechiometryczn.: Zwykle reakcje fotochemiczne egzoenergetyczne.	Ciało pochłaniające światło nie bierze udziału w przemianie stechiometrycznej: reakcje sensybilizowane:
Reakcja odwracalna. Reakcja nieodwracalna.		Reakcje sensybilizowane optycznie (fotokatalizacja czy sta)   Reakcje sensybilizowane przez reakcje fotochemiczne pośredniczące.

Rozpatrzmy obecnie prawa przebiegu reakcji fotochemicznych zależnie od wchodzących w grę czynników.

Szybkość reakcji a długość fali światła. — Najważniejszym punktem w poznaniu każdej reakcji fotochemicznej jest pomiar szybkości reakcji: tyczy się to zarówno reakcji egzoenergetycznych, jak i reakcji endoenergetycznych, gdzie pomiar szybkości reakcji w stosunku do energii promieniowania pozwoli nam obliczyć współczynnik wydajności ener-

getycznej w reakcjach fotochemicznych (p. niżej). Prawem ilościowego przebiegu szybkości reakcyj fotochemicznych zajmniemy się dalej; ale nawet już jakościowe stwierdzenie przebiegu reakcyj pozwala z całą ścisłością odpowiedzieć na kwestyę związku między naturą padającego światła a przebiegiem reakcyj. Tylko te promieniowania wywołują reakcyje fotochemiczne, które są absorbowane przez układ: absorbcya i czynność fotochemiczna zawsze muszą sobie towarzyszyć. To prawo, ogłoszone początkowo przez Grotthusa a następnie przez J. Drapera, jest bezwzględnie słuszne i nie zna wyjątków. Tłumaczy nam ono zarazem, dlaczego tak wiele stosunkowo różnych reakcyj zachodzi w świetle ultrafioletowem: ogromna bowiem ilość ciał bezbarwnych, a więc nie pochłaniających nic w świetle widzialnem, pochłania bardzo znacznie promienie ultrafioletu a więc podatną się staje dla reakcyj w tej dziedzinie widma. Dawniej przypuszczano, że dziedzina fal krótkich jest osobliwie skłonna wywoływać reakcyje rozkładu, że jest w ogóle fotochemicznie czynniejsza, aniżeli fale długie. Widzieliśmy, że ten ostatni pozór wypływa z wiele powszechniejszej absorbcyi w tej dziedzinie; co się zaś tyczy typu wywoływanych reakcyj, to każde pochłonięte promieniowanie wywołować może różne rodzaje reakcyj. Pod wpływem promieni ultrafioletowych zachodzą reakcyje egzoenergetyczne i endoenergetyczne, rozkłady i syntezy zarówno.

Jeżeli od jakościowego sformułowania prawa Drapera spróbujemy przejść do ilościowej jego postaci, to nasunie się nam odrazu kwestya następująca: czy uzyskana szybkość reakcyi zależy wyłącznie od energii pochłoniętych promieniowań, czy też odwrotnie pewne pochłonięte dziedziny widma mają działanie specyficzne i w większej mierze, niż inne, przyczyniają się do wywołania reakcyi fotochemicznej. Oczywiście, że żadna z tych alternatyw nie jest sprzeczna z prawem Drapera: chodzi tylko, czy iloraz,  $\frac{\text{energia pochłoniętego promieniowania}}{\text{szybkość reakcyi}}$  jest dla danego układu stały, czy też zależny jeszcze od długości fali.

By módz eksperymentalnie odpowiedzieć na to pytanie, musimy już umieć mierzyć ilościowo szybkość reakcyj fotochemicznych, t. j. musimy wiedzieć, jak zmienia się koncen-

tracya układu w miarę postępu reakcyi fotochemicznej, przy stałym, względnie przy zmienionym natężeniu promieniowania.

Szybkość reakcyi a koncentracya ciał absorbujących i natężenie światła. — Dla chwilowego usunięcia kwestyi, z której wyszliśmy, wyobraźmy sobie, że uważamy tylko ściśle monochromatyczne źródło światła o stałym natężeniu, tak jak to np. w dostatecznym przybliżeniu otrzymać możemy przez optyczne oczyszczenie jednej z linii widma rtęciowego w lampie rtęciowej. Wyobraźmy dalej, że kształtujemy doświadczenie tak, by zmiany koncentracyi zachodziły tylko w czasie, nie zaś w przestrzeni, w różnych miejscach układu. Reakcyja zatem winna być na tyle powolną, by przez należyte mieszanie można było niedopuszczyć do różnic koncentracyi w układzie, by zatem próbka w różnych czasach analizowana przedstawiała zawsze przeciętną koncentrację całego układu <sup>1)</sup>. Wyobraźmy dalej, że absorpcya w układzie odbywa się ściśle według prawa Beer-Lamberta. Jak zmieniać się będzie w tych warunkach szybkość reakcyi z koncentracją ciała absorbującego światło? Eksperyment odpowiada, że zarówno w reakcyach endoenergetycznych, jak i egzoenergetycznych zwykłych czy fotokalitycznych czystych — dopóki koncentracya ciała absorbującego jest dostateczna, by w warunkach eksperymentu pochłonąć całe padające promieniowanie, szybkość jest niezależną od koncentracyi, w jednakowych odstępach czasu jednakowe zmiany zachodzą w układzie, czyli, jak mówimy w kinetyce chemicznej, reakcyja jest rzędu zerowego. Im mniejsza jest absorpcya w układzie, tym bardziej reakcyja staje się zależną od koncentracyi ciała absorbującego, by wreszcie przy znikomym małym stopniu absorpcyi stać się reakcją jednodrobinową t. j. taką, w której szybkość w każdej chwili jest proporcjonalną do koncentracyi ciała reagującego. Przebieg tych krzywych wyjaśnia rycina 1.

---

<sup>1)</sup> Ilościowe doświadczenia fotochemiczne zawsze wykonywujemy w takim właśnie zestawieniu. Gdybyśmy tego warunku nie uwzględniali, wynik byłby zależny od każdorazowego kształtu naczynia i przedstawiałby zarówno matematyczne, jak i doświadczone komplikacje prawie nie do przewyżczenia. Ten przykład wyjaśnia dostatecznie trudności eksperymentów fotochemicznych. W żadnej innej dziedzinie badań kinetycznych układ w jednej fazie nie przestaje być przez postępek reakcyi jednolity.

W reakcyach fotokatalitycznych czystych, w których absorpcya układu nie ulega zmianie, szybkość jest w szerokich granicach niezależna od ilości ciała reagującego i dla stałej ilości fotokatalizatora niezmienna. Jeżeli zwiększamy ilość fotokatalizatora szybkość reakcyi wzrasta aż do pewnej wielkości granicznej, która następuje oczywiście wówczas, gdy w danych warunkach ekstynkcyja światła absorbowanego przez fotokatalizator jest zupełna, tak np. przebiega szybkość rozkładu ozonu fotokatalizowana przez chlor (F. Weigert), oraz szybkość rozkładu kwasu szczawowego fotokatalizowana przez sole uranylowe, badana przez L. Brunera i J. Kozaka.

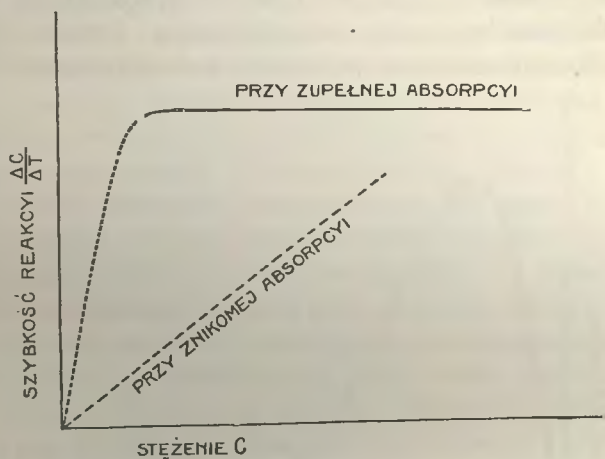
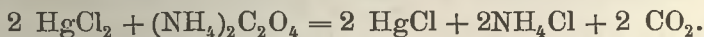


Fig. 1.

Zupełnie inaczej przedstawia się przebieg szybkości reakcyi wtedy, gdy fotokatalizator nie jest czystym sensybilizatorem optycznym, ale przeciwnie bierze udział w reakcyach pośredniczących. Charakterystycznym przykładem takiej fotokatalizy jest tak zwana reakcyja Edera, redukcya sublimatu na kalomel w obecności szczawianu amonowego, redukcya którą wyrazić można brutto wzorem



Nowsze badania wykonane zwłaszcza przez Winthera dowiodły, że reakcyja ta z ciałami chemicznie czystymi jest na światło widzialne nie czuła, natomiast staje się fotochemicznie czułą w obecności np. niezmiernie drobnych ilości żelaza,

manganu i tp. Skomplikowany fotochemiczny przebieg reakcji polega na fotochemicznym rozkładzie szczawianu żelazowego, który fotochemicznie redukuje się na szczawian żelazawy, a ten reaguje z sublimatem. Podobne reakcje odznaczają się niezwykłą czułością; za pomocą reakcji E d e r a wykryć można jeszcze  $10^{-6}$  g żelaza w litrze! Otoż we wszystkich analogicznych przykładach wystarczają podobnie drobne ilości pośredniczącego fotokatalizatora, większy nadmiar jego nie tylko nie przyspiesza, ale przeciwnie bardzo znacznie hamuje reakcję. W tych więc przypadkach zależność szybkości reakcji od fotokatalizatora wyrazi się wogóle krzywą następującego kształtu (Fig. 2); i to pozwala nam łatwo w każdym przypadku odróżnić, czy mamy do czynienia z fotokatalizacją czystą, sensybilizacją optyczną, (Fig. 1), czy też z fotochemicznymi reakcjami pośredniczącymi (Fig. 2).

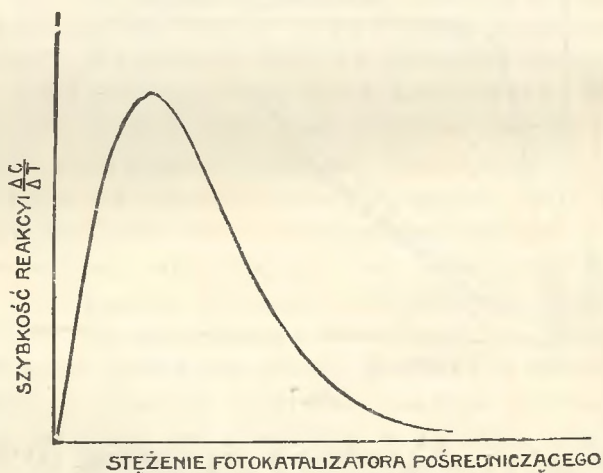


Fig 2.

Aby wyjaśnić sobie przebieg szybkości, jak na Fig. 1, możemy dwojako rozpatrywać kinetykę fotochemiczną. Albo możemy przypuścić, że stosują się tutaj zasadnicze prawa zwykłej kinetyki chemicznej:

$$dc = kc^ndt,$$

z tą tylko różnicą, że obok współczynnika  $k$  występuje jeszcze natężenie światła w każdym elemencie układu, natężenie zależne od koncentracji według prawa B e e r a. Łatwo okazać

<sup>1)</sup> O. G r o s: Ztf. phys. Chem. 37, 175 (1901).

wówczas <sup>1)</sup>, że rząd reakcyi  $n$  wydać się musi zmniejszonym o jedność w razie zupełnej absorbcyi w układzie. Jeżeli natomiast absorpcya jest nieznaczna, wówczas natężenie światła w każdym punkcie układu jest prawie jednakowo niezmienione i reakcya fotochemiczna różni się od zwykłej tylko wielkością współczynnika szybkości. Skoro zaś przy zupełnej absorpcyi reakcye fotochemiczne, jak podaliśmy wyżej, okazują się rzędu zerowego, a więc kinetycznie musiałyby one wszystkie należeć do reakcyj jednodrobinowych, bez względu na wzór stechiometryczny wyrażający przebieg reakcyi. Niemożliwem to nie jest, gdyż wogóle reakcye rzędu wyższego są bardzo rzadkie i olbrzymio przeważająca większość reakcyj ciemnościowych należy do reakcyj pierwszego lub drugiego rzędu. Jakbądź jednak w tem pojmowaniu rzeczy nie widzimy przyczynowego związku, dlaczego wszystkie reakcye fotochemiczne miałyby być reakcyami jednodrobinowemi. — Ale też, by wyjaśnić rzeczywisty przebieg reakcyj fotochemicznych, możemy odrzucić wogóle prawa kinetyki ciemnościowej dla tych wypadków. Skoro przyczyną reakcyj jest pochłanianie promieniowania i po usunięciu promieniowania reakcya przestaje się odbywać z dostrzegalną szybkością, w takim razie możemy założyć, że w każdym momencie szybkość reakcyi jest proporcjonalna do pochłoniętej ilości promieniowania. Jak łatwo dostrzedz takie prawo będzie fotochemiczną analogią elektrochemicznego prawa Faradaya. W takim założeniu dopóki absorpcya w układzie jest bardzo znaczna, albo zupełna, reakcya wydać się musi rzędu zerowego i nie zależy od koncentracyi; gdy zaś absorpcya jest nieznaczna, to z prawa Beera wynika, że jest ona z wielkiem przybliżeniem proporcjonalna do koncentracyi ciała absorbującego, a więc szybkość reakcyi musi być wówczas proporcjonalną do koncentracyi, czyli reakcya wydawać się będzie jednodrobinową. To pojmowanie rzeczy, opierające się na elektrochemicznych analogiach, obywa się bez nieuzasadnionych założeń co do kinetyki reakcyj fotochemicznych i dobrane zdaje sprawę dlaczego w różnych typach reakcyj fotochemicznych ten sam zachowuje się przebieg ilościowy.

W eksperymentalnem ustawieniu reakcyi fotochemicznej oczywiście najwygodniej i najdokładniej zbliżyć się do wy-

<sup>1)</sup> Ztf. phys. Chem. 37 175, (1901).

padków krańcowych, albo uzyskać zupełną absorpcję padającego promieniowania lub też przeciwnie zredukować ją do minimum przez zmniejszenie koncentracji.

W używanych źródłach światła promieniowanie o różnej długości fali wogóle posiada rozmaite natężenie. To też zanim możemy się zwrócić do zagadnienia specyficzności czy niespecyficzności pewnych absorbowanych długości fali, musimy dla światła monochromatycznego, o niezmienniej długości fali, wyznaczyć stosunek między natężeniem światła a szybkością reakcyi. Zarówno dawne klasyczne doświadczenia Bunsena i Roscoe, jak i późniejsze innych badaczy wskazują, że dla niezbyt wielkich różnic w natężeniu światła szybkość reakcyi jest proporcjonalna do natężenia; natomiast dla bardzo małych natężeń szybkość maleje prędzej aniżeli natężenie, co również sprawdza się powszechnie w tym skomplikowanym układzie fotochemicznym, jakim jest klisza fotograficzna. Zależność szybkości reakcyi od natężenia światła przedstawia się więc wogóle krzywą, jak na fig. 3. I tu rzuca się w oczy analogia

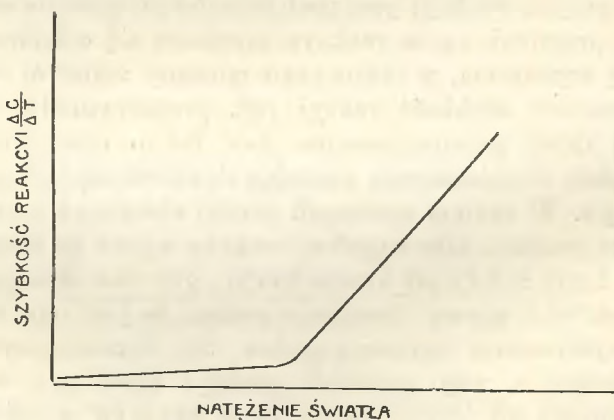


Fig. 3.

elektrochemiczna: krzywa ta przypomina krzywą elektrolizy z polaryzacją; prawo Ohma (w fotochemii proporcjonalności natężenia światła do szybkości reakcyi) poczyną się stosować dopiero po odliczeniu napięcia polaryzacji, którą przewyciężyć należy.

Jeśli więc zatem będziemy używali dość silnego w całości źródła światła, aby być daleko po za granicą owego mini-

malnego „polaryzacyjnego“ natężenia; jeżeli dalej w promieniowaniach o różnej długości fali różnice natężenia nie będą zbyt wielkie, — wówczas możemy z dostateczną dokładnością w obrębie każdej długości fali założyć, że szybkość wywołanej reakcji jest proporcjonalna do natężenia padającego i możemy przystąpić do eksperymentalnego rozstrzygnięcia, czy w dziedzinie pochłoniętego widma istnieje pewna specyficzność działania fotochemicznego, czy też nie.

Nieliczny ścisły doświadczalny materiał nie pozwala jeszcze z całą pewnością odpowiedzieć ogólnie na to zagadnienie. Jedni badacze jak np. Łazarew dla utleniania barwików na świetle, Bruner dla podstawienia bromu w toluolu, znajdują, że nie ma specyficznego działania pewnych dziedzin widma, że każda długość fali działa tylko proporcjonalnie do swego natężenia, inni, jak np. Luther i Forbes dla utlenienia chininy kwasem chromowym dostrzegają przeciwnie, że iloraz  $\frac{\text{energia promieniowania}}{\text{szybkość reakcji}}$  zależy od długości fali i np. dla linii fioletowej widma rtęciowego ( $\lambda = 405$ ) jest 4 razy większy aniżeli dla linii ultrafioletowej ( $\lambda = 362$ ) w tem widmie <sup>1)</sup>. Potrzebnem tu jest koniecznie zebranie jak największej liczby dokładnie zmierzonych faktów — co jak wspominaliśmy do łatwych zadań nie należy — kwestya bowiem ma fundamentalne znaczenie dla wszelkiej przyszłej teoryi zjawisk fotochemicznych.

Fotochemiczna ekstynkcyja, indukcyja i dedukcyja. — Z nierozstrzygniętą kwestyą, którą rozważaliśmy przed chwilą, wiąże się inna, również tycząca się ilościowych wniosków i stosunków prawa Drapera. Wyobraźmy sobie, że raz absorpcyi promieniowania przez jakiś składnik układu nie towarzyszy reakcyja fotochemiczna; w drugim zaś razie pod wpływem światła reakcyja się odbywa. Czy ilości energii pochłonięte w obu razach będą jednakowe, czy też w tym drugim przypadku do absorpcyi zwykłej optycznej, dołącza się jeszcze

<sup>1)</sup> Praca Luthera i Forbesa nie może już być dziś uważana za argument na korzyść specyficznego działania pewnych długości fal, okazało się bowiem, że mylnie oznaczali oni energię promieniowania poszczególnych długości fal w swej lampie. Po uwzględnieniu nowych danych doświadczenia Luthera przemawiają odwrotnie na korzyść jednakowego działania  $\lambda = 405$  i  $\lambda = 366$ . Por. Z. f. Elektroch. 19, (1913) str. 395. (Przyp. w kor.).

specjalna „ekstynkcyja fotochemiczna“?. Z tem zagadnieniem wkraczamy w ciekawą dziedzinę, której rozstrząsania i teorie wywołane były — a po części są jeszcze — błędami eksperymentalnymi pierwszych ilościowych, pionierskich zatem, prac fotochemicznych Bunsena i Roscoe. Że błędy i uchybienia eksperymentalne mogły się stać powodem tak daleko sięgających i różnorodnych spekulacyj, to lepiej niż wszelkie opisy świadczy o niezwykłych trudnościach i środkach ostrożności, których wymaga każdy ścisły eksperyment fotochemiczny.

Na podstawie swych doświadczeń Bunsen i Roscoe twierdzili, że reakcyom czułym na światło towarzyszy ekstynkcyja fotochemiczna, miała ona nawet dla reakcyi chloru z wodorem wynosić kilkadziesiąt procentów absorpcyi zwykłej. Późniejsze badania nie potwierdziły jednak tych spostrzeżeń; różnicy w absorpcyi między układem reagującym fotochemicznie a układem nie działającym stwierdzić naszymi środkami nie możemy.

Podobny los, jak ekstynkcyę fotochemiczną, spotkał również i fotochemiczną indukcyę. Indukcyą nazwali tu Bunsen i Roscoe fakt, że mieszanina chloru i wodoru naświetlona nie reaguje odrazu z szybkością właściwą dla danych warunków; przeciwnie, dopiero po upływie kilku lub kilkunastu minut powolniejszej reakcyi szybkość dochodzi do ostatecznej swej stałej wartości. Zjawisko to w doświadczeniach Bunsena i Roscoe występowało niezmiennie; nic też dziwnego, że badacze ci uznali je wówczas za charakterystyczną cechę zjawisk fotochemicznych i wyjaśniali w ten sposób, że układ musi pochłonąć pewną ilość energii, zanim przejdzie w stan szybszej czynności chemicznej. Dalsze badania nad tą „indukcyą fotochemiczną“ okazały jednak, że jest to zaburzenie w przebiegu reakcyi wywołane przedewszystkiem obecnością niezmiernie drobnych, nader trudnych do usunięcia ilości tlenu. Bardzo wiele bowiem reakcyj fotochemicznych, a przedewszystkiem najchętniej i najlepiej badane — ze względu na łatwy stosunkowo swój chemizm — reakcyje chlorowania i bromowania są niezwykle czułe na obecność tlenu, który w minimalnych nawet ilościach bardzo znacznie zmniejsza szybkość reakcyi. Tlen ten, o ile jest obecny zużywa się podczas reakcyi, a więc wszystkie w indukcyi obserwowane zjawiska dadzą się wyja-

ścić przez obecność tlenu, który najpierw hamuje reakcyę i dopiero gdy będzie zużyty, reakcyę może osiągnąć swą należytą szybkość. Istotnie, przez bardzo daleko posunięte czyszczenie zwykłych substancyj i dokładność można rzeczywiście zjawiska fotochemicznej indukcyi zupełnie usunąć.

Szybkość reakcyi a temperatura. — Jak widzieliśmy wyżej, niema zasady do stosowania zwykłych praw kinetyki do reakcyj fotochemicznych, a ich przebieg szybkości objaśnia się stusunkami absorpcyi w układzie; ten pogląd potwierdza się też w tem, że zależność szybkości reakcyj fotochemicznych od temperatury jest wogóle inna, a mianowicie znacznie mniejsza, aniżeli w zwykłych reakcyach ciemnościowych. W dziedzinie temperatur około  $+20^{\circ}$ , większość reakcyj ciemnościowych ma współczynnik temperatury mniej więcej równy 2 do 2·5; natomiast w reakcyach fotochemicznych schodzi on bardzo często aż do 1, t. j. szybkość reakcyi staje się niezależną od temperatury (jak tego np. w granicach od  $+4^{\circ}$  do  $+80^{\circ}$ , ścisłym przykładem być może rozkład kwasu szczawowego w obecności soli uranowych, badany przez L. Brunera i J. Kozaka) i prawie nigdy nie przekracza wielkości 1·5. W tych granicach odmienne zachowanie różnych reakcyj fotochemicznych wynika z faktu, na który zwracaliśmy już uwagę, mianowicie, że reakcyę fotochemiczną zwykle stanowi sumę całego szeregu reakcyj częściowych, z których tylko jedne są właściwemi reakcyami fotochemicznymi, inne zaś są zwykłemi reakcyami ciemnościowemi produktów powstałych w tamtych reakcyach. Możliwem jest, że wielkość współczynnika temperaturowego jest niejako zwierciadłem złożoności reakcyi fotochemicznej, im czystsze jest zjawisko fotochemiczne tym mniejszy współczynnik temperatury, wzrasta on zaś w miarę, jak reakcyę zwykle ciemnościowe przyłączają się do całego obserwowanego procesu.

Wydatność reakcyj endoenergetycznych. — Wspominałem już, że prawdopodobnie we wszelkiej reakcyi fotochemicznej światło wykonuje istotnie pewną pracę, tak, że w reakcyach egzoenergetycznych mielibyśmy do czynienia z procesem złożonym z dwu części: pierwszej endoenergetycznej i drugiej egzoenergetycznej w takim rozmiarze, że całkowity rezultat jest egzoenergetyczny. Z tego punktu widze-

nia prostsze są reakcje endoenergetyczne, w których cały proces składa się tylko z tej pierwszej części, niezamąconej drugą następującą; one też przede wszystkim nadają się do rozstrzygnięcia pytania, które zaznaczyłem w nagłówku, a mianowicie, jaka jest wydajność reakcji endoenergetycznych, jaka część zaabsorbowanej energii świetlnej zamieniła się na energię chemiczną uwięzioną w endoenergetycznym związku. Zagadnienie to jest nadewszystko doniosłe dla rozstrzygnięcia kwestyi, jakie ma widoki na przyszłość technika oparta wprost na wyzyskaniu energii świetlnej. Dotąd zawsze użytkujemy pośrednio nagromadzonej energii słonecznej; reakcje endoenergetyczne mogłyby nam otworzyć drogę do bezpośredniego korzystania z energii promienistej słońca.

Reakcje fotochemiczne endoenergetyczne są jednak stosunkowo rzadsze od egzoenergetycznych i liczba dobrze zbadanych i poznanych przypadków jest tu jeszcze mniejsza. Jednym z niewielu przykładów jest zbadana przez Luthera i Weigerta odwracalna przemiana antracenu na dwuantracenu. Znając koncentrację układu w ciemności (układ składa się wówczas z samego prawie antracenu) oraz koncentrację dwuantracenu w danych warunkach naświetlenia można wyliczyć termodynamicznie, jaki zasób energii da się uzyskać przez samorzutnie odbywający się ciemnościowy układ dwuantracenu. Z pomiarów zaś absorpcyi (termoelementem lub odpowiednim kalorymetrem) można wyliczyć ile energii pochłania naświetlony roztwór antracenu. Doświadczenia tak przeprowadzone wykazały, że w tym razie wykorzystanie energii świetlnej jest stosunkowo bardzo niedostateczne, zaledwie bowiem około 4·5% pochłoniętej energii znajduje się w postaci uzyskanej reakcji chemicznej; reszta pozostaje stracona, przemieniona na ciepło.

Ten wynik pierwszy nie jest zachęcający dla wynalazców użytkowania energii świetlnej. Tym ważniejszą jest kwestya, jaka jest wydajność owego podstawowego procesu przyrody żywej, wydajność asymilacji węgla przez zieleni roślin. Zagadnienie to zarówno trudne eksperymentalnie, jak i nie dość ściśle określone. Zważmy bowiem, że 1) zieleni liści absorbuje tylko pewną część widma, a więc według prawa Drapera winniśmy uwzględnić jako wkład energii tylko tę część energii promienio-

wania, która została pochłonięta przez zielen. Z punktu widzenia ekonomii przyrody możnaby jednak również pytać o to, jaki ułamek całkowitego promieniowania został chemicznie wykorzystany (wydajność brutto); możnaby dalej snuć hipotezy, dlaczego barwik fotosyntetyczny nie pochłania raczej szerszych jeszcze dziedzin widma. Powtóre: reakcja asymilacji jest reakcją odbywającą się w układzie niejednolitym, zależy więc ona nie tylko od warunków fotochemicznych, ale i od wielu innych, np. od szybkości dyfuzji bezwodnika węglowego do do ziarn chlorofilowych. Oczywiście, jeśli np. bezwodnik nie zdąży dojść do ziarn, to ilość asymilowanego węgla będzie mniejsza niż w danych warunkach insolacji być by mogła i przeto wydajność wyda się mniejszą. Z punktu widzenia fotochemicznego, jako wydajność asymilacji powinniśmy określić stosunek energii chemicznej rozporządzalnej w produktach asymilacji do pochłoniętej przez chlorofil energii świetlnej niezbędnej i wystarczającej do wywołania tej asymilacji.

Zaznaczyliśmy tu dopiero trudności; wynikające z samej definicji: „wydajność“ asymilacji. Dołączają się do tego trudności eksperymentalne: np. na stopień absorpcji chlorofilu otrzymywano bardzo różne wielkości zależnie od tego, czy mierzono absorpcję w samym liściu, a więc w ziarnach chlorofilowych, czy też badano alkoholowy wyciąg chlorofilu w warstwie o przeciętnej grubości liścia.

Najdokładniejsze badania w tym przedmiocie ogłosili w ostatnich latach H. T. Brown i Escombe<sup>1)</sup>. Uwzględniając że w asymilacji bezwodnik węglowy zamienia się na węglowodany obliczyli zatem, jakiej ilości heksozy odpowiada  $1\text{ cm}^3\text{ CO}_2$  i kładąc ciepło spalania  $1\text{ gr}$  heksozy =  $3760\text{ cal}$ , wyprowadzili ztąd, że rozkład  $1\text{ cm}^3\text{ CO}_2$  odpowiada nagromadzeniu  $5.02\text{ cal}$ . Doświadczenia z liśćmi *Tropaeolum majus* wykazały, że w świetle

słonecznym, którego promieniowanie wynosiło  $\frac{0.5\text{ cal}}{\text{cm}^2.\text{min.}}$ , rozkładało się na  $1\text{ min.}$  i  $1\text{ cm}^2$  liścia  $0.00034\text{ cm}^3\text{ CO}_2 = \frac{0.0017\text{ cal.}}{\text{cm}^2.\text{min.}}$ . Wydajność brutto wynosiłaby zatem:  $\frac{0.0017}{0.5} \cdot 100 = 0.34\%$ .

<sup>1)</sup> Proc. Roy. Soc. B, 76 86, (1905).

Natomiast dla wyliczenia wydajności według ścisłej definicyi fotochemicznej zważyć należy, że: 1) taka siła światła nie jest niezbędna dla otrzymania zmierzonego rezultatu, można bowiem było natężenie światła zmniejszyć 12 razy, a ilość asymilowana pozostawała bez zmiany; 2) z doświadczeń metodą termoelektryczną nad absorpcją w liściach chlorotycznych i zielonych okazało się, że chlorofil w liściu absorbuje zaledwie 4·2% padającego światła, pozostała znaczna absorpcya liścia (wynosząca ok. 75%) przypada na absorpcyę ścian i tkanek. Wydajność fotochemiczna wyniesie zatem po uwzględnieniu tych okoliczności:

$$0\cdot34\cdot12 \cdot \frac{100}{4\cdot2} = 98\%.$$

Wydajność fotochemiczna wynosi więc okrągło 100%: asymilujący liść pod względem fotochemicznym pracować się zdaje jako maszyna idealna. Jeśli nawet wniosek ten nie jest zupełnie pewny ze względu na zastrzeżenia, na które zwracaliśmy uwagę wyżej, jednak w każdym razie wydajność fotochemiczna asymilacyi jest o wiele większa niż w zbadanych dotąd przykładach prostszych reakcyj endoenergetycznych.

To też wygłoszone niegdyś przez Berthelota zuchwałe marzenie chemika o czasach przyszłych, gdy w przyrządach chemicznych chwycić się będzie energię słoneczną, by użyć ją bezpośrednio do tych lub innych syntez odżywczych, marzenie to zapewne pozostanie tylko niepraktycznem marzeniem: łąn czy las zielony jest bowiem nie tylko najpiękniejszą, ale i najzyskowniejszą energetycznie fabryką fotochemiczną.

*Kraków, Pracownia chem. fiz. Un. Jag.*

---

#### R É S U M É.

L'auteur donne un aperçu de faits et de lois photochimiques, précise l'influence de la concentration, de l'intensité et de la longueur d'onde du rayonnement, ainsi que de la température sur la vitesse de la réaction photochimique. En terminant il considère l'utilisation de l'énergie rayonnante par les reactions photochimiques endoenergétiques.

---

## Dzisiejszy stan teorii atomistycznej

[L'état actuel de la théorie atomistique], \*)

napisał

MARYAN SMOLUCHOWSKI.

---

Spróbujmy wmyśleć się na chwilę w położenie historyka, który w kilkadziesiąt lat po nas będzie opisywał dzieje nauk ścisłych doby dzisiejszej. Ostatnie dwudziestolecie, na przełomie z dziewiętnastego na wiek dwudziesty, będzie mu się przedstawiać niewątpliwie jako okres świetnego rozwoju nauk ścisłych, w szczególności fizyki, pełen odkryć nadzwyczajnych, wprost sensacyjnych. Fale elektromagnetyczne i telegrafia bez drutu — uprzystępnienie niskich temperatur przez skroplenie wodoru i helu, osiągnięcie (w ostatnich czasach) temperatury —  $272^{\circ}$ , odległej tylko o jeden stopień od bezwzględnego zera — odkrycie promieni Röntgena, — poznanie istoty promieni katodowych, — odkrycie promieni ciał promieniotwórczych, — odkrycie zjawiska Zeemanna: wszystko to są odkrycia pierwszorzędne w historii nauk, których znaczenie każdy laik nawet rozumie, i które nawet w prasie codziennej sensacyjnym echem się odzywały.

Jeżeli ów historyk będzie jednak umysłem głębszym, nie zadowolony się zarejestrowaniem tych faktów zewnętrznych, po części nawet przypadkowych, tylko będzie dążył do tego, żeby zdać sprawę z ukrytych sprężyn rozwoju naukowego, z ogólnych prądów umysłowych, prze-

---

\*) Odczyt inauguracyjny na kursie uzupełniającym dla nauczycieli szkół średnich we Lwowie, dnia 12. marca 1913.

jawiających się w nauce — to dopiero jest właściwa historia nauki. Jakie tedy kierunki naukowe w fizyce — czyli filozofii przyrody, jak Anglicy słusznie powiadają — uderzą go, jako wybitne cechy, charakteryzujące ten okres czasu?

Gdybym miał określić kilkoma słowami fazę rozwoju fizyki w tym czasie, powiedziałbym, że jest to: odrodzenie atomistyki, połączone z elektryzacją fizyki, a ogólne tło tego ruchu jest powrót do spekulatywnego romantyzmu naukowego. Będę się starał bliżej wyjaśnić te wyrażenia, dając, z tego właśnie punktu widzenia, pogląd na obecny stan fizyki teoretycznej.

Mówiąc o odrodzeniu atomistyki tem samym już zaznaczymy, że poprzedzający okres był okresem względnego upadku albo przynajmniej poniewierki atomistyki. Tak też istotnie było. Pod koniec dziewiętnastego wieku górowała w świecie naukowym opinia, że atomistyka i wraz z nią tak zwana teoria kinetyczna materii jest przeżytkiem, że jest to teoria na zagładę skazana, jak niegdyś Newtona emisyjna teoria światła.

Słynny fizyk i filozof Mach, pod innym względem tak zasłużony koło filozoficznego pogłębienia nauk ścisłych, zwalczał namiętnie atomistykę jako dziecinną bezpodstawną spekulację. Profesor Ostwald, wówczas niezaprzeczenie pierwszą rolę odgrywający na całym obszarze chemii fizycznej, stworzył kierunek „energetyczny“, który upatruje w pojęciu energii jedyną rzeczywistość, a zatem ubóstwia termodynamikę, jako naukę o energii, a potępia cały mechaniczny pogląd na świat, a wraz z nim także pojęcie atomów i drobin. Podobną rolę we Francji odgrywał słynny Duhem. Za tymi przywódcami szła cała rzesza innych uczonych i uczniów.

Jako charakterystyczny szczegół podniosę, że po okazaniu się wspaniałego dzieła Boltzmann'a „Vorlesungen über Gas-theorie“ w roku 1898, w znanem niemieckiem czasopiśmie naukowym pojawiło się sprawozdanie o takim brzmieniu, że „teoria kinetyczna, jak wiadomo, jest tak samo błędna, jak różne mechaniczne teorie grawitacji, zwłaszcza błędnie pojmuje zasadę zachowania energii; jeżeli jednak ktoś koniecznie chce się z nią zapoznać, niech weźmie do ręki dzieło Boltzmann'a“. A sam Boltzmann w przedmowie do owego dzieła skarży się,

że teoria kinetyczna wyszła z mody, i oświadcza, że napisał książkę ową po prostu dlatego, żeby uratować to od zapomnienia co już jest znane.

Jest to rzeczą ogromnie pouczającą śledzić zmienne losy teorii naukowych; są one ciekawsze od zmiennych losów ludzi, bo każda z nich zawiera w sobie coś nieśmiertelnego, choć pewną cząstką wiecznej prawdy. Jakiż więc był powód owej naganki na teorię atomistyczno-kinetyczną?

Poniekąd była to po prostu całkiem usprawiedliwiona reakcja przeciwko pseudo-naukowym wybujałościom, które wyrosły na tle atomistyki. Pojęcia atomów, drobin wydają się bardzo proste, zrozumiałe i pozornie teoria atomistyczna nadaje się doskonale do szerokiej popularyzacji. Popularyzacja jest jednak rzeczą ogromnie niebezpieczną, jeżeli podejmują się niej niepowołani. A co na polu atomistyki nagrzeszono, poczynawszy od pseudo-filozoficznych dzieł, jak sławetna książka Büchnera „Kraft und Stoff“, aż do podręczników szkolnych — ten możnaby zapełnić obszerne tomy!

Jako odstrasżający przykład, który Panów jako nauczających może interesować, przytoczę pewien także u nas, a zwłaszcza w Królestwie używany podręcznik szkolny, w którym cała nauka fizyki rozpoczyna się dogmatycznym wygłoszeniem definicyi, co to jest materya, atom, molekula. Są to definicye przeważnie bez wartości naukowej, a w każdym razie dydaktycznie chybione n. p.

Co to jest ciało? Ciało jest to jakakolwiek ilość materyi złożona z molekuł.

Zmiana fizyczna jest to taka zmiana, przy której natura molekuł się nie zmienia.

Co to jest ciało stałe? Takie ciało, którego molekuly tylko z trudnością mogą zmienić swe położenie.

Wszak każdy pedagog zrozumie, że nauka fizyki powinna się rozpocząć od poznawania zjawisk fizycznych, a nie od wtłaczania w umysły dziecinne teoryi, choć zresztą może najzupełniej racjonalnych pod względem naukowym. Także teoria atomistyczna nie powinna być podstawą nauki szkolnej, tylko jej ostatnim szczeblem, dostępnym dopiero dla umysłów dojrzałych, które już gruntownie poznały zjawiska konkretne i potrafią zrozumieć właściwe znaczenie hipotez i te-

oryi. Przedewszystkiem jednak definicje opierać się powinny na zjawiskach dostrzegalnych, a nie na pojęciach teoretycznych. Nie można się nawet tak bardzo dziwić Ostwaldowi, że wobec takich książek jako antidotum napisał podręcznik chemii, tej najwięcej „atomistycznej nauki“, w którym obywa się zupełnie bez pojęć atomów i molekuł. Nie sądzę, że tak należy uczyć chemii, ale rozumiem, że można było napisać taką książkę.

Z ową reakcją przeciwko pedagogicznym i naukowym wybujałościom materialistycznej atomistyki łączył się jeszcze ogólny prąd naukowo-filozoficzny, który nazwać można „fenomenalizmem“. Przedstawiciele tego kierunku, wymieniony poprzednio filozof Mach, fizyk Duhem, po części też anglicy Clifford, Pearson i inni, głosili zasadę po części bardzo słuszną, że ostatecznym i jedynym celem fizyki jest: poznanie prawdziwości dostępnych nam zjawisk — fenomenów fizycznych, nie zaś poznanie wiecznie ukrytej nam istoty wszechrzeczy.

Badajcie zatem zjawiska fizyczne, mówili, starajcie się opisać je zapomocą równań matematycznych, ale wszelkie spekulacje sięgające głębiej, wszelkie poszukiwania ukrytych mechanizmów owych zjawisk są zgubne, są conajmniej marnotrawieniem sił i czasu! Stwórzmy „eine hypothesenfreie Wissenschaft“ głosił Ostwald. Jak gdyby wogóle można stworzyć naukę przyrodniczą bez jakichkolwiek hipotez! Czyż jakiegokolwiek twierdzenie wychodzące poza zakres pustej formalnej logiki jest absolutnie pewne w zastosowaniu do świata zewnętrznego? I to jest hipoteza, że w tej chwili kilkadziesiąt osób wypełnia tę salę. Może to tylko moje złudzenie optyczne albo halucynacya we śnie?

Jednak ogólne hasło było: „precz ze spekulacyami teoretycznymi!“ Zapomniano, że te spekulacye były zawsze najpotężniejszymi bodźcami postępu w nauce, że one jedyne wskazują nowe drogi badania. Zapanował w nauce prąd przesadnie krytyczny, możnaby powiedzieć: tchórzliwie trzeźwy. Nie łatwo to obciąć skrzydła umysłowi ludzkiemu, ale kto nie mógł się powstrzymać od spekulacyi, przynajmniej powstrzymywał się od ogłaszania ich i kompromitowania się publicznie.

Pamiętam dobrze, jak nieraz sam długi czas wahałem się i ociągałem z ogłoszeniem moich przyczynków do teoryi kine-

tycznej. Wszak naturalnie prąd ten zwracał się przedewszystkiem przeciwko najpotężniejszej teorii, jaką dotychczas nauka wydała, tj. teorii atomistycznej. Kto wie, jak długo owa stagnacja, ów jałowy nastrój byłby potrwał, gdyby nie były przyszły, w krótkich odstępach czasu, wstrząsające odkrycia Röntgena, Bequerela, małżonków Curie, Zeemanna i wiele innych badań, które z jednej strony wykazywały namacalnie, wiele to jeszcze jest rzeczy pod niebem, o których się dotychczas nie śniło filozofom, a z drugiej strony udowadniały wartość hipotez naukowych, zwłaszcza teorii atomistyczno-elektronowej.

Dla wytłomaczenia ówczesnego upadku atomistyki naszkicowałem tu kilkoma słowami ogólny nastrój umysłowy owej epoki i to byłoby wystarczające, jako tło psychologiczne, gdyby nam chodziło o prądy w filozofii, literaturze, lub sztuce. Ale wyznawcy nauk ścisłych są to ludzie twardzi, uparci w swych dążeniach, którzy nie ustępują pod wpływem ogólnych nastrojów, a dają się przekonać tylko argumentami namacalnymi. Otóż istniały też bardzo poważne argumenty faktyczne, przemawiające wówczas przeciwko atomistyce i powodujące ogólne zniechęcenie ku temu kierunkowi. Roztrząsaniem tego przedmiotu zajmujemy się obecnie nieco więcej szczegółowo, gdyż stanowi on właściwe jądro najważniejszych zagadnień związanych z atomistyką i teorią kinetyczną.

Może przy tej sposobności wolno mi nawiasowo wytłomaczyć, czemu tych pojęć do pewnego stopnia używam jako synonimów, pomimo, że właściwe znaczenie słów: teoria „atomistyczna“ i „kinetyczna“ jest całkiem różne. Wszak wiadomo, że dawna atomistyka Daltona wzbogaciła się, od czasów sformułowania zasady zachowania energii, dodatkowem przyjęciem, że atomy i drobiny znajdują się w bezustannym ruchu, że ciepło jest poprostu zapasem energii kinetycznej, a miarą energii kinetycznej tych ruchów wewnętrznych jest właśnie to, co nazywamy temperaturą. Od czasów Roberta Mayera i Helmholtza atomistyka zlała się zatem z teorią kinetyczną w jednolitą całość.

Otóż owe zarzuty, o których wspominałem, odnoszą się właśnie do zasadniczej własności wszelkiej teorii kinetycznej: do odwracalności zjawisk mechanicznych.

Co przez to rozumiemy, ilustruje prosty przykład. Jeżeli rzucimy kamień z punktu A do punktu B, to też odwrotnie można z punktu B rzucić ten kamień do punktu A, i będzie on przebiegał ten sam tor, z temi samemi prędkościami, tylko w kierunku przeciwnym. Co prawda, że jest to tylko ważne, o ile pomijamy siły rozpraszające energię, jak tarcie albo opór ośrodka. Odwracalność jest zasadniczą własnością wszelkich ruchów, które się odbywają pod działaniem sił konserwatywnych. Matematyk zrozumie to natychmiast, ponieważ wtedy w Newtonowskich równaniach ruchu występuje zmienna  $t$ , czas, tylko w pojęciu przyspieszenia, jako  $(dt)^2$ , a zatem równania pozostają niezmienione, jeżeli element czasu  $dt$  zaopatrzymy znakiem ujemnym. To znaczy, że wszystkie ruchy konserwatywne mogą się odbywać również w porządku odwróconym: od stanu końcowego ku położeniu początkowemu. W teorii kinetycznej musimy przyjąć wyłącznie konserwatywne siły między atomami czy drobinami — tego wymaga zasada zachowania energii — zatem wynika, że wszystkie zjawiska atomistyczno-drobinowe muszą być w zasadzie odwracalne.

Jeżeli zaś prawdą jest, że wszystkie ciała składają się z poruszających się atomów i drobin:

Czemu nie widzimy np. nigdy konia biegnącego w tył, tak jak lokomotywa może jechać wstecz? Czemu nie zdarza się nigdy, jeżeli wszystko jest odwracalne, żeby stary człowiek odmłodził, z czasem się stał młodzieńcem, dzieckiem, niemowlęciem i t. d.? W tych przykładach chodzi o skomplikowane istoty, żyjące, możnaby sądzić, że one podlegają prawom odmiennym; jednakowoż tak samo i w przyrodzie martwej spotykamy na każdym kroku tzw. zjawiska nieodwracalne.

Wszak nawet naczelne prawo termodynamiki, tzw. druga zasada, brzmi w słowach Clausiusa: „Ciepło nie może nigdy samo przez się przejść z ciała zimniejszego do cieplejszego“.

Pręt żelazny, jednym końcem ogrzany, wyrównywa z czasem swoją temperaturę, ciepło z części cieplejszej przepływa ku zimniejszej. Natomiast nigdy nie obserwujemy zjawiska odwrotnego, żeby pręt, początkowo jednakową posiadający temperaturę, bez zewnętrznego powodu, sam przez się jednym końcem się ogrzał, a drugim się oziębił.

Podobnie: wrzucając kamień do stawu widzimy, że kamień z czasem zatracą swoją energię kinetyczną, ściślej mówiąc, zamienia ją w ciepło wskutek tarcia o wodę, a sam opada na dno stawu; a nikt nie widział jeszcze zjawiska odwrotnego: żeby kamienie leżące na dnie stawu, same przez się wylatywały w powietrze. Zjawisko takie nazwalibyśmy cudem.

Taksamo, wlewając wino do wody widzimy, że te dwie cieczki się mieszają; nawet bez naszej pomocy z czasem wytworzy się — wskutek dyfuzji — jednorodna mieszanina. Nigdy niestety nie zauważymy zjawiska przeciwnego, samodzielnego rozdzielenia się wodnistej wina na wodę i wino czyste.

Nieodwracalność tych zjawisk dyfuzji, przewodnictwa cieplnego, tarcia wydaje się zupełnie oczywista, ale termodynamika jeszcze wzmacnia naszą wiarę w nią, dowodząc, że gdyby owe zjawiska się dały odwrócić, możliwe byłoby skonstruowanie perpetuum mobile — co fizyka nowoczesna uważa za wykluczone.

Mamy więc oczywistą sprzeczność: teoria kinetyczna nie może być słuszna, ponieważ według niej przy każdym z owych zjawisk również możliwy musiałby być też przebieg odwrotny!

Dużo uczonych pierwszorzędnych dało się odstraszyć tą argumentacją. Naprawdę Boltzmann, wielki bojownik atomistyki, starał się sprawę wyjaśnić, tłumacząc, że zjawisko odwrotne jest wprawdzie możliwe, ale jest niezmiernie nieprawdopodobne. Dlaczego powiadano, przebieganie zjawiska w jednym kierunku miałyby być więcej prawdopodobne niż w drugim?

Dzisiaj doszliśmy do przekonania, że jednak Boltzmann miał rację, usuwając ową pozorną sprzeczność przez wprowadzenie pojęcia prawdopodobieństwa, a równocześnie pogłęбилиśmy jego pomysły i poznaliśmy niemal namacalne dowody ich słuszności.

Zrozumiemy to najlepiej rozważając prosty przykład, do którego niewątpliwie reguły prawdopodobieństwa się stosują. Wyobraźmy sobie pudło, które prawie do połowy wypełnimy kuleczkami białymi a następnie dopełnimy jednakową ilością takich samych kuleczek czerwonych. Możemy te kuleczki tak

starannie ułożyć, że wszystkie białe znajdywać się będą w jednej połowie, wszystkie czerwone w drugiej połowie pudełka. Jeżeli jednak pudełkiem będziemy potrząsać, porządek ten będzie się zacierać, nastąpi stopniowe rozmieszanie, tak że z czasem w każdej części mniejwięcej jednakowe się znajdą ilości białych i czerwonych kuleczek. Wszak stan rozmieszania oczywiście jest prawdopodobniejszy niż stan początkowy, uporządkowany, tak samo jak przy rozdawaniu kart między czterech graczy prawdopodobniej każdy otrzyma karty różnych barw; a chyba nadzwyczaj rzadko się zdarzy, żeby wszystkie karty gracza miały jedną i tę samą barwę.

Jest tu zupełna analogia z winem i wodą w naczyniu, które wskutek wewnętrznych ruchów drobinowych z czasem się mieszają. Jednak w prawdopodobieństwie istnieją tylko różnice stopniowe, każdy możliwy przypadek posiada pewne prawdopodobieństwo i z czasem musi się przytrafić. Jeżeli owi gracze całe swoje życie poświęcą szlachetnej grze w karty, niewątpliwie przytrafi im się kiedyś i taki dziwny przypadek, że jeden dostanie same coeur, drugi carreau, trzeci trèfle, czwarty same pique.

Tak samo też fizyk obserwujący bezustannie ową mieszaninę wina i wody kiedyś musiałby zauważyć, że choć na chwilę wino się oddzieli samo przez się od wody czystej. Ale jak rzadko takie abnormalne zjawisko występuje, to zależy od liczby kart, kuleczek, drobin cieczy. Czem większa liczba ich, tem mniejsze prawdopodobieństwo zdarzenia abnormalnego — jest to słynne t. zw. „prawo wielkich liczb“. Istotnie na podstawie obliczeń z teorii prawdopodobieństwa twierdzić możemy, że automatycznego rozdzielenia się kieliszka wina wodnistego na czyste wino i czystą wodę nie zauważono by zapewne ani razu w okresie czasu równym tzw. wiekowi ziemi (100 mil. lat); pochodzi to od kolosalnej liczby drobin udział biorących w tem zjawisku.

To wyjaśnia zatem ową pozorną sprzeczność. W zasadzie wszelkie zjawiska atomistyczno-drobinowe są odwracalne. Że zaś istnieją całe kategorie zjawisk, które uważamy za nieodwracalne, pochodzi tylko stąd, że w praktyce wychodzimy ze stanu początkowego uporządkowanego, nadzwyczaj nieprawdopodobnego z punktu widzenia teorii

kinetycznej, i zazwyczaj wiele za krótki czas zjawisko obserwujemy, aby mózż zauważyć jego powrót do owego wyjątkowego stanu początkowego. W naszej krótkowzroczności jesteśmy podobni do owych kwiatów, które na wiosnę się budzą pod wpływem wzrastającego ciepła słonecznego i podczas swego krótkiego życia zapewne i to uważają za dogmat, że: „klimat wszechświata ze stanu zimniejszego przechodzi w stan cieplejszy“. O tem zaś, że kiedyś znów powróci jesień i zima, nigdy się nie dowiedzą.

Atomistyczno-kinetyczny punkt widzenia zgadza się zatem tak dalece zupełnie z zasadami termodynamiki, o ile chodzi o stosunkowo niezbyt długi czas obserwacji, choć dla zjawisk długotrwałych kosmicznych, wynikają diametralnie przeciwnie konsekwencye. Clausius twierdził na podstawie empirycznej termodynamiki, że entropia wszechświata bezustannie wzrasta, że zatem wszechświat z czasem musi przejść w stadyum zupełnej martwoty, — ów słynny „Wärmetod“, w którym wszelka energia potencjalna zamieniła się w ciepło i wszystkie różnice temperatur się wyrównały. Teorya kinetyczna przeciwnie twierdzi, że po stadyum martwoty znów wystąpi nowe życie, gdyż wszystkie stany z czasem powracają, w wiecznym korowodzie.

Wobec tych wszystkich wywodów wrogowie atomistyki mogą powiedzieć: Przyznajemy zatem, że sprzeczność odnosząca się do istnienia zjawisk nieodwracalnych jest tylko pozorną, gdyż z powodu wielkiej liczby drobin, z powodu względnej krótkości czasu obserwacji z punktu widzenia teoryi kinetycznej nie możemy się wcale spodziewać, żeby owe zjawiska sprzeczne z termodynamiką dały się zauważyć w codziennej naszej praktyce laboratoryjno-technicznej. Zgoda na to — ale nie wynika jeszcze wcale, żeby atomistyka miała mieć rację w przepowiadaniu owych zjawisk, niezgodnych z codzienną empiryką, na długą metę! Pokażcie nam choć jeden przykład, że tak zw. zjawisko nieodwracalne przebiegło w kierunku odwrotnym!

Otóż takich właśnie przykładów poznano cały szereg w ostatniem dziesięcioleciu, i to jest wielki postęp, to jest ostateczne zwycięstwo teoryi kinetycznej nad dotychczasową termodynamiką, zwycięstwo spekulacji nad krótkowzrocznym

empiryzmem! Gdzie takich przykładów szukać należy, zrozumiemy już na podstawie tego, co dotychczas rozważaliśmy, mianowicie: w świecie mikroskopijnym. Wszak oczywiście tem prędzej natrafimy na jakieś zjawisko abnormalne, mało prawdopodobne, czyli odchylające się od prawa wielkich liczb, czem mniejsza jest liczba drobin w nim udział biorących.

Żeby w całym kieliszku wina wystąpił rozdział na składowe substancje czyste, jest to rzeczą ogromnie nieprawdopodobną, natomiast prędzej możemy się spodziewać, że częściowy rozdział zauważymy w najmniejszych, mikroskopijnie dostrzegalnych jego częściach. Szwedzki chemik *Svedberg* obserwował przed kilku laty koloidalny roztwór złota, w którym pod ultramikroskopem zauważyć można pojedyncze cząstki złota, jako świecące, bezustannie poruszające się punkciki. Otóż liczba tych punkcików, zawartych w polu widzenia mikroskopu, czyli koncentracja złota, zmienia się ustawicznie, to wzrasta, to maleje, wciąż wahając się koło pewnej średniej wartości. Tu zatem widzimy na własne oczy owe automatyczne mieszanie i rozkładanie się roztworu. A także ilościowo stwierdzono dokładną ważność wzorów dla tego zjawiska, poprzednio już wyprowadzonych na podstawie teorii prawdopodobieństwa.

Sam zaś ruch, które owe cząstki złota wykonywają, jest drugim przykładem zjawiska sprzecznego z tradycyjną termodynamiką. Jest to tzw. ruch *Browna*, zjawisko odkryte już w wieku 18-ym, a nieco bliżej zbadane po raz pierwszy przez angielskiego botanika *Browna* w r. 1827, odtąd niezliczone razy obserwowane, ale mimo wszelkich wysiłków niewytłómaczone, aż dopiero w ostatnich latach teoria kinetyczna dała klucz do jego zrozumienia. Można je bardzo łatwo zauważyć już przy pomocy zwykłego mikroskopu, obserwując jakibądź preparat zawierający zawiesinę drobnych cząstek w cieczy. Najlepiej do tego nadaje się gumiguta, owa żółta farba akwarelowa, której odrobinę w wodnym roztworze umieścimy między szkiełkami mikroskopu. Widzimy tedy przy dostatecznem powiększeniu obraz zadziwiający: cząstki gumiguty, drobnutki kuleczki, wykonywują ruchy bezustanne, trzęsące, jakby mrówki krzątające się koło mrowiska, a gdy powiększenie jest mniejsze, wygląda to jak rój komarów tańczących. A ruchy te są

całkiem niezależne od wpływów zewnętrznych, i są w ścisłym znaczeniu słowa nieustanne.

Wiemy dzisiaj, że powstają one wskutek uderzeń, wykonanych przez drobiny cieczy otaczającej, wiemy, że jest to bezpośrednia ilustracya ruchów cieplnych drobin, owej agitacyi termicznej, wspólnej wszystkim ciałom o strukturze drobinowej. Dowodem tego jest nietylko wygląd zjawiska, jego trwałość i niezależność, ale ścisła ilościowa zgodność pomiarów nad niem wykonanych z obliczeniami teoretycznymi, opartymi na teorii kinetycznej. Perrin, Dąbrowski, Svedberg i inni sprawdzili doświadczalnie wzory teoretyczne we wszystkich szczegółach, co do zależności zjawiska od czasu, rozmiarów ziarn, temperatury i rodzaju cieczy użytej.

Ciekawa jest też pewna modyfikacya tych doświadczeń: jeżeli się obserwuje rozmieszczenie owych cząstek gumiguty w przekroju pionowym, ponad dnem naczynia.

Mianowicie cząstki, mimo że są cięższe od wody, przecież nie opadają wszystkie na dno, jak kamień rzucony do stawu, lecz wskutek swych bezustannych ruchów odbijają się od dna naczynia i tworzą nad nim warstwę, na dole najgęstsza, ku górze stopniowo coraz rzadsza, zupełnie tak samo jak atmosfera ziemska (pod wpływem ciężkości) największą przybiera gęstość na powierzchni morza, a ku górze staje się coraz rzadsza. Istnieje tu ścisła analogia: ten sam znany powszechnie wzór, używany do barometrycznego mierzenia wysokości nad powierzchnią ziemi, stosuje się także do owej atmosfery złożonej z cząstek gumiguty. Różnica jest tylko ilościowa: gęstość atmosfery ziemskiej obniża się do połowy przy wzniesieniu na wysokość 5600 *m*, w owej warstwie gumiguty występuje takie same zmniejszenie gęstości na wysokość kilku tysięcznych *mm*; otóż stosunek tych odległości musi być odwrotnie proporcjonalny do stosunku ciężarów drobin gazu (powietrza) a cząstki gumiguty.

Dzięki tej ostatniej uwadze, która jest prostą konsekwencyą elementarnych praw hydrostatyki, zyskujemy sposób obliczenia z tego rodzaju zjawisk ciężaru drobin gazowych, a co za tem idzie, liczby i rozmiarów drobin i atomów. Nie wchodząc w dalsze szczegóły, wspomnę tylko że tym sposobem obliczono, zgodnie zresztą z innymi metodami rachunku, że jeden centy-

metr sześcienny powietrza (czy jakiegokolwiek innego gazu w normalnych warunkach temperatury i ciśnienia) zawiera  $3 \cdot 10^{19}$ , czyli trzydzieści trylionów drobin. Co takie liczby znaczą, zrozumiemy może lepiej, gdy sobie wyliczymy, że jedna kropelka deszczu tyle zawiera drobin wody, ile kropelek deszczu znajduje się w całym morzu Śródziemnem!

Ale powróćmy do przerwane go toku myśli. Bez względu na zwolennik termodynamiki musiałby to za cud uważać, gdyby kamienie wrzucone na dno same przez się nabierały ruchu i napowrót ze stawu wylatywały. Tu pod mikroskopem widzimy jak ten cud bezustannie się dokonywa, jak cząstki gumiguty na dno opadają, same przez się znowu się wznoszą, znów opadają i tak w ciągłym pozostają ruchu. Więc doświadczenie rozstrzyga na korzyść atomistyki, tam gdzie jest istotnie sprzeczna z termodynamiką.

Nie znaczy to oczywiście, żeby od dziś dnia termodynamikę trzeba porzucić. Ułatwiłoby to studyowanie fizyki słuchaczom uniwersytetu, ale utrudniłoby zrozumienie zjawisk przyrody. Wszak pierwsza zasada, t. zw. zasada zachowania energii, dotychczas pozostaje nienaruszona, a także owa druga zasada, zasada entropii, o którą tutaj nam chodzi, wprawdzie się zachwiała jako ścisły dogmat naukowy, ale przecież zachowuje swoją wartość: jako правило ważne z ogromnem przybliżeniem w codziennej naszej praktyce a odznaczające się przy tem ogromną prostotą, w przeciwieństwie do niezmiernie skomplikowanych zawsze rozważań teorii atomistyczno-kinetycznej. Tylko tam, gdzie występują sprzeczności między jednym a drugim punktem widzenia, tam pierwszeństwo należy się atomistyce. Ten wynik jest trwałą zdobyczą ostatniego dziesięciolecia.

Wspomnę krótko jeszcze o innego rodzaju dowodzie doświadczalnym wykazującym niemal oczywiście słusność zasadniczego założenia teorii kinetycznej: o bezustannym ruchu drobin i atomów. Dowodu tego dostarczyła analiza widmowa. Wyobraźmy sobie, że jakiś gaz jednoatomowy, n. p. argon albo hel pobudzamy do świecenia przy pomocy rozbrojeń elektrycznych w rurce Geisslera. Jeżeli gaz jest dostatecznie rozrzedzony, tak że atomy i drobin, co w tym przypadku jest to samo, na siebie wzajemnie nie wpływają, to można przewi-

dzieć, bez względu na szczegółowy mechanizm powodujący promieniowanie, że każdy atom będzie wysyłał światło określonej długości fali, odpowiadającej okresowi drgań własnych, w jego wnętrzu się odbywających. Takich drgań może być więcej rodzajów, to znaczy że w widmie zobaczymy szereg linii jasnych, ale każda z nich powinna reprezentować nam światło ściśle monochromatyczne, jednobarwne. Byłoby to słuszne, gdyby atomy, wysyłające owe fale, były nieruchome. W rzeczywistości jednak drobiny gazu posiadają prędkości rzędu kilkaset metrów na sekundę w temperaturze zwykłej. W myśl znanej zwłaszcza w akustyce zasady Dopplera, ruch ten musi wywołać zmianę barwy światła.

Te zatem drobiny, które się ku nam zbliżają, będą wysyłały fale krótsze, odchylone ku fioletowemu końcowi widma, te które się oddalają będą świecić światłem więcej czerwonym. W całości zatem zamiast matematycznie ostrej linii widmowej musi powstać smuga o pewnej szerokości, a szerokość ta będzie bezpośrednią miarą dla prędkości drobin gazowych. Za pomocą tej samej metody zatem, która nam dozwala zmierzyć spektroskopowo prędkości gwiazd ku nam się zbliżających, lub od nas się oddalających, możemy wyznaczyć prędkości drobin gazowych. Myśl tę już niegdyś amerykański fizyk Michelson usiłował urzeczywistnić, ale wyniki nie były całkiem zadowalające, gdyż nie znano wówczas jeszcze owych gazów jednoatomowych, a przy użyciu gazów wieloatomowych występują komplikacje, zapewne wskutek oddziaływania atomów, związanych w drobinę.

W ostatnim roku jednak francuscy fizycy Buisson i Fabry wykonali pomiary precyzyjne nad widmem helu, neonu i kryptonu i stwierdzili ściśłą zgodność prędkości drobinowych, tym sposobem empirycznie oznaczonych z temi wartościami, które nam podaje teoria kinetyczna gazów, na podstawie rozważań teoretycznych.

Dotychczas rozważałem właściwie tylko jedną, co prawda najważniejszą fazę odrodzenia atomistyki, t. j. usunięcie wątpliwości i wzmocnienie jej podstaw, które się dokonało w ostatnich czasach — a dokonało się, nawiasem mówiąc, z siłą tak przekonywującą, że kilka lat temu także długoletni wróg atomistyki, Ostwald, się do niej nawrócił, i że dziś wogóle już

trudno znaleźć na tem polu jakichś oponentów. Zaznaczyłem jednak już poprzednio, że z tem odrodzeniem połączyło się pewne przeistoczenie atomistyki, a nawet całej fizyki, które określiłem słowem „elektryzacya“.

Słowo to przypomina nam pewien przewrót dokonywający się dzisiaj jeszcze w technice. Kto kilka lat temu jeździł np. w Londynie na owej wiecznie brudnej, cuchnącym dymem przepełnionej kolei podziemnej, underground railway, dozna przyjemnego rozczarowania, gdy dzisiaj tam się wybierze. Stacye, tory kolejowe pozostały niezmienione, ale na miejscu lokomotyw parowych zaprowadzono elektromotory, i na tem czystość, wygoda i szybkość komunikacyi zyskała ogromnie. Podobnie i w nauce dzisiaj dawne teorye i dawne pojęcia mechaniczne zastępujemy stopniowo teoryami i pojęciami z dziedziny elektryczności. Nie jest to jednak wyłącznie rzecz upodobania, lecz jesteśmy do tego zmuszeni siłą faktów, chcąc utrzymać w życiu naczelną zasadę badania naukowego: zasadę jednolitości nauki.

Początek zrobiła optyka. Dawna teorya undulacyjna, pojmująca światło jako drgania sprężystego eteru, jest definitywnie pogrzebana. Dzisiaj optyka jest tylko drobnym poddziałem pewnej kategorii zjawisk elektrycznych, zwanych drganiami i falami elektromagnetycznymi.

Otóż w związku z nią, a także niezależnie od niej, w dziedzinie rozbrojeń elektrycznych, rozwinęła się teorya elektronowa, która do tego jest powołana, żeby z czasem wchłonąć w siebie całą dawną atomistykę — a z tem całą fizykę materyi. Teorya elektronowa, jest to krótko mówiąc atomistyka elektryczności. Zrodziła się o tyle później niż atomistyka materyi, ale podczas tych kilkunastu lat swego istnienia rozwinęła się tak nadzwyczajnie, że pod wielu względami przewyższyła swój pierwowzór.

Rozwój ten zawdzięcza przedewszystkiem tej okoliczności, że metody mierzenia w dziedzinie elektryczności są o tyle czulsze i doskonalsze niż w zakresie zwykłej mechaniki i termiki. A najdobitniej wykazuje to fakt, że dzisiaj (metodą Millikana) potrafimy bezpośrednio mierzyć nabój pojedynczych elektronów, to jest owych cząstek, z których się składa elektryczność ujemna, i jesteśmy w stanie wykazać naocznie, że

ilości elektryczności występują jedynie jako wielokrotności owych elektronów. Tymczasem o tem naturalnie ani marzyć nie można, żeby mózdz zważyć pojedyncze atomy materji nieelektrycznej, i wszystkie dowody atomistyki materialnej są natury więcej pośredniej.

Byłoby to rzeczą bardzo nęcącą dla mnie, zapuścić się w bliższe roztrząsania tych cudownych doświadczeń, zapomocą których możemy liczyć pojedyncze elektrony, oznaczyć ich nabój i fotografować drogi, które one zakresłają i t. d., ale po pierwsze czas na to nie pozwala, a po drugie przedmiot ten łączy się ściśle z działem zjawisk promieniotwórczości, któremu i tak jeszcze szereg wykładów w tym cyklu będzie poświęcony.

Poruszę zatem tylko krótko kwestyę wyników ostatecznych: o ile teoria elektronowa wpłynęła na zmianę poglądów dawnej atomistyki.

Otóż wszystkie rozumowania dawnej teoryi kinetycznej, które polegały na samem przyjęciu, że materja posiada strukturę atomistyczną, zachowują swoją wartość w niezmienionej formie. Porównywałem kiedyś tę transformacyę z przeistoczeniem kawałka drzewa skamieniałego, które swój wygląd i strukturę wewnętrzną zachowało nienal nietkniętą, mimo, że wszelkie organiczne substancye, z których drzewo się składało, zostały zastąpione przez krzemionkę. Wogóle teoria elektronowa nie jest rewolucyą, nie jest przeciwstawieniem atomistyki. Przeciwnie, jest to jej wydoskonalenie i wykończenie.

Wydoskonalono przedewszystkiem, i to w sposób zasadniczy, nasze poglądy na istotę atomów samych. Jak naiwne wydają nam się dzisiaj poglądy dawnych atomistów, z przed kilkudziesięciu laty, używających pojęcia atom w sensie dosłownym i wyobrażających sobie atomy jako ziarna, jako niepodzielne kawałki materji. Co prawda, już dawno przed teorią elektronową pierwszorzędni fizycy byli o tem przekonani, że atomy muszą posiadać zawiłą wewnętrzną strukturę, gdyż inaczej nie możnaby sobie wytłómaczyć skomplikowanego widma, złożonego z wielkiej liczby linii widmowych, jakie nawet takie gazy jednoatomowe, jak n. p. para rtęci, wysyłają. Dzisiaj wiemy, posiadamy na to niezbite dowody, że takie atomy składają się z wielkiej liczby elektronów ujemnych i z odpowiedniej ilości elektryczności dodatniej. Zdaje się rze-

czą niemal zupełnie pewną, że wogóle to co nazywamy materią, jest tylko połączeniem — jakoby związkami chemicznym — elektronów ujemnych i dodatnich; zdaje się również rzeczą pewną, że to, co nazywamy bezwładnością materii, jest tylko objawem sił elektromagnetycznych.

Jaka jest struktura owego związku elektronowego, który nazywamy atomem, tę kwestyę usiłowały rozwiązać nadzwyczajnie ciekawe spekulacje Thomsona, Rutherforda, Wilsona, Starcka i innych; są to jednak dopiero pierwsze próby na tem polu, i nie możemy się spodziewać skonstruowania jakiejś teorii racjonalnej, dopóki nie będziemy posiadać dokładniejszych informacji co do istoty elektryczności dodatniej. To jest jeden z owych punktów samej teorii elektronowej, które dotychczas nie zostały należycie wysświetlone. Wogóle w samych podstawach teorii elektronowej jeszcze istnieją pewne braki, potrzeba jeszcze pewnych uzupełnień, np. co do struktury elektronów samych. Dopóki one nie są wypełnione, „elektryzacya“ fizyki nie jest dokończona, jakkolwiek w głównych zarysach już została dokonana.

Z poznaniem złożoności i podzielności atomów łączy się ściśle inne odkrycie o równie zasadniczem znaczeniu: poznanie ich zmienności. Wiemy dzisiaj, że atomy niektórych pierwiastków — a prawdopodobnie wszystkich — z czasem się rozpadają, tracąc kolejno elektrony ujemne i dodatnie. Wszak wszystkie zjawiska promieniotwórczości polegają na tych przemianach, wszak Ramsay, Curie, Dewar i inni stwierdzili niezbicie, że pierwiastek rad z czasem się przetwarza kolejno na inne pierwiastki promieniotwórcze, między innymi na polon, oraz na hel, gaz jednoatomowy o ciężarze atomowym 4. Niedawno temu poszła przez gazety sensacyjna wiadomość jakoby Ramsayowi udało się dokonać także odwrotnych transformacji, syntezy cięższych pierwiastków z wodoru i helu. Nie chcę bynajmniej twierdzić, żeby to miało być niemożliwe, ale dopóki się nie pojawią wiadomości więcej autentyczne, sądzę że wypada powątpiewać o prawdziwości tych pogłosek, gdyż dotychczas mimo wszelkich prób wogóle żadnego czynnika nie poznano, któryby wpływał na szybkość transformacji pierwiastków promieniotwórczych. Odbywa się ona z określoną prędkością dla każdego rodzaju atomów, bez

względu na temperaturę, ciśnienie, sposób połączenia chemicznego itd.; trudno wobec tego przypuścić, żeby się udało odwrócić przebieg transformacji, dopóki nie potrafimy wpłynąć na jego prędkość.

Bez względu jednak, czy i kiedy się uda urzeczywistnić dawne marzenie alchemistów: dowolną transformację pierwiastków, sam fakt, że świat naukowy dzisiaj takie problemy na seryo dyskutuje, jest nadzwyczajnie charakterystyczny. Nie spodziewane odkrycia, sprawdzenie doświadczalne najśmielszych spekulacji na polu atomistyki i elektroniki, dały potężny impuls fantazji naukowej. Świeższy i śmielszy prąd panuje dziś w nauce niż przed dwudziestu jeszcze laty, kiedy tchórzliwie ostrożni klasycy nauki nam wciąż powtarzali: Trzymajcie się równań empirycznych, wara od spekulacji! Nastął okres „romantyzmu naukowego“.

Jakiż jednak jest cel ostateczny tych wszystkich spekulacji atomistyczno-elektronowych? Otóż cel, który się w ostatnich latach coraz wyraźniej zarysowuje, jest stworzenie jednolitej teorii, obejmującej całokształt zjawisk fizyczno-chemicznych, łącznie z krytalografią.

Narzekają ludzie, zwłaszcza laicy, często na przesadną specjalizację w nauce dzisiejszej. Historia atomistyki jest doskonałym dowodem, jak konieczna jest specjalizacja, jak drobiazgowo, precyzyjne zbadanie pewnych pozornie znikomych zjawisk, jak np. owych ruchów Browna, ruchów drobnych cząstek naelektryzowanych i tym podobnych zjawisk mikroskopijnych, umożliwiło wyciągnięcie wniosków ogólnej doniosłości, zapomocą których dążymy do syntezy fizyki i chemii. Tego zaś laicy nie widzą, że ku takiej właśnie syntezie dzisiejsza nauka zbliża się szybkim krokiem. Dziś już wcale nie potrafimy podać definicji oddzielającej odręb fizyki od chemii. Zwłaszcza aspiracje teorii elektronowej są bardzo wysokie. Chce ona objąć całokształt zjawisk — elektrycznych, mechanicznych i cieplnych — ale również coraz energiczniejsze ataki dopuszcza do głównych problemów właściwej chemii. Zwłaszcza ciekawe są usiłowania wyjaśnienia zjawiska wartościowości chemicznej na podstawie elektronowej. Jakkolwiek definitywnego skutku jeszcze nie odniosły, chyba wątpić nie można, że w niedalekiej przyszłości elektronika da nam w rękę

ten klucz do zrozumienia pozornie bezładnego chaosu zjawisk chemicznych.

Ciekawe przeżywamy czasy w nauce.

Zburzyliśmy w ciągu lat kilku cały szereg dogmatów, ubóstwianych przez uczonych dawnych generacji. Bezwzględna ścisłość praw termodynamiki, niezmiennosc i niepodzielność atomów, matematyczna ścisłość zasad mechaniki newtonowskiej, a nawet tradycyjne pojęcia czasu i przestrzeni — wszystkie te dogmaty runęły. Natomiast za podstawę uważamy dzisiaj zasadnicze równania elektromagnetycznej teorii Maxwella, albo raczej elektronowej teorii Lorentza i na tej podstawie oddajemy się spekulacyom co do wewnętrznej struktury atomów!

Niema dzisiaj problemu za wysokiego, niema teorii za śmiałej, niema hipotezy zbyt dziwacznej, wolno iść jaką bądź drogą, o ile nas doprowadzi do wyników nowych, lub dawne pozwala ująć w całość z ogólniejszego punktu widzenia.

Czy jednak ten spekulatywny prąd nie sprowadzi nauki na jakieś bezdroża? Istnieje jedna cecha charakterystyczna dla nauki dzisiejszej, która ją uchroni od pustych, fantastycznych spekulacji, jakie w dawniejszych epokach czasami naukę chwastami zakrywały: to jest jej ścisłość matematyczna. Słusznie powiedział Lagrange: „La mathématique n'a point des signes pour exprimer les notions confuses“.

Matematyka nie posiada nawet znaków do wyrażenia niejasnych, zagmatwanych pojęć.

Przełożyć nasze argumentacje na język matematyczny, to jest jedyna kontrola ich ścisłej logiczności. Porównać wyniki z precyzyjnymi pomiarami doświadczalnymi, to jest jedyna kontrola prawdziwości naszych teorii. Wymagania nauki pod względem matematycznej ścisłości i doświadczalnej precyzji wzrastają bezustannie, i to napędza nas wiarą w trwałą wartość naszej nauki, mimo pozornych przewrotów w niej się odbywających.

Niestety w tym krótkim, pobieżnym przeglądzie najważniejszych postępów, dokonanych na polu atomistyki, musiałem się obejść bez używania symbolów matematycznych, i dlatego też obawiam się, że właśnie pozostanie wrażenie niejasne, zagmatwane. Dlatego też kończę prośbą, żebyście Panowie nie

wierzyli moim gołosłownym twierdzeniom, lecz starali się poznać właściwy materiał dowodowy, to jest teorye matematyczne atomistyki i elektroniki oraz wyniki doświadczalne, z nowszej literatury naukowej. To jedynie może trwałą przynieść korzyść, i tylko wtedy spełniłem zadanie, które sobie postawiłem, jeżeli udało mi się zachęcić Panów do bliższego studyowania tego przedmiotu.

---

R É S U M É.

Les tendances les plus prononcées dans le développement actuel de la physique moderne sont la renaissance de l'atomistique et l'„électrification“ de la physique; elles s'associent à un mouvement spéculatif, après une période de scepticisme phénoménologique.

Aujourd'hui nous savons que les objections soulevées autrefois, par les partisans de la thermodynamique dogmatique, contre la théorie cinétique, sont sans fondement. Les phénomènes du mouvement Brownien, de l'opalescence des gaz etc. vérifient la théorie cinétique, même dans ces détails où elle mène à des conclusions contradictoires à la thermodynamique. Aussi l'irréversibilité des phénomènes thermodynamiques n'est qu'apparente; elle est engendrée par la courte durée de l'observation et par l'invraisemblance de l'état primitif.

La théorie électronique est un perfectionnement de la théorie atomistique ancienne: elle traduit les conceptions mécaniques en langage électrique. Aujourd'hui elle s'appuie sur la vérification directe de la structure discontinue de l'électricité, donnée par Millikan, et on a raison d'espérer qu'elle révèlera un jour le mécanisme des forces moléculaires et même des actions chimiques.

Les spéculations de ce genre dans la physique moderne sont très hardies parfois, mais elles sont légitimes, pourvu qu'on les contrôle par des raisonnements mathématiques<sup>1</sup> et des expériences précises.

---

## Badania ilościowe nad absorpcją promieni ultrafioletowych przez alkohole, kwasy, estry, aldehydy i ketony tłuszczowe

[Quantitative Untersuchungen über die Absorption ultravioletter Strahlen durch Alkohole, Säuren, Ester, Aldehyde und Ketone der Fettreihe],

podali

J. BIELECKI i V. HENRI.

Już badania klasyczne Stokes'a w r. 1852 wskazały, że istnieje ścisły związek między absorpcją i budową związków organicznych. Badania nad absorpcją w ultrafiolecie w szczególności zapoczątkował A. Miller (1862), a prowadzili je dalej Soret i głównie Hartley, który od r. 1878 wraz z Huntingtonem zajął się fotografowaniem widm absorpcyjnych węglowodorów, alkoholi, kwasów i estrów w granicach 5896 i 2000 jednostek Ångström'a. Wnioski ogólne, najbardziej nas tu interesujące, do jakich doszli Hartley i Huntington<sup>1)</sup>, są następujące:

1. Alkohole normalne szeregu  $C_n H_{2n+1} OH$  przepuszczają silnie promienie ultrafioletowe; czysty alkohol metylowy zachowuje się prawie jak woda.

2. Kwasy tłuszczowe normalne absorbują krótsze promienie ultrafioletowe silniej, niż odpowiadające im, o tej samej ilości atomów węgla, alkohole normalne.

3. Absorpcja wzrasta od końca ultrafioletowego widma wraz z przyrostem grup  $CH_2$  w drobinach alkoholi i kwasów.

---

<sup>1)</sup> Handbuch der Spektroskopie von H. Kayser. 3, 1905. Artykuł prof. W. H. Hartley'a: „Über Beziehungen zwischen Absorption und Konstitution organischer Körper“.

4. Zarówno jak alkohole i kwasy, jakoteż i powstające z nich estry przepuszczają bardzo silnie promienie ultrafioletowe i nie posiadają żadnych pasm absorpcyjnych.

Większość badań, przeprowadzonych w tej dziedzinie od czasu pierwszych prac Hartley'a, ogranicza się głównie do związków aromatycznych i tylko niektórzy badacze, jak np. Stewart, Baly, Hantzsch, Ley, v. Engelhart i i. zajmowali się absorpcją niewielu związków tłuszczowych. Wszystkie te badania są jakościowe i prowadzą do ogólnego wniosku, że związki tłuszczowe odznaczają się absorpcją ciągłą, która w obecności pewnych grup chromoforowych (jak np.  $\text{CH}_2\text{CO}$ — lub  $-\text{CO.CO}-$ ) może stać się selekcyjną.

Z badań ilościowych w ultrafiolecie należy zaznaczyć pracę A. Pflügera<sup>1)</sup> (1904 r.), który mierzył absorpcję alkoholu etylowego i gliceryny za pomocą stosu termoelektrycznego.

Gdy z okazji badań jednego z nas<sup>2)</sup> nad działaniem promieni ultrafioletowych na skrobię, przekonaliśmy się, że wobec braku ilościowych badań nad absorpcją związków tłuszczowych narazie niemożliwym jest wyprowadzać jakiegokolwiek wnioski analityczne co do obecności tych lub owych związków organicznych, postanowiliśmy przedsięwziąć wspólnie ilościowe i systematyczne badania nad absorpcją promieni ultrafioletowych przez różne związki organiczne.

Do mierzenia absorpcyi posługujemy się metodą fotometryczną, polegającą na porównywaniu na fotografiach intensywności prążków widm żelaza i kadmu, otrzymanych po przejściu światła przez różnej grubości warstwy badanych roztworów. Praktyczne zastosowanie metody tej do widma ultrafioletowego przy użyciu odpowiedniego i dostatecznie intensywnego światła wykazał był pierwszy V. Henri<sup>3)</sup> z okazji swych badań nad absorpcją poszczególnych grup promieni ultrafioletowych przez różne ekrany.

Po dokonaniu różnych ulepszeń, przyjęty przez nas obecnie sposób postępowania jest następujący.

---

<sup>1)</sup> Phys. Ztf. 5, 215 (1904).

<sup>2)</sup> J. Bielecki i R. Wurmser: Biochem. Ztf. 43, 159—164 (1912).

<sup>3)</sup> C. R. de la Soc. de Biologie, 13 juin (1912), 989.

Jako źródło światła służy nam iskra skondensowana 3 mm długości między elektrodami żelazną i kadmową. Otrzymuje się ją, przepuszczając prąd pierwszorzędny 10 Amp. i 110 Volt, o zmienności (8—10).  $10^3$  na minutę, przez dużą cewkę Rochefort'a i kondensator małej pojemności (około  $\frac{1}{100}$  mikrofarada). Intensywność średnia prądu wtórnego, mierzona amperometrem termicznym wynosi 4 Amp. Intensywność iskry w ten sposób otrzymanej jest bardzo stała. Światło jej za pomocą soczewki kwarcowej o średnicy 4 cm i ognisku 15 cm skierowujemy na szczelinę (0,015 mm szerokości) dużego spektrografu Hilgera. Czas ekspozycji kilkusekundowy daje się dokładnie oznaczyć za pomocą tarczy odpowiednio wyciętej i wprowadzanej w ruch obrotowy mechanizmem zegarowym. Rozpuszczalnik, względnie roztwór badany umieszczamy w naczyniu absorpcyjnym Baly'ego i Desch'a Składa się ono z dwóch rur szklanych, wchodzących jedna w drugą, zaklejonych płytkami kwarcowymi i złączonych z sobą za pomocą rury gumowej, co pozwala, wobec znajdujących się na rurze zewnętrznej podziałek, zmieniać dowolnie i szybko położenie rury wewnętrznej, a więc i grubość warstwy badanego roztworu; rura zewnętrzna zaopatrzona jest nadto w rezerwuar do przechowywania cieczy.

Na jednej i tejże kliszy fotografujemy kolejno 45 widm żelaza-kadmu, przepuszczając światło naprzemian przez czysty rozpuszczalnik i przez roztwór badanego związku, zmieniając przytem grubości warstw od 2 do 100 mm, a czas ekspozycji od 5 do 90 sek. Wśród tych wszystkich widm mamy 22 widma absorpcyjne badanego związku, rozmieszczone na kliszy w ten sposób, że każde widmo roztworu znajduje się między dwoma widmami, powstałymi po przejściu przez czysty rozpuszczalnik. Te ostatnie służą, nie tylko do porównywania intensywności prążków, ale zarazem do kontroli, czy intensywność iskry przez cały czas trwania doświadczenia nie uległa zmianie.

Po wywołaniu, wymyciu i wysuszeniu kliszy obserwujemy za pomocą lupy, jakiej długości fali odpowiada to samo zczernienie prążków widma, przy każdej zmianie grubości warstwy prześwietlanej i czasu ekspozycji.

Jeżeli dla pewnej długości fali  $\lambda$  zauważymy to samo zczernienie prążków, z jednej strony, w widmie otrzymanem po przejściu przez czysty rozpuszczalnik (czas ekspozycji =  $t$ ), z drugiej zaś strony, w widmie badanego roztworu (czas ekspozycji =  $t'$ ),

zycy =  $t'$ ), to według prawa Sch war z s c h i l d'a stosunek intensywności wychodzącego światła ( $I$  i  $I'$ ) wyraża się równaniem:

$\frac{I}{I'} = \left(\frac{t'}{t}\right)^n$ , gdzie, dla klisz przez nas używanych,  $n = 0,9$ . Stała absorpcyi  $K$  oblicza się według równania  $I' = I \cdot 10^{-K \cdot d}$ , gdzie  $d$  oznacza grubość warstwy w *cm*.

Jeżeli przeto grubość warstwy  $d$  wynosi np.  $2\text{ mm}$ , a czas ekspozycyi roztworu  $t' = 90\text{ sek.}$ , zaś rozpuszczalnika  $t = 5$  sekund, to

$$K = \frac{0,9}{0,2} \log \frac{90}{5} = 5,65$$

Gdy zaś grubość warstwy wynosi  $100\text{ mm}$ , a odpowiednie czasy ekspozycyi:  $t' = 10''$  i  $t = 5''$ , to

$$K = \frac{0,9}{0,2} \log \frac{10}{5} = 0,027.$$

Mamy więc możność na jednej i tejże kliszy oznaczyć cały szereg stałych absorpcyi, których wartości wahają się między  $5,65$  a  $0,027$ .

Stała absorpcyi (molekularnej)  $\varepsilon$  otrzymuje się według równania:  $I' = I \cdot 10^{-\varepsilon \cdot m \cdot d}$ , gdzie  $m$  oznacza ilość gramodrobin w litrze.

Związki przez nas badane, pochodzące z firmy K a h l b a u m'a (Berlin) lub P o u l e n c'a (Paryż), poddawaliśmy zawsze oczyszczeniu przez jedno- lub parokrotną destylację, a czasem jeszcze i przez krystalizację, jak w przypadku kwasów mrówkowego i octowego.

W poniższej tablicy są zestawione dla niektórych tylko fal, wyrażonych w jednostkach Ångström'a, wartości absorpcyi molekularnych dla alkoholi, kwasów, estrów, aldehydów i ketonów o budowie normalnej.

Alkohole jednowartościowe. — Ponieważ absorpcya roztworów wodnych alkoholi jest zbyt słaba, aby ją można było mierzyć, badaliśmy absorpcję alkoholi czystych w warstwach różnej grubości.

Tablica I.

Stałe absorpcyi drobinowe alkoholi, kwasów, estrów, aldehydów i ketonów.

	2144	2195	2240	2307	2338	2405	2452	2550	2665	2693	2900	3000
Alkohole												
Alkohol metylowy	0,029	0,018	0,017	0,013	0,010	0,007	0,006	0,005	0,004	—	0,003	—
„ etylowy	0,08	0,05	0,038	0,028	0,025	0,013	0,008	0,005	—	—	—	—
„ propylowy norm.	0,201	0,104	0,096	0,083	0,080	0,040	—	—	—	—	—	—
„ butylowy norm.	—	0,87	0,70	0,62	0,60	0,58	0,37	0,12	0,053	0,045	0,012	—
Kwasy jednozasadowe												
Kwas mrówkowy	48,4	35	24,97	10,8	7,8	2,8	1,13	—	—	—	—	—
„ octowy	—	27	15,6	4,8	2,8	0,54	—	—	—	—	—	—
„ propionowy	—	31	20	7,8	3,8	1,2	—	—	—	—	—	—
„ masł. norm.	—	42	32,4	14	7,8	2,8	1,32	—	—	—	—	—
Kwasy dwuzasadowe												
Kwas szczawiowy	>700	630	430	130	97	81	61	54	32	24,6	4,8	2,2
„ malonowy	—	65	43	19	12	4,7	1,4	0,52	—	—	—	—
„ bursztynowy	70	54	35	14	8,6	1,7	0,86	—	—	—	—	—
Estry												
Octan metylowy	—	—	—	<4,2	2,3	—	—	—	—	—	—	—
„ etylowy	—	27	17,7	5,6	3,2	1,2	0,62	—	—	—	—	—
„ propylowy	—	27	16,6	5,6	3,2	0,9	—	—	—	—	—	—
„ butylowy	—	27	18,65	5,6	3,3	—	—	—	—	—	—	—
Aldehydy												
Aldehyd mrówkowy	0,35	0,27	<0,27	0,15	0,13	0,065	0,05	0,027	—	—	—	—
„ octowy	—	9	4,3	1,2	1,0	1,4	1,8	3,2	5,1	5,6	5,1	2,8
„ propionowy	—	—	—	35	28	5,7	2,8	4,3	7,0	9,0	8,0	5,0
„ masłowy	—	65	57	38	32	7,2	4,0	4,8	9,0	9,8	11,2	6,9
Ketony												
Aceton	<0,54	<1,08	>1,62	3,2	4,04	7,3	9,86	14,67	17,4	16,6	5,18	1,64
Metyletylketon	1,08	1,17	1,4	2,5	5,0	8,0	10,7	15,2	27	20,5	7,5	2,2
Dwuetylketon	—	2,6	2,8	4,2	5,2	8,2	12,1	16,1	28	31,5	11,4	2,7

Według Hartley'a i Huntington'a<sup>1)</sup>, absorpcya ciągła alkoholu metylowego rozpoczyna się około 202  $\mu\mu$ , a alkoholu propylowego przy 240  $\mu\mu$ . Według Drossbach'a<sup>2)</sup> alkohol propylowy przepuszcza promienie ultrafioletowe aż do 290  $\mu\mu$ .

Z tablicy naszej widzimy, że absorpcya alkoholów metylowego, etylowego, propylowego normalnego i butylowego normalnego jest ciągła i wzrasta prawidłowo od 2900, wzgl. 2550, wzgl. 2405 aż do 2144. Dla fali tejże samej długości wzrasta bardzo szybko z powiększeniem ilości grup  $\text{CH}_2$  w drobinie. Dla skrajnych promieni ultrafioletowych, jeżeli absorpcyę alkoholu metylowego przyjmiemy równą 1, absorpcya alkoholu etylowego = 2, 5, alkoholu propylowego = 7,5, a butylowego = 50.

Kwasy jednozasadowe. — Według Hartley'a i Huntington'a kwasy mrówkowy i propionowy absorbują od 300  $\mu\mu$ , a kwas masłowy przepuszcza aż do 290  $\mu\mu$ .

Roztwory nasze zawierały  $\frac{1}{20}$  gr-drob. w litrze. Absorpcya kwasów jednozasadowych jest wogóle bardzo silna i przewyższa, dla fal krótszych, około 1500—2000 razy absorpcyę alkoholu metylowego. Najniższemu ciężarowi drobinowemu kwasu mrówkowego nie odpowiada bynajmniej najmniejsza absorpcya: kwas mrówkowy zajmuje osobne miejsce, co może da się wytłómaczyć tem, że w nim absorpcya grupy karboksylowej uwiadczenia się silniej, gdyż nie ulega wpływowi innych grup węglowych.

Kwasy dwuzasadowe. — Według Hartley'a i Huntington'a<sup>3)</sup>, absorpcya ciągła kwasu szczawiowego w roztworze 10% wym rozpoczyna się około 320  $\mu\mu$ , według Drossbach'a<sup>4)</sup>, przy 294  $\mu\mu$ , a według Magini<sup>5)</sup>, w warstwie 1 cm roztworu  $\frac{1}{10}$  norm. przy  $\lambda = 2606$ .

Roztwory przez nas badane były  $\frac{1}{20}$ -molarne. Decydujący wpływ na absorpcyę promieni ultrafioletowych przez kwasy dwuzasadowe wywiera bliższe lub dalsze sąsiedztwo grup karboksylowych. Kwas szczawiowy np. absorbuje promienie skraj-

1) Phil. Trans. 170, 1, 257—370 (1879).

2) Ber. Ber. 35, 1486—1489 (1902).

3) l. c.

4) Ber. Ber. 35, 91 (1902).

5) Nuovo Chim. 6, 343—370 (1903).

ne od 15—18 razy silniej, niż kwas mrówkowy i około 25 razy więcej, niż kwas octowy, a 25—35000 razy więcej, niż alkohol metylowy, gdy kwas malonowy też same promienie absorbuje, tylko 2—3 razy więcej, niż odpowiadający mu o 3 atomach węgla jednozasadowy kwas propionowy, a kwas bursztynowy — tylko około 1,5 razy silniej niż kwas masłowy. Najbardziej wyraźne różnice w absorpcyi między kwasem szczawowym z jednej, a kwasami malonowym i bursztynowym z drugiej strony, występują między 2300 i 2450. Z oddaleniem więc obu grup COOH stała absorpcyi drobinowej stale się zmniejsza.

Wynik ten jest nowem potwierdzeniem zasady, że absorpcya związków o podobnej budowie jest tem większa, im cząsteczka posiada gęstsze ugrupowanie atomów. Ponieważ grupa karboksylowa względem promieni ultrafioletowych jest grupą chromoforową, więc kwas szczawowy z obu bezpośrednio ze sobą złączonymi karboksylami posiada gęstsze ugrupowanie silniej absorbujących atomów, niż kwas malonowy lub bursztynowy, w których też karboksyle rozdziela jedna względnie dwie grupy  $\text{CH}_2$ .

Estry. — Estry metylowy, etylowy, propylowy i butylowy kwasu octowego, absorbują nieco więcej, niż kwas octowy. Z powiększeniem ilości grup  $\text{CH}_2$  w drobinie absorpcya wzrasta stopniowo, choć bardzo wolno.

Aldehydy. — Bardzo ciekawie zachowują się pod względem absorpcyi promieni ultrafioletowych aldehydy i ketony. Aldehyd mrówkowy badany w roztworze, zawierającym 2 mole w litrze, absorbuje około 12 razy silniej, niż alkohol metylowy. Jego trzy najbliższe homologi dają widma z pasmem absorpcyjnem, nigdy dotychczas nie obserwowanem, w okolicy  $\lambda = 2800$ . Dla fal krótszych, niż 2400, absorpcya wzrasta bardzo szybko.

Położenie maximum i minimum absorpcyi i odpowiadające im stałe absorpcyi drobinowej są następujące:

	Maximum	$\epsilon$	Minimum	$\epsilon$
Aldehyd octowy	$\lambda$ 2775	6,2	$\lambda$ 2350	1,0
„ propionowy	2800	9,8	2450	2,8
„ masłowy	2825	13,0	2470	3,6

Z wzrostem wielkości drobiny tych trzech aldehydów wzrasta ich absorpcya.

Ketony. — Według Stewart'a i Baly'ego<sup>1)</sup> aceton i metyloetyloketon w roztworach wodnych posiadają pasmo absorpcyjne, którego maximum odpowiada 4400 względnie 4200 częstotści drgań.

Według naszych pomiarów, aceton, metyloetyloketon i dwuetyloketon posiadają pasmo absorpcyjne, którego maximum znajdują przy  $\lambda=2650$  dla pierwszego, przy  $\lambda=2670$  dla drugiego i  $\lambda=2690$  dla trzeciego z kolei ketonu. Nadto absorpcya najkrótszych fal przez ketony staje się coraz to słabsza, co ich odróżnia od aldehydów, u których obserwujemy zjawisko odwrotne.

Prawidłowość zmian stałych absorpcyi molekularnych zbadanych przez nas związków wskazuje wyraźnie na istnienie nieznanych nam jeszcze stosunków liczbowych między absorpcją a konstytucją związków organicznych. Wykrycie jednak rządzących absorpcją praw wymaga przede wszystkim bardziej szczegółowego badania ilościowego każdej grupy związków z osobna, co będzie też naszym najbliższem zadaniem.

*Paryż, Sorbona 1912.*

---

#### ZUSAMMENFASSUNG.

1. Die Absorption ultravioletter Strahlen durch Alkohole, Säuren, Ester, Aldehyde und Ketone der Fettreihe wurde quantitativ bestimmt nach der photometrischen Methode, durch Vergleich der Intensität der erhaltenen Linien des Eisen-Kadmium Spektrums nach dem Durchgange der Strahlen durch verschiedene Schichtendicken und bei verschiedener Expositionsdauer.

2. Der Methyl-, Aethyl-, n-Propyl- und n-Butylalkohol zeigen eine kontinuierliche und von 2900 bis 2144 regelmässig steigende Absorption.

3. Die einbasischen Säuren absorbieren stärker als die entprechenden Alkohole. Sie bilden nach der steigenden Absorption die folgende Reihe: Essigsäure, Propionsäure, Ameisensäure und Buttersäure.

---

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 89, 489, (1906).

4. Von den zweibasischen Säuren absorbiert am stärksten die Oxalsäure, ihr folgen die Malonsäure und die Bernsteinsäure. Die Absorption nimmt also mit der Entfernung der Carboxylgruppen ab.

5. Die Ester der Essigsäure absorbieren etwas stärker als die freie Säure. Die Absorption steigt sehr langsam und regelmässig mit der Zunahme der  $\text{CH}_2$ -Gruppen in der Molekel.

6. Die Aldehyde und Ketone zeigen eine Bandenabsorption. Ausserdem beim Acet-, Propion- und Butyraldehyd nimmt die Absorption für die Strahlen  $\lambda < 2400$  sehr schnell zu, während beim Aceton, Methyläthylketon und Diäthylketon wird die Absorption für die kürzesten Wellenlängen immer kleiner und kleiner.

---

## Badania ilościowe nad absorpcją promieni ultrafioletowych przez jednozasadowe kwasy tłuszczowe i ich estry

[Quantitative Untersuchungen über die Absorption ultravioletter Strahlen durch einbasische Säuren und Ester der Fettreihe],

podali

J. BIELECKI i V. HENRI.

---

Wobec obiecujących wyników pierwszych naszych pomiarów absorpcyi niektórych alkoholi, kwasów, estrów, aldehydów i ketonów tłuszczowych<sup>1)</sup>, uważaliśmy za konieczne, w celu bliższego poznania wpływu składu chemicznego na absorpcję, przeprowadzić bardziej szczegółowe badania nad poszczególnymi grupami związków. Kwasy i estry zasługują na szczególną uwagę, między innymi, z tego względu, że wśród nich napotykaemy bardzo liczne przykłady izomerów, co pozwala przypuszczać, że studia nad nimi mogą łatwiej przyczynić się do wykrycia, jakim prawidłowościom ulegają wahania absorpcyi pod wpływem stopniowych zmian składu i ugrupowania cząsteczki. Z porównania kwasów i ich estrów dają się zwłaszcza łatwo wyprowadzić wnioski, jaki wpływ mają na absorpcję jedne i te same, ale różnie względem grupy karboksylowej umieszczone rodniki.

Wszystkie badane przez nas związki (z firmy Kahlbau-  
ma, a niekiedy Poulenc'a) poddawaliśmy zawsze oczyszczeniu przez destylację, a w pewnych przypadkach (kw. mrówkowy i octowy) jeszcze i przez krystalizację. Należy tu szczególnie

---

<sup>1)</sup> Ber. 45, 2819, (1912), — Kosmos (1913) str. 374.

zaznaczyć, że bardzo ważnem jest, w celu otrzymania zgodnych rezultatów porównawczych, oczyszczone związki poddawać natychmiast badaniu. Ostrożność tę należy zachowywać nie tylko z tak nietrwałymi związkami, jakimi są estry, zwłaszcza kwasów wyższych, ale nawet z najprostszymi wyrazami tej grupy, jak kwasy mrówkowy i octowy.

Dla oceny stopnia czystości badanych związków podajemy tu punkty wrzenia użytych przez nas frakcyj, a w nawiasach dane znalezione w literaturze.

Kwas mrówkowy 100,6—100,7° (100,8°).

Mrówczan metylowy 32,3—32,4° (31,6—32,4°; 32,3°).

Mrówczan etylowy 54,4—54,5° (54,4°; 53,4—53,6°).

Mrówczan propylowy 81,0—81,1° (81°; 82,5—83°).

Kwas octowy 118° (118,1°).

Octan metylowy 56,3—56,4° (57,5°; 55—55,1°).

Octan etylowy 77—77,1° (77°; 77,1°; 77,4°).

Octan propylowy 101,8°—102,2° (100,8°; 101,8—102,2°).

Octan butylowy 124,4—124,6° (125,1°; 124,4°).

Kwas propionowy 140,7° (140,7; 140,9°).

Propionian metylowy 79,5—80° (79,5°; 79,9°).

Propionian etylowy 98,8—99° (98,8°; 98,3°; 98,8—99°).

Propionian propylowy 122,4—123° (122,4°; 122,2°; 121—122°).

Kwas masłowy norm. 161,5—162° (162,3°; 163,2°; 161,5—162,5°; 162,3°).

Maślan metylowy 102—102,5° (102,3°; 102—102,5°).

Maślan etylowy 121—122° (119,9°; 119,5—120°).

Maślan propylowy 143—144° (142,7°; 143—144°).

Kwas waleryanowy norm. (Poulenc) 184—185° (186—186,4°; 184—185°; 185,4°).

Walerynian metylu 117—118° (127,3°).

Absorpcję mierzymy stale według metody fotometrycznej, której opis podaliśmy w poprzedniej pracy<sup>1)</sup>. Dodać tylko należy, że spektrogramy otrzymujemy obecnie zazwyczaj według następującego schematu, gdzie grubość warstw prześwietlanych

<sup>1)</sup> Kosmos, (1913), str. 374.

podana jest w milimetrach, czas ekspozycji w sekundach, R— oznacza rozpuszczalnik, Z— roztwór badany związku:

	2 mm	4 mm	10 mm	25 mm	50 mm	100 mm
R —	5"	5"	5"	5"	5"	5"
Z —	90"	60"	60"	60"	40"	40"
R —	5"	5"	5"	5"	5"	5"
Z —	60"	40"	40"	30"	30"	30"
R —	5"	5"	5"	5"	5"	5"
Z —	40"	30"	30"	20"	20"	20"
R —	5"	5"	5"	—	—	5"
Z —	30"	20"	20"	—	—	10"

Roztwory wodne zawierają, o ile rozpuszczalność badanego związku na to pozwala, przeważnie  $\frac{1}{20}$  gr-dr. w litrze. Roztwory zaś alkoholowe stosujemy w dwóch koncentracjach:  $\frac{1}{20}$  i  $\frac{1}{2}$  gr-dr. w litrze, gdyż czysty alkohol bezwodny w warstwach grubszych, niż 25 mm, zaczyna już wyraźnie absorbować fale krótsze. W schemacie więc powyższym, gdy chodzi o roztwory alkoholowe, zastępujemy warstwy 50 i 100-milimetrowe alkoholu, wzgl. roztworu  $\frac{1}{20}$  gr-drobinowego warstwami 5 i 10 milimetrowemi alkoholu, względnie roztworu  $\frac{1}{2}$  gr-drobinowego.

Poniższe dwie tablice wskazują, dla wyrażonych w jednostkach Ångström'a długości fal, stałe absorpcji molekularne  $\epsilon$  kwasów i estrów w roztworach wodnych i alkoholowych, obliczone według równania  $I' = I \cdot 10^{-\epsilon \cdot m \cdot d}$

Absorpcya badanych kwasów i estrów, jak z tablic tych łatwo zauważyć, rozpoczyna się około  $\lambda$  2600 i stale wzrasta aż do  $\lambda$  2144. Jestto więc t. zw. absorpcya ciągła, bez pasm absorpcyjnych. Nie ulega jednak wątpliwości, że zaobserwowana absorpcya stanowi tylko początek pasm absorpcyjnych, których maximum przypada w ultrafiolecie gdzieś poza  $\lambda < 2144$ . Wynika to zwłaszcza z badań Lenard'a i Ramsauer'a<sup>1)</sup>, którzy

<sup>1)</sup> Sitzungsber. der Heidelberger Akad. der Wissenschaften.-Mathem.-Naturwiss. Kl. 31. (1910).

Tablica I. Stałe absorpcyi molekularne ( $\epsilon$ ) kwasów i estrów w roztworach wodnych.

	2144	2195	2265	2288	2307	2329	2338	2348	2366	2375	2389	2405	2424	2440	2460	2470	2510	2573	2594
Kwas mrówkowy	48,4	35	19,4	15,1	10,8	8,7	7,8	6,8	4,9	4,0	3,25	2,8	1,73	1,4	0,95	0,69	—	—	—
Mrówczan metylu	—	44,4	27	16,2	10,8	8,0	6,8	5,6	—	4,2	3,2	2,16	1,4	1,08	0,54	—	—	—	—
„ etylu .	—	—	—	16,2	10,8	—	—	7,8	5,6	—	3,2	2,5	1,6	1,4	0,7	—	—	—	—
„ propylu	—	49,2	35	19,4	14	10,4	8,8	7,8	5,9	4,8	3,6	2,6	1,62	1,4	0,7	—	—	—	—
Kwas octowy .	—	27	9,3	—	4,8	3,2	2,8	2,16	1,62	1,4	0,95	0,54	—	—	—	—	—	—	—
Octan metylu .	—	—	9,3	5,6	<4,2	3,0	2,3	1,62	1,17	0,89	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ etylu .	—	27	—	7,8	5,6	—	3,2	2,6	2,0	1,8	1,4	1,2	0,9	—	0,54	—	—	—	—
„ propylu .	—	27	10,8	7,8	5,6	—	3,2	2,6	1,9	1,6	1,2	0,9	0,54	—	—	—	—	—	—
„ butylu .	—	27	14	10,8	5,6	—	3,3	2,6	1,6	1,4	1,08	—	—	—	—	—	—	—	—
Kwas propionowy	—	31	14	10,8	7,8	4,2	3,8	3,4	2,8	2,4	1,62	1,2	0,8	0,54	—	—	—	—	—
Propionian metylu	—	35	14,4	—	6,7	3,2	3,0	2,5	1,6	1,4	0,97	0,54	—	—	—	—	—	—	—
„ etylu .	—	40,4	16,2	—	9,3	5,9	4,7	4,0	3,2	2,8	2,3	1,7	1,08	0,7	0,54	—	—	—	—
Kwas masłowy .	—	42	27	—	14	9,5	7,8	6,9	5,6	4,7	3,2	2,8	1,8	1,5	1,2	1,17	—	—	—
Maślan metylu .	—	—	70	48,4	35	25,4	21,7	16,8	12,7	10,8	7,8	6,5	4,9	4,0	3,2	2,8	1,72	0,8	0,54
„ etylu .	—	—	70	54	39	28	24,5	19,9	14,6	12,5	10,4	8,4	6,4	5,3	4,3	3,78	2,05	1,08	—
Kwas waleryan. .	48,4	35	19,4	13,05	7,8	6,2	5,6	4,6	3,4	3,0	2,4	1,97	1,68	1,4	1,08	0,54	—	—	—
Walerynian met.	—	67,5	35	—	19,5	15,6	14	11,4	9,1	8,1	6,9	6,5	4,6	3,9	2,7	2,43	1,35	—	—

Tablica II. Stałe absorpcji molekularne ( $\epsilon$ ) kwasów i estrów w roztworach alkoholowych.

	2144	2195	2265	2288	2307	2329	2338	2348	2366	2375	2389	2405	2424	2440	2460	2480	2525	2555	2626	2935
Kwas mrówkowy.	—	48,4	35,4	27	23,1	18,6	17,2	15,1	12,1	10,8	10,1	8,45	6,4	4,58	3,0	2,05	0,79	—	—	—
Mrówczan metylu	70	59,2	38,8	31,7	27	21,6	19,4	17,5	14,6	12,6	9,9	7,8	5,6	2,97	2,8	1,62	0,54	—	—	—
"  etylu .	48,4	40,4	27,4	23,5	20,4	16,2	15,1	14	10,2	9,2	7,8	5,6	4,5	3,4	2,16	1,4	—	—	—	—
"  propylu	81	70	48,4	40,4	35	25,7	22,7	19,4	15,1	13,6	11,6	7,8	6,4	5,2	3,2	2,16	0,7	—	—	—
Kwas octowy . .	48,4	35	20	16,6	14	10,8	9,4	7,8	6,0	5,0	3,8	2,8	1,8	1,4	0,7	—	—	—	—	—
Octan metylu . .	48,4	40,4	22,2	16,2	14	10,8	7,8	6,3	4,2	3,6	2,8	1,9	1,4	0,9	0,54	—	—	—	—	—
"  etylu . . .	—	40,4	26,8	19,4	14	10,8	9,0	7,4	5,6	4,7	3,45	2,8	1,8	1,2	0,54	—	—	—	—	—
"  propylu . .	48,4	—	—	19,4	16,2	10,8	9,6	8,3	6,46	5,6	4,2	3,6	3,06	2,6	2,0	1,62	—	—	—	—
"  butylu . . .	—	40,4	27,6	21,3	16,2	10,8	9,8	8,3	6,2	5,1	3,8	2,8	1,8	1,3	0,5	—	—	—	—	—
Kwas propionowy	—	40,4	24,6	19,4	15,8	11,6	10,1	8,9	6,7	5,6	4,6	3,36	2,4	1,5	0,9	0,54	—	—	—	—
Propionian metylu	70	48,4	27,9	16,2	14	10,8	7,8	6,8	4,2	3,8	3,2	2,16	1,5	0,98	0,54	—	—	—	—	—
"  etylu . . .	—	44,4	27,5	21,3	16,2	11,2	10,2	9,4	7,8	6,7	5,2	3,7	2,8	1,62	1,13	0,79	—	—	—	—
"  propylu . .	—	64,7	>35	27	19,4	14,4	12,3	10,1	7,2	5,6	4,2	3,2	2,8	1,62	1,4	—	—	—	—	—
Kw.masłowy norm.	70	52,8	29,2	23,8	19,4	15,2	13,1	10,8	8,35	7,2	5,6	3,8	2,8	1,9	1,4	0,78	—	—	—	—
Maślan metylu . .	—	—	68	40,4	35	19,5	16,2	14,4	12	10,8	7,8	5,6	4,2	3,6	2,6	2,06	1,72	1,36	0,54	—
"  etylu . . .	—	>113	68	48,4	35	24,6	21,6	17,8	13,6	12	9,8	7,8	5,9	4,8	3,5	2,8	1,73	1,4	0,8	—
"  propylu . .	—	—	<113	70	57,6	40,4	35	27	20,8	17,8	14	10,8	9,6	8,6	7,18	5,6	4,0	3,37	2,6	0,54
Kwas waleryan. n.	—	—	35,4	27	22,6	17,6	15,5	13,4	9,7	7,8	6,2	4,2	3,2	2,35	1,76	1,3	0,76	—	—	—
Walerynian met.	113	81	48,4	44	35	24	21,6	17	14	10,4	8,5	6,7	4,4	3,2	2,16	1,4	0,9	0,54	—	—

stwierdzili, że np. kwarc, wykazujący ciągłą absorpcyę w skrajnym ultrafiolecie, jest przezroczysty dla fal jeszcze krótszych.

Jeżeli więc absorpcyę ciągłą kwasów i ich estrów uważać będziemy tylko za przypadek szczegółowy absorpcyi pasmowej, to zachodzi pytanie, jak zmieniają się pasma absorpcyjne związków w zależności od ich konstytucyi.

Nie mogąc za pomocą spektrografu w powietrzu odfotografować całego widma absorpcyjnego, musimy z przebiegu znalezionych krzywych absorpcyi wnioskować o położeniu i wysokości pasm absorpcyi.

Porównyując ze sobą pasma absorpcyjne dwóch związków, możemy rozróżnić kilka przypadków: 1. Położenie maximum absorpcyi może być dla obu związków to samo, ale wysokość lub szerokość pasm mogą być różne; wówczas krzywe absorpcyi nie są względem siebie równoległe; 2. Położenie maximum absorpcyi dla dwóch związków jest różne, ale wysokość i szerokość pasm są jednakowe; wówczas obie krzywe absorpcyi są równoległe względem siebie przesunięte; 3. Bardziej skomplikowany przypadek może też zachodzić, kiedy zarówno położenie maximum, jako też wysokość i szerokość pasm są różne, wówczas krzywe nie są na pewno równoległe do siebie.

Ze względu, że prawa, dotyczące szeregów prążków i widm pasmowych, uwzględniają zawsze częstość drgań, wskazanem jest porównywanie ze sobą takich krzywych absorpcyi, dla których na osi X są oznaczone częstości drgań; na osi Y, zależnie od przypadku, możemy oznaczać bądź wartości  $\epsilon$  (stałe absorpcyi), bądź ich logarytmy. Zgodnie z tem w poniższych czterech figurach wykreślone są: 1. krzywe absorpcyi kwasów w roztworach z  $\epsilon$  na osi Y (Fig. I.); 2. te same krzywe w roztworach alkoholowych (Fig. II.); 3. krzywe absorpcyi kwasów w roztworach wodnych z  $\lg \epsilon$  na osi Y (Fig. III.); i 4. też same krzywe w roztworach alkoholowych (Fig. IV.).

Aby rozstrzygnąć, czy dwie krzywe absorpcyi różnią się całkiem jedna od drugiej, czy też są przesunięte tylko względem siebie, należy wyszukać częstości drgań  $\nu_1$  i  $\nu_2$ , które odpowiadają tym samym stałym absorpcyi molekularnym, i obliczyć ich różnicę:  $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2$ . O ile krzywe absorpcyi biegną równoległe do siebie, różnica ta ( $\Delta\nu$ ) pozostaje stała; jeżeli zaś

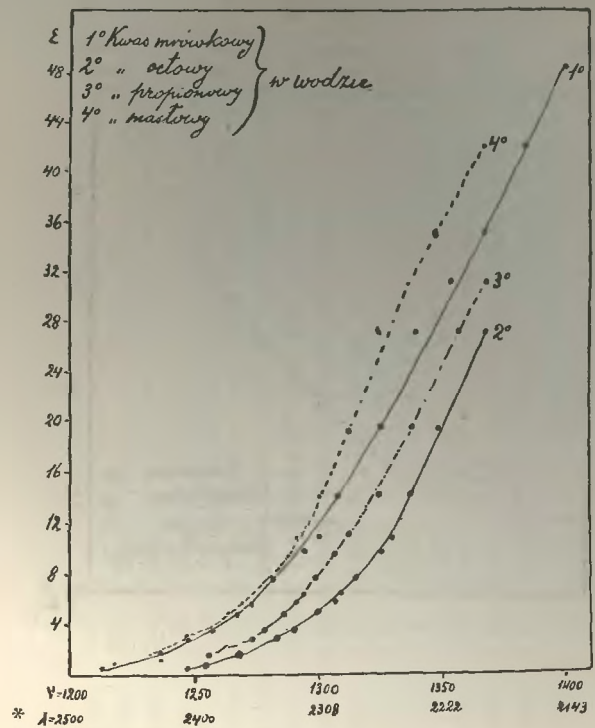


Fig. 1.

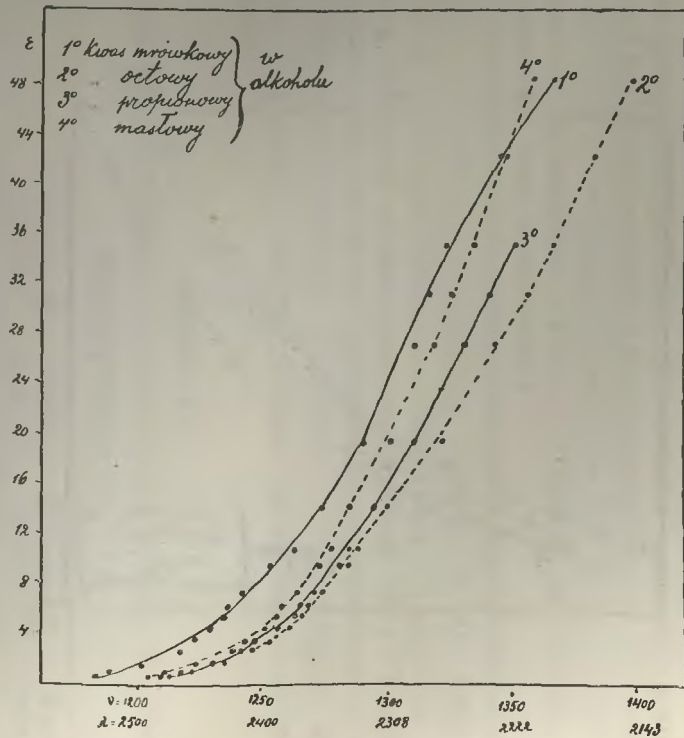


Fig. 2.

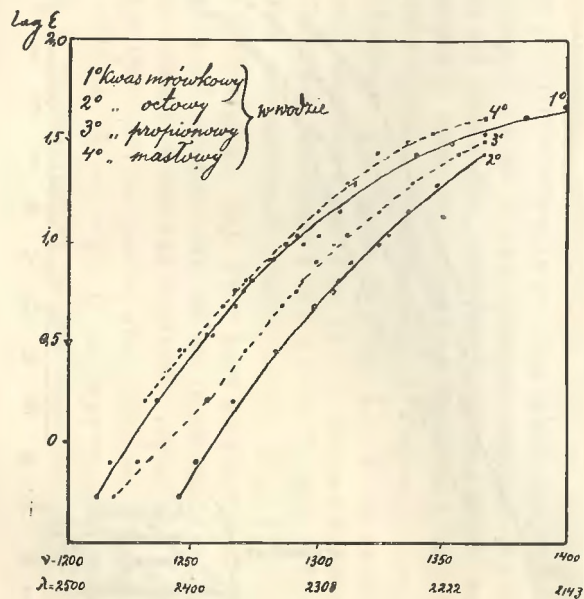


Fig. 3.

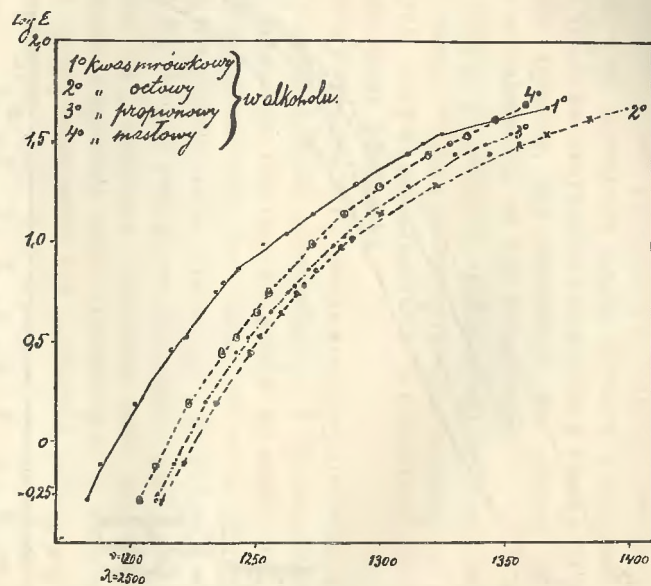


Fig. 4.

krzywa przesunięta w kierunku czerwonej części widma odpowiada pasmu absorpcyjnemu o wysokości mniejszej, różnica  $\Delta\nu$  musi z wzrostem wartości  $\varepsilon$  stopniowo zmniejszać się; wreszcie gdy krzywa absorpcyi przesunięta ku części czerwonej widma posiada maximum wyższe od drugiej, to wartości  $\Delta\nu$  zwiększają się wraz z wzrostem  $\varepsilon$ .

Ze stałych absorpcyi melekularnych, zestawionych w pierwszych dwóch tablicach, obliczyliśmy wartości  $\Delta\nu$  dla różnych związków. Ponieważ jednak estry zachowują się podobnie do kwasów, podajemy w następujących tablicach III. i IV. tylko dla kwasów częstości drgań, odpowiadające wskazanym w kolumnie pierwszej wspólnym wartościom  $\varepsilon$ , i wynikające stąd różnice  $\Delta\nu$  między każdymi dwoma sąsiadującymi z sobą kwasami.

**Tablica III.**

**Różnice częstości drgań ( $\Delta\nu$ ) kwasów przy równej absorpcyi.**

**Roztwory wodne.**

$\varepsilon$	Kwas mrówk.			Kwas octowy			Kwas propion			Kwas masłow.			Kwas waler.		
	$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu$	$\Delta\nu$	
0,54	1211,6	35,8	1247,4	17,9	1229,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
0,8	1216,6	36,0	1252,6	15,0	1237,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
1,6	1235,6	31,8	1267,4	11,7	1255,7	23,7	1332,0	3,1	1235,1	—	—	—	—	—	
2,8	1247,4	35,7	1283,1	12,5	1270,6	23,2	1247,4	12,1	1259,5	—	—	—	—	—	
3,4	1257,3	32,5	1289,8	11,6	1278,2	21,4	1256,8	11,2	1268,0	—	—	—	—	—	
4,6	1267,4	31,3	1298,7	12,3	1286,4	23,8	1262,6	15,1	1277,7	—	—	—	—	—	
5,6	1271,2	33,7	1304,9	14,0	1290,9	22,9	1268,0	15,1	1283,1	—	—	—	—	—	
6,2	1274,4	33,4	1307,8	14,2	1293,6	21,3	1272,3	15,8	1288,1	—	—	—	—	—	
7,4	1280,9	33,1	1314,0	15,3	1298,7	17,8	1280,9	11,1	1292,0	—	—	—	—	—	
9,6	1293,6	31,5	1325,1	18,5	1306,6	18,5	1288,1	11,2	1299,3	—	—	—	—	—	
10,8	1300,4	27,5	1327,9	16,7	1311,2	19,8	1291,4	12,4	1303,8	—	—	—	—	—	
14	1308,3	27,4	1335,7	11,2	1324,5	24,1	1300,4	13,1	1313,5	—	—	—	—	—	
19,4	1324,5	23,8	1348,3	10,8	1337,5	25,2	1312,3	12,2	1324,5	—	—	—	—	—	
27	1339,3	27,4	1366,7	10,5	1356,2	31,7	1324,5	20,2	1344,7	—	—	—	—	—	
31	1353,2	—	—	—	1366,7	31,0	1335,7	19,9	1355,6	—	—	—	—	—	
35	1366,7	—	—	—	—	—	1346,5	20,2	1366,7	—	—	—	—	—	
42	1383,7	—	—	—	—	—	1366,7	17,0	1383,7	—	—	—	—	—	
48,4	1399,3	—	—	—	—	—	—	—	1399,3	—	—	—	—	—	

Tablica IV.

Różnice częstości drgań kwasów, odpowiadające równym stałym absorpcyi ( $\epsilon$ ).

Roztwory alkoholowe.

$\epsilon$	Kwas mrówk.		Kwas octowy		Kwas propion.		Kwas masłowy		Kwas waler.	
	$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu$	$\Delta\nu$
0,54	1181,6	30,5	1212,1	2,4	1209,7	5,4	1204,3	—	—	
0,8	1188,1	32,9	1221,0	4,4	1216,6	6,5	1210,1	—	—	
1,6	1201,9	32,1	1234,0	3,5	1230,5	7,0	1223,5	7,4	1216,1	
2,8	1217,5	29,9	1247,4	5,7	1241,7	4,1	1237,6	4,0	1233,6	
3,4	1222,0	30,6	1252,6	5,2	1247,4	4,1	1243,3	3,6	1239,7	
4,6	1229,5	31,0	1260,5	4,8	1255,7	4,7	1251,0	2,0	1249,0	
5,6	1234,0	31,8	1265,8	2,6	1263,2	7,5	1255,7	2,6	1253,1	
6,2	1236,6	32,4	1269,0	3,2	1265,8	7,4	1258,4	2,7	1255,7	
7,4	1242,7	31,7	1274,4	3,2	1271,2	7,0	1264,2	2,6	1261,6	
9,6	1253,1	31,1	1284,2	3,3	1280,9	8,1	1272,8	4,8	1268,0	
10,8	1263,2	24,9	1288,1	2,7	1285,4	7,7	1277,7	6,5	1271,2	
14	1273,9	26,5	1300,4	5,1	1295,3	9,9	1285,4	6,1	1279,3	
19,4	1290,3	31,9	1322,2	11,0	1311,2	10,8	1300,4	7,9	1292,5	
27	1311,2	32,9	1344,1	13,8	1330,3	11,0	1319,3	8,1	1311,2	
31	1317,5	38,1	1355,6	13,9	1341,7	14,4	1327,3	9,8	1317,5	
35	1323,9	42,8	1366,7	14,7	1352,0	16,9	1335,1	11,2	1323,9	
42	1345,8	37,9	1383,7	—	—	—	1347,1	—	—	
48,4	1366,7	32,6	1399,3	—	—	—	1358,7	—	—	

Na podstawie powyższych rezultatów eksperymentalnych i rozważań dochodzimy do wniosków następujących:

**I. Porównanie kwasów ze sobą.** W roztworach wodnych kwasy, według wzrastającej absorpcyi, tworzą szereg następujący: kwas octowy, propionowy, mrówkowy, waleryanowy, masłowy. W roztworach alkoholowych porządek kwasów różni się od poprzedniego tylko tem, że kwas waleryanowy następuje po masłowym. Z najniższym ciężarem drobinowym kwasu mrówkowego nie jest związana bynajmniej najmniejsza absorpcya. Kwas ten zajmuje całkiem osobne miejsce, gdyż na absorpcyę jego grupy karboksylowej, związanej tylko z wodorem, nie wpływają żadne inne grupy węglowe.

	2144	2195	2265	2288	2307	2329	2338	2348	2366
Kwas waleryanowy (Poulenc)	48,4	35	19,4	13	7,8	6,2	5,6	4,6	3,4
" " (Kahlbaum)	>113	>113	101,6	90,5	81	57,8	48,4	43,7	37,4

	2375	2389	2405	2424	2440	2460	2518	2600	2724
Kwas waleryanowy (Poulenc)	3,0	2,4	1,97	1,68	1,4	1,08	0,54	—	—
" " (Kahlbaum)	35	29,4	24,2	19,4	16,2	12,2	5,6	2,16	0,54

Z porównania ze sobą kwasów o wzorze  $C_nH_{2n+1}COOH$ , gdzie  $n$  różni się od zera, wynika więc, że absorpcya wzrasta z porządkiem kwasu.

Zauważone dla kwasu waleryanowego wodnego odchylenie od tej zasady przypisać należy, mimo parokrotnego oczyszczenia tego związku przez destylację, zawartym w nim jeszcze zanieczyszczeniom. Na poparcie tego przypuszczenia mogą służyć wartości  $\epsilon$ , jakie otrzymaliśmy dla dwóch prób kwasu waleryanowego różnego pochodzenia, ale zawsze dla podobnej frakcyi 184—185°.

Zważywszy, że estry wszystkich kwasów posiadają nieco wyższe stałe absorpcyi, niż wolne kwasy, uważaliśmy za właściwe uwzględnić raczej ten kwas waleryanowy (Poulenc), którego wartości  $\epsilon$  są niższe od tych, które znaleźliśmy dla walerynianu metylowego.

Co się tyczy położenia wzajemnego krzywych absorpcyi kwasów w roztworach wodnych, to z mniej więcej stałych różnic częstości drgań, odpowiadających tym samym stałym absorpcyi (tablica III.), wynika, że krzywe te powinny być równoległe do siebie. Fig. 1. i 3. potwierdzają ten wniosek.

Zwiększenie więc liczby grup  $CH_2$  w cząsteczce powoduje głównie przesunięcie absorpcyi ku części czerwonej widma.

Co do położenia maximum absorpcyi, to jesteśmy bardzo oddaleni od niego w roztworach wodnych, jak to wskazują w fig. 3. wykreślone krzywe z  $\log \epsilon$  na osi Y. Tworzą one w swej części środkowej prawie proste linie, a z badania formy krzywych absorpcyi wiemy, że proporcjonalność  $\log \epsilon$  i częstości

drgań  $\nu$  zachodzi tylko w dużej odległości od maximum. Nie możemy więc rozstrzygnąć, czy dla kwasów wodnych wysokość absorpcyi w maximum jest różna, czy też jednakowa.

Roztwory alkoholowe kwasów (tablica IV.) wykazują nam jednak inne zachowanie się: gdy posuwamy się od niższych do wyższych wartości  $\epsilon$ , różnice  $\Delta\nu$  są początkowo dosyć stałe, gdy zaś zbliżamy się do skrajnego ultrafioletu, wartości  $\Delta\nu$  wzrastają prawidłowo. Fig. 4 wskazuje też, że wykreślone krzywe (z  $\log \epsilon$  na osi Y) przedstawiają początkowo prawie proste linie, a następnie zaginają się łagodnie ku osi X. Jesteśmy więc już nie tak bardzo oddaleni od maximum absorpcyi i możemy stąd wnioskować, że kwas octowy posiada najmniejszą wysokość absorpcyi w maximum, a za nim następują w kolejnym porządku: kwas propionowy, mrówkowy, masłowy i walerjanowy.

Schematycznie wykres krzywych absorpcyi zbadanych kwasów uwidacznia następująca fig. 5.

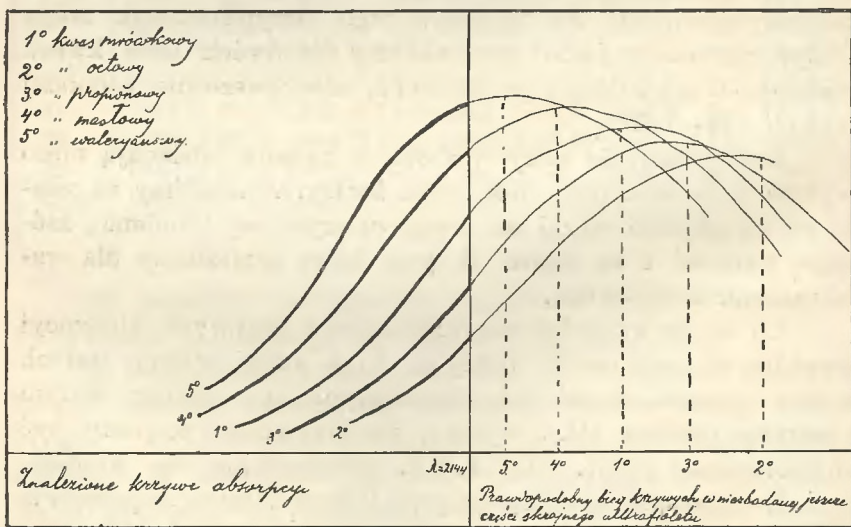


Fig. 5.

Powiększenie liczb grup  $\text{CH}_2$  w cząsteczce kwasów powoduje więc, po pierwsze, przesunięcie pasma absorpcyjnego ku czerwonej części widma i, po drugie, przyrost wysokości absorpcyi w maximum.

**II. Porównanie kwasów z estrami.** Tablice I. i II. wskazują wyraźnie, że absorpcya różnych estrów jednego i tegoż samego kwasu bardzo mało różni się od absorpcyi wolnego kwasu; w pewnych przypadkach, jak np kwasu octowego i jego estrów, krzywe absorpcyi zachodzą jedna na drugą. Wogóle można powiedzieć, że absorpcya nieco wzrasta, gdy wodór grupy karboksylowej zostaje zastąpiony coraz to dłuższymi łańcuchami normalnymi rodników alkoholowych ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7^1$ ),  $\text{C}_4\text{H}_9$ ).

Jeżeli więc porównywać będziemy estry różnych kwasów, zawierające jednak ten sam alkyl, zauważymy te same różnice, jak dla odpowiednich kwasów wolnych.

**Tablica V.**

**Stałe absorpcyi molekularne soli sodowych.**

	2144	2195	2265	2288	2307	2329	2338	2348
Kwas mrówkowy .	48,4	35	19,4	15,1	10,8	8,7	7,8	6,8
Mrówczan sodowy	—	23,2	6,0	4,2	3,2	1,9	1,6	1,3
Kwas octowy . .	—	27	9,3	—	4,8	3,2	2,8	2,16
Octan sodowy . .	—	10,8	4,38	3,0	2,16	1,56	1,4	—

	2366	2375	2389	2405	2424	2440	2460
Kwas mrówkowy .	4,9	4,0	3,25	2,8	1,7	1,4	0,95
Mrówczan sodowy	0,97	0,8	0,54	—	—	—	—
Kwas octowy . .	1,62	1,4	0,95	0,54	—	—	—
Octan sodowy . .	—	—	—	—	—	—	—

**III. Absorpcya soli sodowych.** Z powyżej umieszczonej tablicy V. łatwo zauważyć, że całkiem chemicznie czyste sole sodowe kwasów mrówkowego i octowego absorbują promienie ultrafioletowe znacznie mniej, niż odpowiednie im kwasy wolne.

<sup>1)</sup> Co się tyczy estrów kwasu masłowego, walerynianu metylowego i mrówczanu etylowego musimy zaznaczyć, że związki te nie były prawdopodobnie zupełnie chemicznie czyste, jakkolwiek ich punkty wrzenia zgadzały się z podanymi w literaturze chemicznej.

Zjawisko to, być może, jest w związku z znacznie większą dysocjacją elektrolityczną mrówczanów i octanów w porównaniu z wolnymi kwasami.

Rezultat ten jest w sprzeczności z zwykle przyjmowanym poglądem, że absorpcya soli alkalicznych bardzo mało różni się od absorpcyi wolnych kwasów<sup>1)</sup>.

Należy jednak zaznaczyć, że twierdzenie to tyczy się absorpcyi w widmie widzialnem.

**IV. Wpływ rozpuszczalnika.** Porównując tablice I. i II. i krzywe absorpcyi w fig. I. I. i III. z jednej — i w fig. II. i IV. z drugiej strony, łatwo zauważyć, że roztwory alkoholowe absorbują silniej, niż wodne.

**Tablica VI.**

**Różnice częstości drgań między wodnym i alkoholowym roztworem każdego kwasu, odpowiadające równym stałym absorpcyi ( $\epsilon$ ).**

$\epsilon$	Kwas mrówkow. $\Delta\nu$	Kwas octowy $\Delta\nu$	Kwas propion. $\Delta\nu$	Kwas masłowy $\Delta\nu$	Kwas waleryan. $\Delta\nu$
0,54	30,0	35,3	—	—	37,7
0,8	28,5	31,6	—	—	27,0
1,6	34,7	33,4	25,2	8,5	19,0
2,8	29,9	35,7	28,9	9,8	25,9
3,4	35,3	37,2	30,8	13,5	28,3
4,6	37,9	38,2	30,7	11,6	28,7
5,6	37,2	39,1	27,7	12,3	30,0
6,2	37,8	38,8	27,8	13,9	32,4
7,4	38,2	39,6	27,5	16,7	30,4
9,6	40,5	40,9	25,7	15,3	31,3
10,8	37,2	39,8	25,8	13,7	32,6
14	34,4	35,3	29,2	15,0	34,2
19,4	34,2	26,1	26,5	11,9	32,0
27	28,1	22,6	25,9	5,2	33,5
31	35,7	—	25,0	8,4	38,1
35	42,8	—	—	11,4	42,8
42	37,9	—	—	19,6	—
48,4	32,6	—	—	—	—

<sup>1)</sup> A. Hantzsch. Z. f. Elektrochemie Bd. 18, 472, 1912.

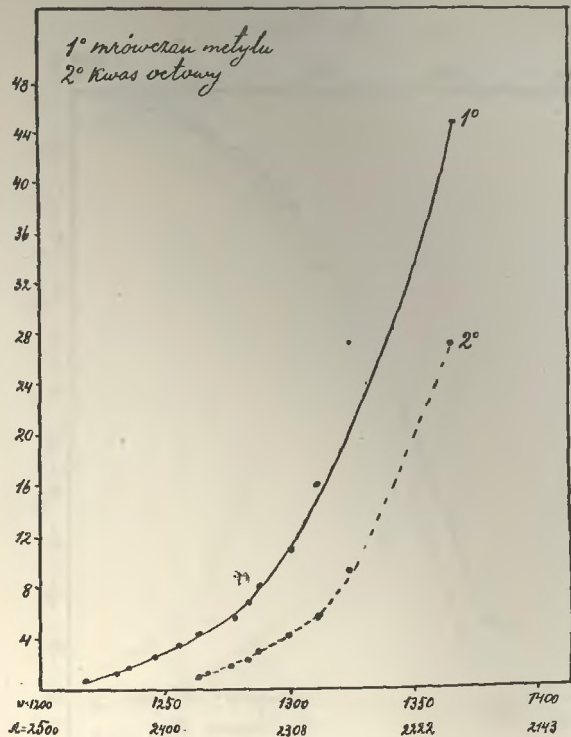


Fig. 6.

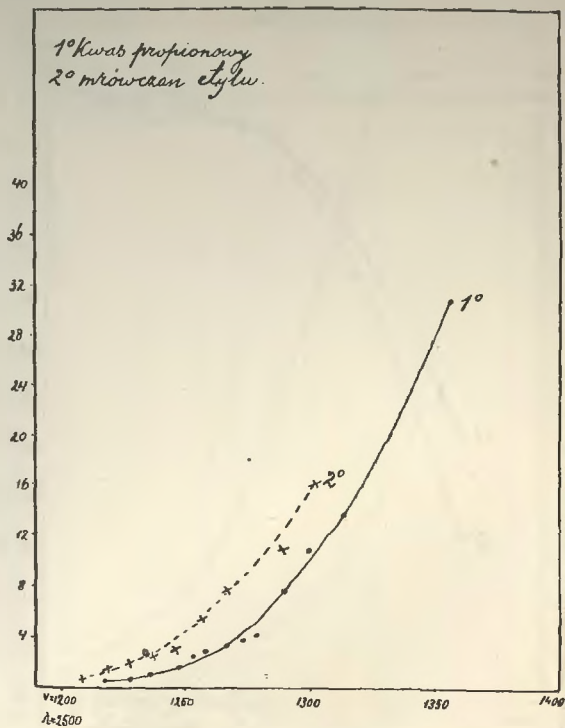


Fig. 7.

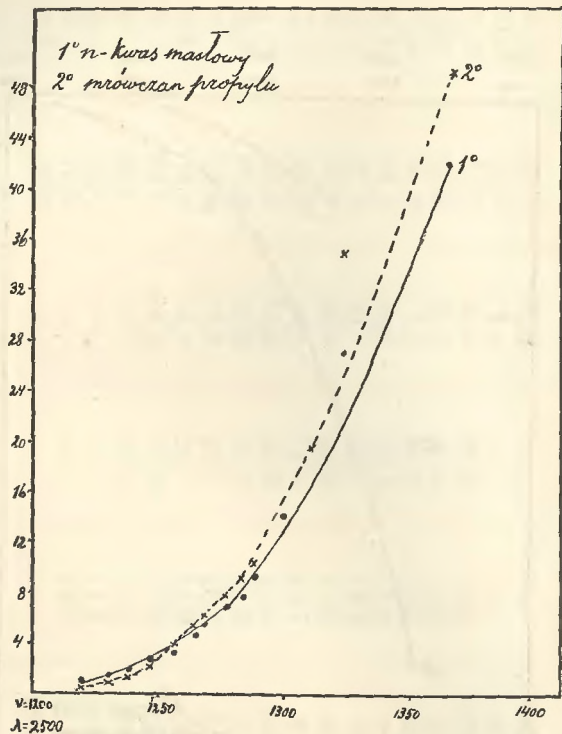


Fig. 8.

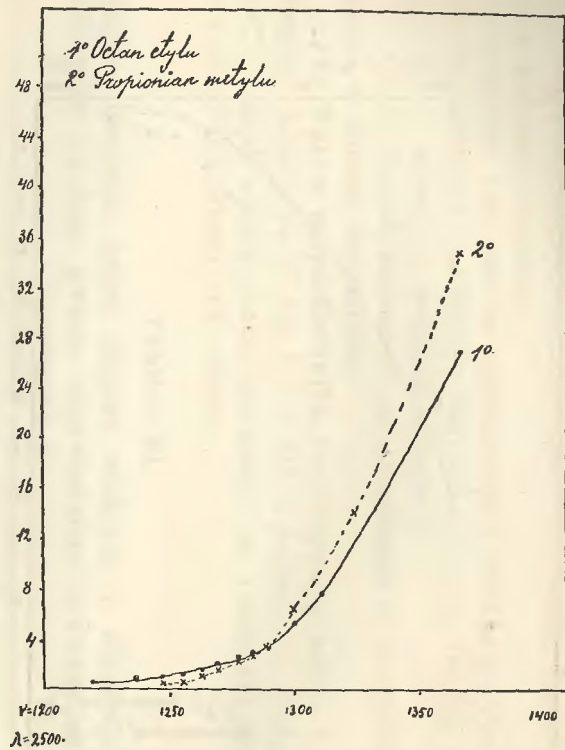


Fig. 9.

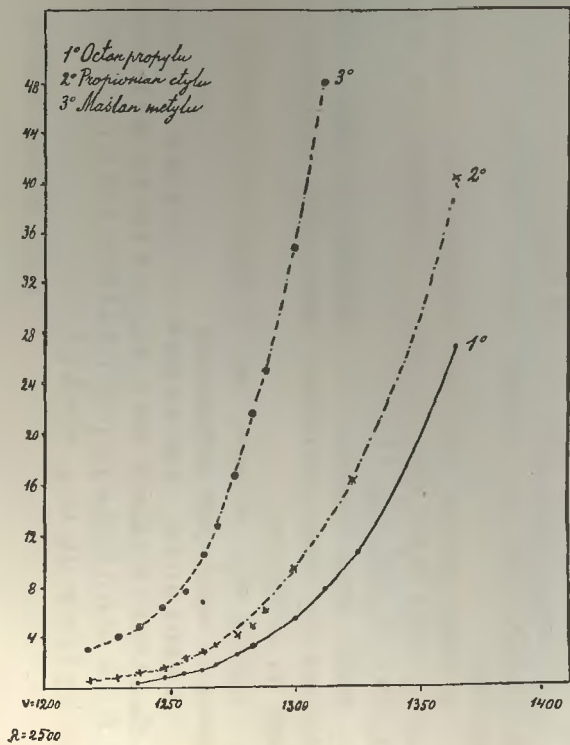


Fig. 10.

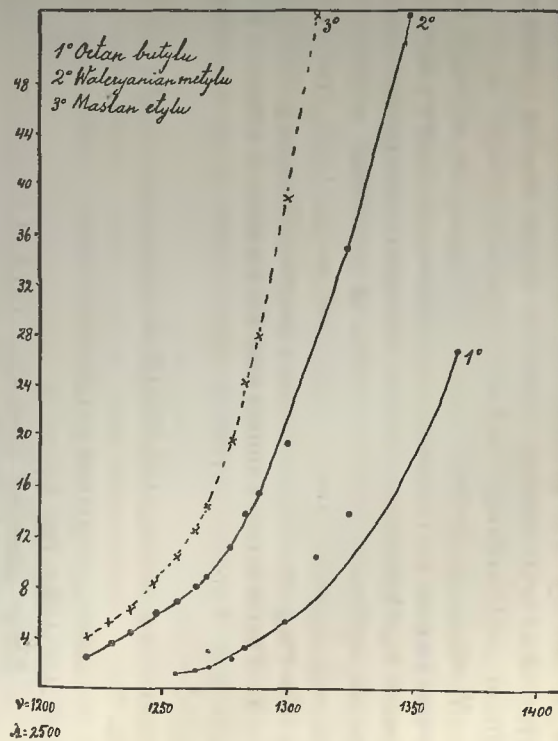


Fig. 11.

Aby jeszcze wyraźniej uwydatnić wpływ rozpuszczalnika, w tablicy VI. zestawiliśmy odpowiadające tym samym stałym absorpcji różnice częstości drgań między roztworem wodnym i alkoholowym każdego kwasu z osobna.

Wartości te  $\Delta\nu$  bardzo mało różnią się dla jednego i tegoż samego kwasu, co prowadzi do wniosku, że krzywe absorpcji kwasów w alkoholu są prawie dokładnie równoległe przesunięte ku czerwonej części widma. A ponieważ współczynnik załamania alkoholu jest większy niż wody, to w przesunięciu tem absorpcji w alkoholu mamy potwierdzenie reguły Kundta.

**V. Porównanie izomerycznych kwasów i estrów.** Wśród zbadanych kwasów i estrów mamy sześć grup metamerów, a mianowicie:

1. Kwas octowy  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , mrówczan metylu  $\text{HCOO}\cdot\text{CH}_3$  (Fig. 6).

2. Kwas propionowy  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ , i mrówczan etylu  $\text{HCOO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$  (fig. 7).

3. Kwas masłowy normalny  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , i mrówczan propylu  $\text{HCOO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  (fig. 8).

4. octan etylu,  $\text{CH}_3\text{COO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$ , i propionian metylu  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}\cdot\text{CH}_3$  (fig 9).

5. Octan propylu,  $\text{CH}_3\text{COO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , propionian etylu,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$ , i maślan metylu  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}\cdot\text{CH}_3$  (fig. 10)

6. Octan butylu  $\text{CH}_3\text{COO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , walerynian metylu,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}\cdot\text{CH}_3$ , i maślan etylu  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$  (fig. 11).

Sześć grup krzywych w załączonych sześciu figurach uzmysławiają bardzo wyraźnie wpływ, jaki konstytucya wywiera na absorpcję.

Ogólny więc wniosek, jaki możemy wyprowadzić z dokonanych badań, jest następujący:

Absorpcya związków o wzorze ogólnym  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}-\text{R}$  ( $\text{R}=\text{H}$  lub  $\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$ ) bardzo mało zależy od  $\text{R}$ ; warunkuje ją pozostała reszta i bardzo silnie wpływa na nią wielkość  $n$ .

*Paryż, Sorbona, 1912/13.*

ZUSAMMENFASSUNG.

1. Die Absorption der Säuren von der Formel  $C_n H_{2n+1} COOH$ , wo  $n$  verschieden von Null ist, wächst mit der Ordnung der Säure. Die Ameisensäure nimmt eine besondere Stellung.

Mit der Zunahme der  $CH_2$ -Gruppen in der Molekel wird die Absorption, erstens, gegen Roth verschoben und, zweitens, vergrößert die Höhe der Absorption in Maximum

2. Beim Ersatz des Wasserstoffs der Karboxylgruppe durch die immer mehr und mehr lange, normale Ketten der Alkyle steigt die Absorption regelmässig, obwohl langsam.

3. Die Natriumsalze der Ameisensäure und Essigsäure absorbiren viel schwächer, als die entsprechenden freien Säuren.

4. Die Absorption in alkoholischen Lösungen ist immer stärker, als in wässrigen. Die alkoholischen Absorptionskurven sind fast genau parallel gegen Roth verschoben.

5. Der Vergleich der isomeren Säuren und Ester miteinander zeigt sehr deutlich den Einfluss der Konstitution auf die Absorption.

In den Verbindungen von der allgemeinen Formel  $C_n H_{2n+1} COO-R$  ( $R=H$  oder  $C_p H_{2p+1}$ ) hängt die Absorption sehr wenig von  $R$  und wird von dem übrigbleibenden Reste bestimmt und durch die Grösse von  $n$  sehr stark beeinflusst.

---

## O budowie i syntezie kauczuku

[Ueber die Konstitution und Synthese des Kautschuks]

napisał\*)

KAZIMIERZ KLING.

Chemia organiczna od czasów Fryderyka Wöhlera żyje pod znakiem syntezy. Z pośród ich całej mnogości wyróżniają się od czasu do czasu takie, które prowadzą do ciał powszechnie znanych, spotykanych w świecie roślinnym czy zwierzęcym. Syntezy takie stają się szybko popularne i roznoszą szeroko na zewnątrz uznanie dla badań chemicznych. Nie te to jednak — czasami — ostateczne wyniki są miarą zasług badacza. Rzuciwszy okiem na historję syntez organicznych, spostrzeżemy, że często zasługa syntezy epokowej datuje się znacznie wcześniej, leży w długich, niekiedy nader żmudnych poszukiwaniach, notowanych skrętnie, lecz cicho w naukowych pismach. Szczęśliwym nazwać się może ten, komu przypadnie w udziale zebrać owoc swej długoletniej żmudnej pracy. Często tak bywa, jednak nie zawsze. Synteza kauczuku tego przykładem. Nie uszczuplając w niczem znaczenia prac szczęśliwych twórców pierwszego racjonalnego patentu otrzymywania sztucznego kauczuku — dra Fritza Hofmanna i dra Karola Coutelle'a, chemików elberfeldzkich fabryk — z całą stanowczością zaznaczyć należy, że pełna zasługa w przygotowaniu gruntu teoretycznego tejże syntezy przysługuje bezsprzecznie profesorowi Harriesowi.

Do niedawnego jeszcze czasu praca chemika organika kończyła się tam, gdzie zaczynały się ciała bezpostaciowe,

---

\*) Odczyt wygłoszony na posiedzeniu Tow. im. Kopernika, dnia 4. marca 1913.

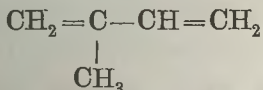
kolloidalne. Od czasu jednak, kiedy pod wpływem doniosłych wyników prac chemii fizycznej stanowisko kolloidów we właściwym udało postawić się światło, związki kolloidalne i u organików odzyskują znowa swe należne im prawo obywatelstwa. Badania Harriessa nad konstytucją kauczuku pozostaną na zawsze klasycznym tego przykładem.

W tych kilku zdaniach ogólniejszej natury zechcemy dopatrzeć się dyspozycyi wykładu, dopatrzeć się dwu — z konieczności niekiedy przeplatających się — części tematu. Jedną obraca się głównie około nazwiska Harriessa, tyczy się przygotowania gruntu syntezy, umacniania się w wierze, że pomiędzy ulotną, ruchliwą, sztucznie otrzymaną cieczą — izoprenem, a pomiędzy ciężkim kolloidem kauczukowym, produkowanym w żywych komórkach roślinnych zachodzi nader bliski związek. Druga część tyczy się samej, właściwej syntezy i wiąże się z nazwiskami chemików elberfeldzkich, głównie dra Fritza Hofmanna. Powyższa dyspozycja niechaj usprawiedliwi temat: o budowie i syntezie kauczuku.

Jeszcze przed laty 53-ma zauważył Williams, że kauczuk poddany suchej destylacji wydziela jakiś węglowodór, któremu przypisał wzór  $C_5H_8$ , a o którym wiemy dzisiaj, że nie jest niczem innym jak izoprenem.

W r. 1879 chemik francuski, Bouchardat, stwierdza, że izopren w pewnych warunkach polimeryzować się może na terpeny  $C_{10}H_{16}$  — stąd nawet jego nazwa: hemiterpen — z drugiej zaś strony daje w niewielkich ilościach związki maziste, kolloidalne, do kauczuku podobne.

Tilden w latach 80-tych zeszłego stulecia studyjuje w dalszym ciągu izopren i nadaje mu do dzisiaj utrzymujący się wzór strukturalny:



usprawiedliwiający nazwy:  $\beta$ -metylodwuwinył,  $\beta$ -metylobutadien lub dokładniej 2-metylo-1,3-butadien.

Tilden powtarza też prace Bouchardat'a nad polimeryzacją izoprenu. Jakkolwiek nie neguje prac jego, to jednak wy-

raża się o nich sceptycznie, pisząc: „czyniłem liczne doświadczenia, aby proces polimeryzacji przyspieszyć, przekonałem się jednak, że działanie czynników prowadzi tylko do otrzymania kleistego ciała, kolofenu, wobec czego po wytrwałych, przeszło dwa lata trwających badaniach od tematu tego odstępuję, uważając go za beznadziejny“.

Jakkolwiek kilku jeszcze chemików zabiera się później bez rezultatów do kwestyi kauczuku, to jednak w literaturze naukowej panuje cisza aż do roku 1910. I gdyby nie prace prof. Harriesa i nadspodziewane wyniki elberfeldzkiego patentu obserwacye Bouchardat'a i Tildena na długi jeszcze czas mogłyby pójść w zapomnienie, jeśli — co gorsza — nie ściągnąć podejrzania obserwacyi nieściślych. Wobec pomyślnego jednak dzisiaj załatwienia syntezy kauczuku musimy Bouchardat'owi w pierwszym rzędzie, Tildenowi w drugim przyznać pierwszeństwo jakościowej, choć niezwykle doniosłej obserwacyi i za Harriesem podziwiać, z jaką pewnością na podstawie skąpych obserwacyi z niezwykle małą ilością drogiego materiału wyjściowego owe ślady mazi przyczepionej do ścian rury, tworzące się działaniem kwasu solnego na ówczesny nieczysty izopren, mogli uznać za substancję kauczukową.

Obok tych syntez bardziej przypadkowych przygotowywała się w laboratorium Harriesa od lat kilkunastu synteza racjonalna, oparta na żmudnem studyum kauczuku naturalnego, studyum prowadzącego do rozwiązania zawilej kwestyi budowy wewnętrznej drobiny tego nader ważnego i ciekawego kolloidu. Wcześniej czy później prowadzić ono musiało do drogi wstecznej — do syntezy sztucznego kauczuku. Stało się to przed laty trzema. — Dnia 11. września 1909 r. wpłynęło do niemieckiego urzędu patentowego zgłoszenie elberfeldzkich fabryk barwików przedtem Fryderyk Bayer i Ska, wypracowane przez tamtejszych chemików, dra Fritza Hoffmanna i dra Karola Coutelle'a, zgłoszenie o niesłychanie ogólnem roszczeniu patentowem. Była to pierwsza racjonalna, technicznie na wielką skalę poparta metoda, prowadząca do syntezy sztucznego kauczuku.

Dziś wydaje ona nam się jajem Kolumba a jednak trzeba zważyć, że był to owoc kilkuletnich prób i to w tak idealnych warunkach, jakie dać mogła tylko fabryka tej miary co elber-

feldzka, która do rozwiązania powyższego problemu odkomenderowała pod przewodnictwem dra Hofmanna 300-tu akademicko ukwalifikowanych chemików i która na tak ryzykowne i pozornie beznadziejne próby była w możności bez znaczniejszego uszczerbku wstawić w „debet swojej księgi głównej poważną 7-mio cyfrową liczbę“ — jak powiada Hofmann.

Brzmienie tego klasycznego patentu podajemy dosłownie:

„Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk, darin bestehend, dass man synthetisches Isopren mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden Mitteln auf Temperaturen unter 250° C erwärmt“.

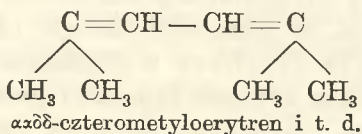
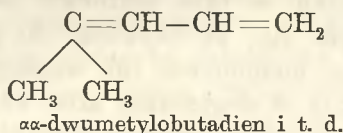
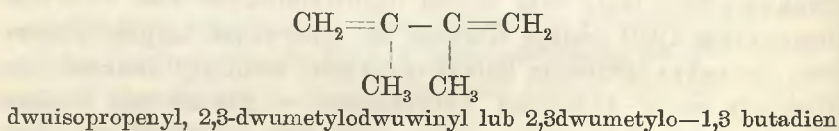
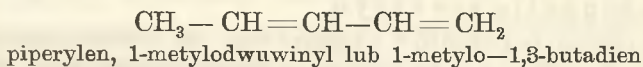
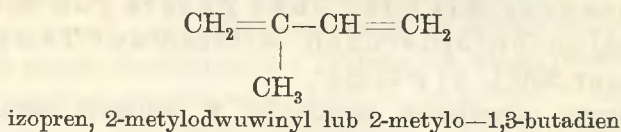
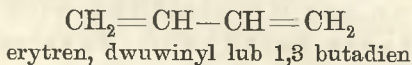
Izopren ogrzewany przechodzi w kauczuk samorzutnie, przez autopolimeryzację.

Z dalszych patentów okazuje się, że polimeryzację kauczukową katalizuje cały szereg najrozmaitszych ciał. Już w r. następnym 1910 podaje Harries, że ogrzewając izopren z kwasem octowym lodowym zdołał otrzymać sztuczny kauczuk nie różniący się od kauczuku naturalnego. — Nie na tem koniec. Wynik dalszych badań w tym kierunku przeszedł wszelkie oczekiwania. Okazało się, że używając do polimeryzacji zamiast izoprenu jego homologów lub analogów uzyskuje się kauczuki takie, jakich w przyrodzie albo wcale nie ma, albo których dotychczas nie zdołaliśmy tam stwierdzić. Zdarza się — jak widzimy — coś, co mimowoli kieruje naszą myśl na klasyczne prace Emila Fischera w dziedzinie związków cukrowych. Od tego czasu synteza kauczuku przestaje być problemem odosobnionym, rozpoczyna się nowy dział chemii organicznej — chemia kauczuków.

I teraz pora, aby pomówić nieco o tych niezwykle ciekawych pracach Harriesa — nie o tem, jak się te sztuczne kauczuki praktycznie otrzymuje, bo droga, jak widzimy, bardzo prosta, ale o tem na jakiej podstawie mógł on odpowiedzieć na podobne pytania: czy kolloid otrzymany z izoprenu przez Hofmanna i przez niego jest rzeczywiście kauczukiem? czy mamy prawo identyfikować go z kauczukiem naturalnym? czy kauczuki homologiczne są kauczukami, czyli innymi słowy, czy możemy na oznaczenie ciał nowych dotychczas w przyrodzie nie spotykanych użyć wyrażenia kauczuk, którem zwykliśmy

określać produkt naturalny? co zatem rozumiemy dzisiaj pod nazwą „kaczuk“? jaka jest wewnętrzna budowa kaczuków?

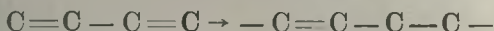
Przystępując do rozpatrzenia wyników prac Harriessa, przypomnijmy sobie choć w najogólniejszych zarysach ten do niedawnego jeszcze czasu tak pobieżnie traktowany — raczej dla zaakrąglenia systematyki węglowodorów podawany — szereg typu izoprenowego:



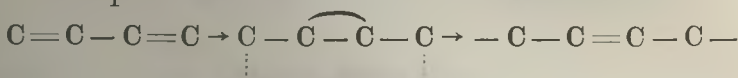
Z tych kilku pierwszych członów szeregu widzimy, że wszystkim tym połączeniom wspólny jest szkielet czterowęglowy:  $\text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{C}$ , zawierający dwie pary węgli podwójnie związanych w bezpośrednim sąsiedztwie. Tego rodzaju kompleks węglowy zwany „systemem skonjugowanym“ warunkuje polimeryzację powyższych butadienów.

Nie przesądzając na razie kwestyi wielkości drobinowej związku spolimeryzowanego, wybierzmy przykład najprostszy, kiedy polimeryzacja zachodzi między dwoma systemami skonjugowanymi. Wmyślanie się w mechanizm reakcyi prowadzi do dwu teoretycznie możliwych dróg:

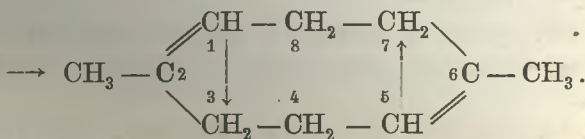
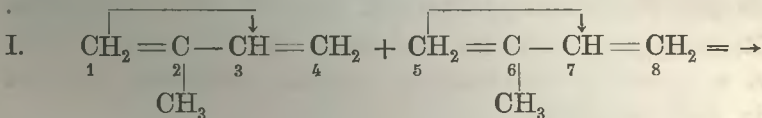
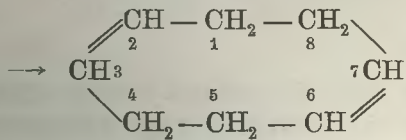
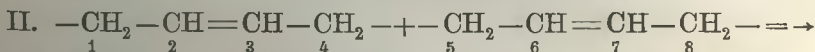
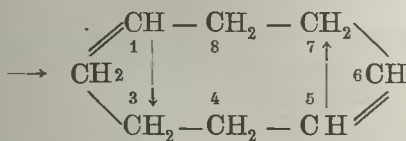
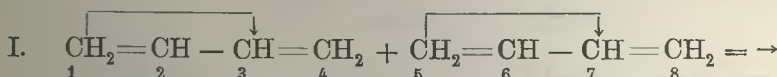
I. Polimeryzacja odbywa się w ten sposób, że jedno z podwójnych wiązań zluźnia się celem utworzenia potrzebnych do łańcuchowania się dwu wartościowości, przyczem drugie wiązanie pozostaje między tymi samymi atomami węglowymi, między którymi było w macierzystym butadienie, n. p.

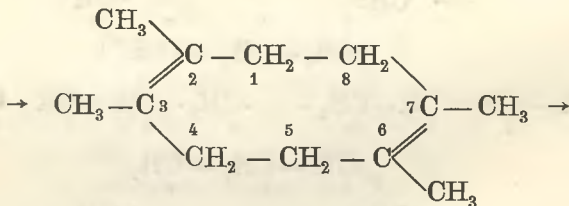
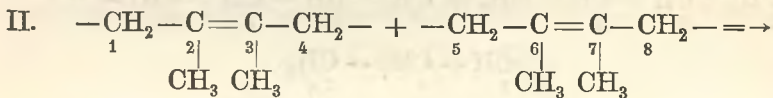
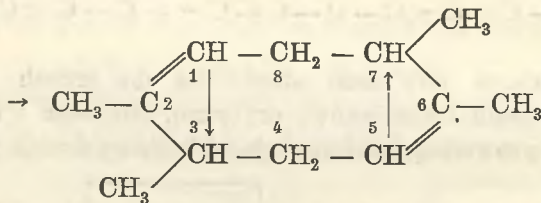
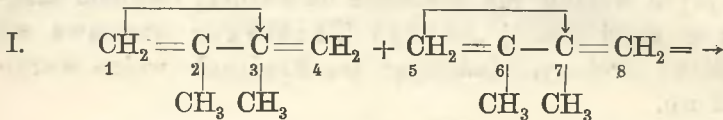
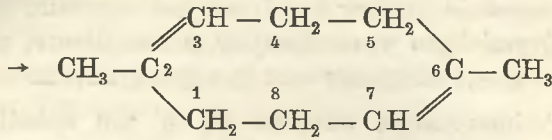
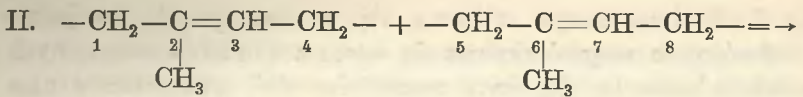


II. Polimeryzacja odbywa się w ten sposób, że żadne z podwójnych wiązań nie pozostaje na swoim dawnym miejscu, lecz w myśl znanej „teorii Thielego“ przesuwa się ku środkowi drobiny, zluźniając na krańcach wolne wartościowości np.



Koncepcje powyższe stosowane do trzech pierwszych członów szeregu butadienów, erytrenu, izoprenu i dwumetylobutadienu, prowadzą do następującej budowy drobin dimernych:





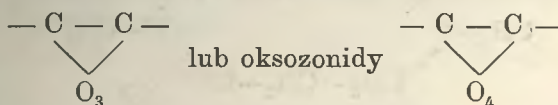
Widzimy z tego, że polimeryzacja erytrentu i izoprenu prowadzi zawsze do jednego i tego samego cyklooktadienu, podczas gdy  $\beta$ - $\gamma$ -dwumetylobutadien daje dwa różne indywidua.

Rozstrzygnąć pomiędzy budową I. lub II. pozwoliły Harriesowi w sposób niedwuznaczny produkty działania wody na ozonidy tych związków.

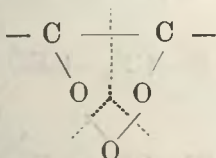
Nie wdając się w szczegóły klasycznych prac Harriesa\*) nad zaobserwowanymi przez niego i należycie opracowanymi

\*) p. St. Opolski: „O ozonidach Harriesa“. „Chemik polski“ 13. 97. (1913).

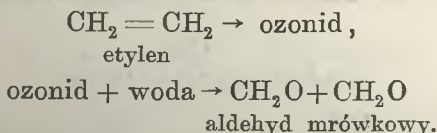
ozonidami, przypominamy tylko, że każde połączenie etylenowe  $-C=C-$  pod wpływem ozonu przechodzi w ozonidy



które to związki działaniem wody ulegają rozkładowi w kierunku utworzenia dwu grup karbonylowych w myśl szematu:

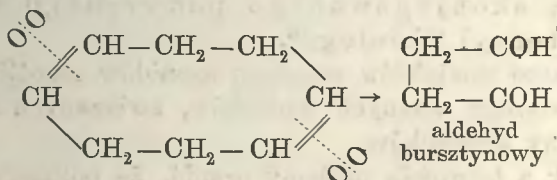


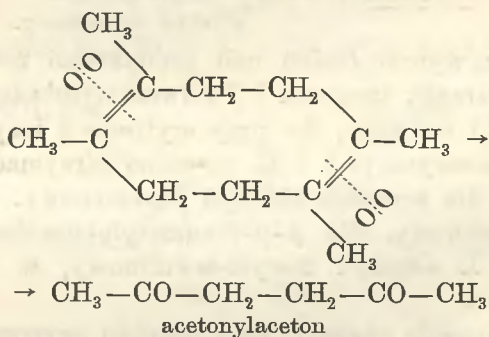
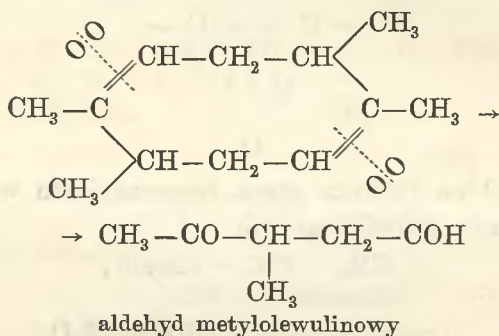
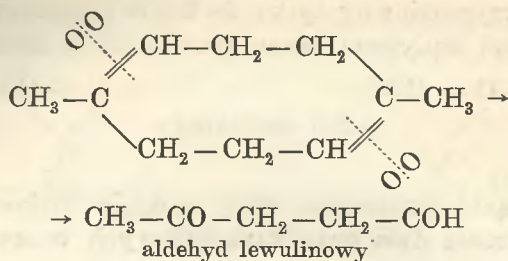
przyczem drobina związku ulega rozszczepieniu w miejscu dawnego wiązania podwójnego, np.



Stosując wyniki badań nad produktami rozkładu wodą ozonidów erytrenu, izoprenu i  $\beta$ - $\gamma$ -dwumetylobutadienu, dochodzi Harries do wniosku, że przy erytrenie i izoprenie w obu wypadkach konstytucji I. i II. powinno otrzymać się produkt ten sam t. j. dla erytrenu aldehyd bursztynowy, dla izoprenu aldehyd lewulinowy, dla  $\beta$ - $\gamma$ -dwumetylobutadienu natomiast w wypadku I. aldehyd metylo-lewulinowy, w wypadku II. acetonylaceton.

Doświadczenia okazały, że z ozonidu erytrenu otrzymuje się zawsze i jedynie aldehyd bursztynowy, z ozonidu izoprenu aldehyd lewulinowy, z  $\beta$ - $\gamma$ -dwumetylobutadienu natomiast zawsze i jedynie acetonylaceton. Załączone wzory pozwalają wnikać w koncepcje Harriessa:





Na podstawie tych nadzwyczajnych wyników eksperymentalnych wypowiada Harries następujący pogląd na polimeryzację butadienów:

„Zdolność polimeryzacji butadienów jest funkcją skonjugowanego podwójnego wiązania w myśl teorii Thielego“.

Badanie produktów rozkładu ozonidów umożliwia też wyciągnięcie szeregu ważnych wniosków, związanych z konstytucją drobin kauczuków.

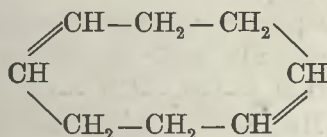
I tak z łatwością możemy ocenić, że polimeryzacja drobin kauczuku izoprenowego odbywa się asymetrycznie a nie



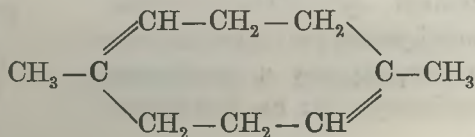


Dotychczasowe rozważania nad konstytucją drobiny kauczuków — jak to już na wstępie zaznaczyliśmy — prowadziliśmy dla wypadku najprostszego, t. j. jak gdyby polimeryzacja odbywała się li tylko między dwoma drobinami butadienu.

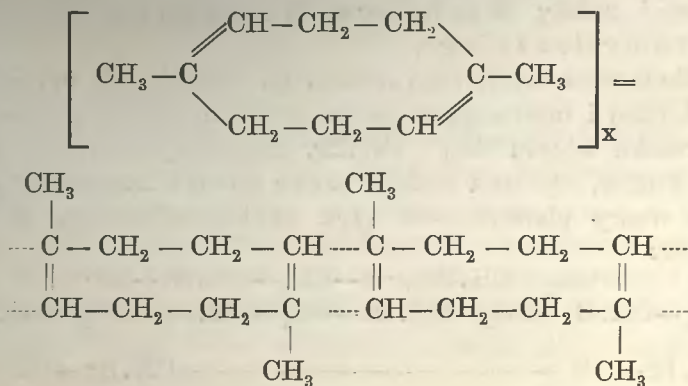
Jakkolwiek pewne fakty doświadczalne przemawiają za tem, że kompleks dimerny z ośmiu węgli zajmuje pewne wyjątkowe stanowisko w szkieletie kauczukowym, to jednak Harries i inni nie wykluczają bynajmniej możliwości, że polimeryzacja odbywa się również i między inną — niekiedy nader dużą ilością kompleksów czterowęglowych, że jednak owe wysokodrobinowe polimery ulegać mogą z łatwością częściowej depolimeryzacji, której wynikiem jest kompleks dimerny, że zatem cyklooktadien:



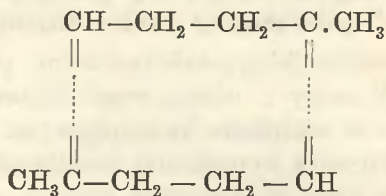
jest tym charakterystycznym dla kauczuków szkieletem, a dla kauczuku naturalnego, t. j. izoprenowego, 1,5-dwumetylocyklooktadien:



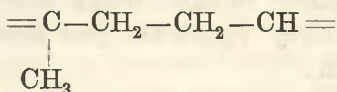
Owa polimeryzacja dwumetylooktadienu odbywałaby się mogła w sposób:



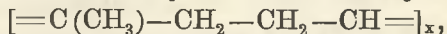
doпускаjący ze względu na różne ugrupowanie rodników metylowych istnienie pewnych izomerów geometrycznie przestrzennych, lub też w sposób:



gdzie linie kreskowane zajęte być mogą większą lub mniejszą ilością kompleksów:



Z innych koncepcji w sprawie mechanizmu polimeryzacji zasługuje na wzmiankę wzór łańcuchowy Picklesa:



lub wzór spiralny Barrowa, który na podstawie pewnych przesłanek uważa za rzecz racjonalną przyjąć łańcuch Picklesa zwinięty spiralnie wedle szematu (fig. 1), z tem jednak, że tego rodzaju drobina pozostaje w ścisłym związku z pierścieniem cyklooktadienowym, gdyż podwójne wiązania spiralnej drobinie wzajemnie się przyciągają z tendencją częściowej depolimeryzacji na pierścienie ośmiowęglowe.

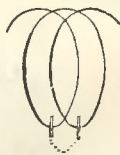
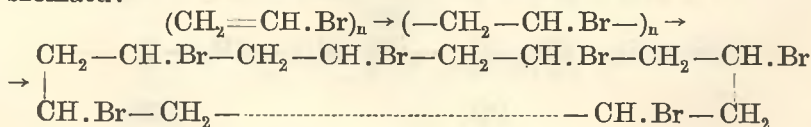


Fig. 1.

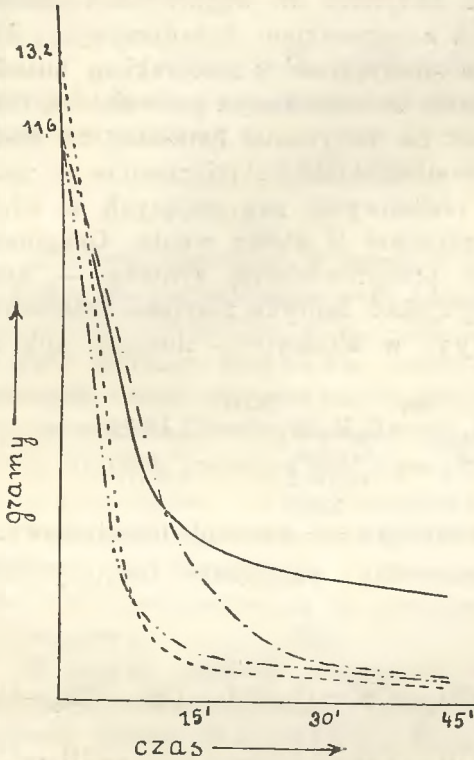
Z innych nazwisk wiążących się z kwestyą budowy drobinie kauczuków wymienić należy Wechslera, Kondakowa, Gottloba i Ostromyńskiego.

Zwłaszcza myśli tego ostatniego cechują się oryginalnością. Liczne i interesujące swoje prace opiera na polimeryzacji bromku winylu  $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{Br}$ . Spolimeryzowanemu bromkowi winylu, któremu nadaje nazwę bromku „kauprenu“ przypisuje wzory pierścieniowe typu cykloparafinowego w myśl szematu:





Kauczuki te obserwowane po raz pierwszy przez Harriesa, a zgłoszone do patentu prawie równocześnie przez fabryki elberfeldzkie w Niemczech a Matthews'a i Strange'a w Anglii, wykazują zgoła inne własności chemiczne pomimo pozornej analogii własności fizycznych. Kauczuki te określa Harries nazwą kauczków „sodowych“ w odróżnieniu od szeregu kauczków „normalnych“. Kauczuki sodowe wzbogaciły zatem szereg kauczków syntetycznych poważną ilością członów, gdyż badania okazują, że każdemu kauczukowi normalnemu odpowiada kauczuk sodowy, jak to widoczne z załączonego poniżej zestawienia:



- Kauczuk sodowy.
- - - Kauczuk piperylenowy.
- · · Oksozonid kauczuku naturalnego, izoprenowego i guttaperchy.
- · - · Ozonid kauczuku naturalnego, izoprenowego i guttaperchy.

Fig. 2.

Kauczuki normalne:  
Kauczuk izoprenowy (naturalny).  
Kauczuk butadienowy.  
Kauczuk  $\alpha\alpha$ -dwumetylobutadienowy.  
Kauczuk  $\beta\gamma$ -dwumetylobutadienowy i t. d.

Kauczuki sodowe:  
Kauczuk izoprenowy sodowy.  
Kauczuk butadienowy sodowy.  
Kauczuk  $\alpha\alpha$ -dwumetylobutadienowy sodowy.  
Kauczuk  $\beta\gamma$ -dwumetylobutadienowy sodowy i t. d.

Prócz metody badania produktów rozkładu ozonidów stosuje Harries przy rozpatrywaniu budowy kauczków metodę zaczerpniętą z dziedziny chemii fizycznej, polegającą na obserwacji szybkości rozkładu ozonidów, przyczem okazuje się,

że te kauczuki, które są pod względem chemicznym identycznie lub analogicznie zbudowane, wykazują krzywe kinetyczne wprost nakrywające się lub tylko nie wiele od siebie odbiegające. I tak załączona fig. 2. wskazuje, że krzywe kauczuku izoprenowego sztucznego, jakoteż kauczuku naturalnego lub guttaperchy wcale lub nie wiele od siebie się różnią. Natomiast krzywe kauczuku piperylenowego lub sodowego wybitnie od tamtych odbiegają, co pozostaje w ścisłym związku z produktami rozkładu ich ozonidów.

Na podstawie najnowszych prac nad regeneracją substancji kauczkowych z produktów przyłączenia kwasów chlo-

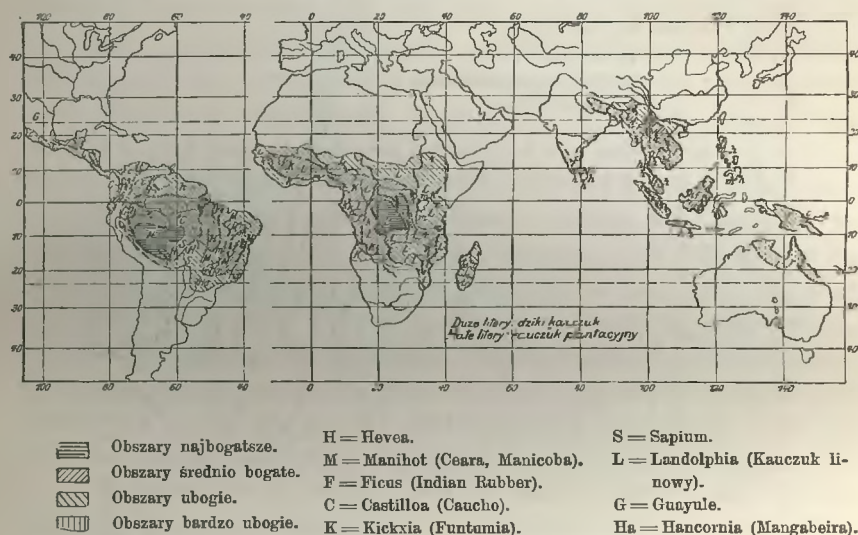


Fig. 3.

rowcowodorowych wypowiedział Harries przypuszczenie, że udało mu się przeprowadzić guttaperchę w kauczuk.

Rzuciwszy okiem na wyniki prac nad budową i syntezą kauczuku, widzimy, że rezultaty pod względem teoretycznym są olbrzymie, że przeszły najśmielsze oczekiwania a stało się to w okresie zaledwie kilkuletnim. Pytanie teraz, jak się przedstawia kwestya syntetycznego kauczuku pod względem praktycznym.

Zanim przejdziemy do dyskusowania tego rozdziału, zdajmy sobie sprawę z doniosłości przemysłu kauczukowego dzisiejszego, tj. przemysłu kauczuku naturalnego.

Wedle statystyki światowa produkcya roczna kauczuku wynosiła w r. 1910/11 79 tysięcy ton, w r. 1911/12 94 tysiące ton. Produkcya dyktowana zapotrzebowaniem stale wzrasta. Zapotrzebowanie światowe zaspakajają przede wszystkim trzy kontynenty (fig. 3): 1) Ameryka południowa, 2) Afryka środkowa, 3) Indye azjatyckie z archipelagami. Do niedawnego jeszcze

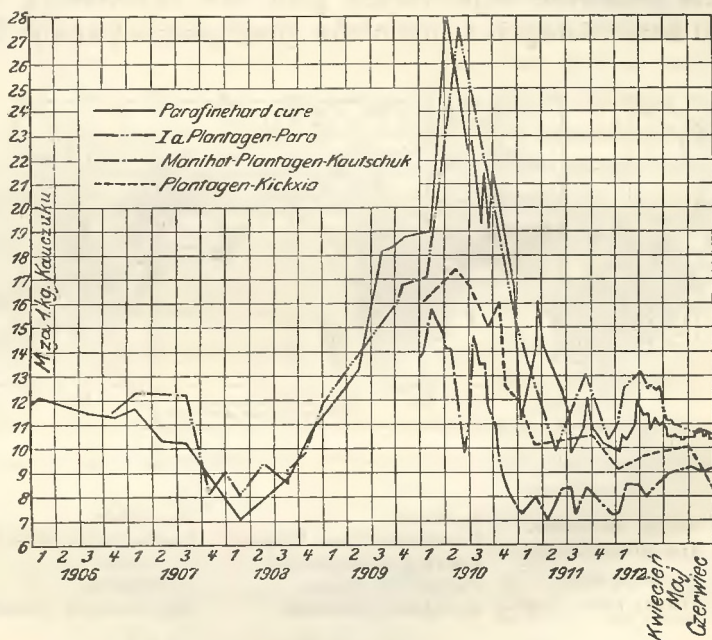


Fig. 4.

czasu zapotrzebowanie światowe pokrywał kauczuk otrzymany z drzew rosnących dziko, w ostatnich jednak czasach, kiedy dorastają założone dawniej plantacje (Ceylon, państwa malajskie) konkurencyę kauczukowi dzikiemu zaczyna robić kauczuk plantacyjny. Na jak olbrzymią skalę zakrojony jest interes plantacyjny wystarczy podać, że w jednym roku 1910-ym inwestowano weń kapitał 800 000 000 kor. (70% kapitał angielski, 15% holenderski, 14% francuski i belgijski, 0.6% niemiecki, 0.4% amerykański).

Aby zrozumieć o jak potężne rozchodzi się tutaj wartości rocznej produkcji, musimy podać cenę jednostkową 1 kg surowego kauczuku. Nastręcza to jednak pewne trudności ze względu na rzadko spotykaną gdzieindziej fluktuację cen. Ilustruje to należycie załączona tabelka (fig. 4).

W roku 1910 dzięki niezdrowym spekulacyom na giełdzie londyńskiej cena podskoczyła do olbrzymiej cyfry: 28 Mk. za 1 kg., aby w przeciągu lat niespełna dwu spaść do okrągłej sumy 10 Mk. lub niżej. Biorąc za podstawę cenę okrągłą 10 Mk. za 1 kg. uzyskujemy jako wartość rocznej produkcji surowego kauczuku olbrzymią sumę jednego miliarda marek. Jest to suma, której nie osiąga żaden przemysł chemiczny. Dla orientacji podajemy, że skartelowany przemysł barwikowy nadreński, zaspakajający przeważną część zapotrzebowania światowego, dochodzi rocznej wartości produkcji wynoszącej około 500 000 000 Mk. Wobec tego wielki przemysł chemiczny nie zna dzisiaj większego problemu nad problem sztucznego kauczuku.

Pomyślnie rozwiązany problem, którego 1% wartości — pieniądze wyrażony — reprezentuje sumę 10 000 000 Mk., sprowadziłby nie dający się dzisiaj przewidzieć przewrót nie tylko na polu przemysłu, ale na polu ekonomicznym światowym. Coby się stało z olbrzymiami plantacjami kauczukowemi? Prawdopodobnie to, co się stało w swoim czasie po pomyślnych syntezach indyga Bayera i alizaryny Graebego i Liebermanna z plantacjami indigoferów i rubii tinctorum.

Zbliżyliśmy się ostatecznie do miejsca, gdzie należy poruszyć jedno z najciekawszych i najaktualniejszych pytań wiążących się z niniejszym tematem, tj. jakie są obecne szanse wyrugowania kauczuku naturalnego kauczukiem syntetycznym. I trzeba być ostrożnym w odpowiedzi, chcąc być należycie ścisłym.

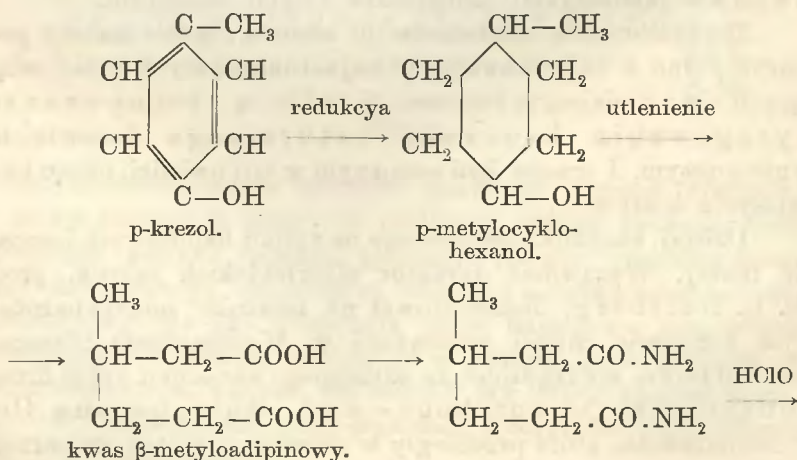
Dzisiaj kauczuku sztucznego na rynku handlowym jeszcze nie mamy. Wprawdzie dyrektor elberfeldzkich fabryk, prof. Dr. C. Duisberg, demonstrował na ostatnim międzynarodowym kongresie chemii stosowanej w Washingtonie płaszcze automobilowe, sporządzone ze sztucznego kauczuku przez firmę Continental-Caoutchouc- und Guttapercha Co. w Hannoverze, które przebiegły w należytych stanie przestrzeń

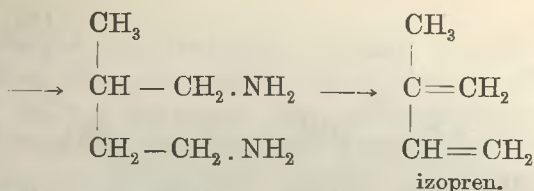
7000 klm., były to jednak tylko wyroby próbne. Dwie są przyczyny, dla których syntetyczny kauczuk na razie nie pojawia się w handlu. Pierwszą i główną przyczynę stanowi brak metody taniego otrzymywania produktów wyjściowych t. j. butadienów. Drugą przyczynę stanowi jakość produktów sztucznych.

Obie przyczyny wymagają obszerniejszego omówienia.

Po pomyślnej syntezie kauczuku przez Harriesa i Hofmanna posypały się patenty otrzymywania erytrenu, izoprenu i homologów. Wystarczy zaznaczyć, że sam urząd patentowy niemiecki udzielił definitywnie od roku 1909 około 70-ciu patentów, dotyczących otrzymywania butadienowych węglowodorów, nie licząc zgłoszeń. I podziwiać zaiste należy pomysłowość idei i różnorodność dróg, na jakich możliwe jest dzisiaj dochodzenie do tych tak ważnych i ciekawych związków. Nie sposób przytaczać wszystkich chronionych i niechronionych metod, ograniczymy się tylko do pewnych ważniejszych grup reakcyi ułożonych wedle prostszych technicznie dostępnych materiałów wyjściowych.

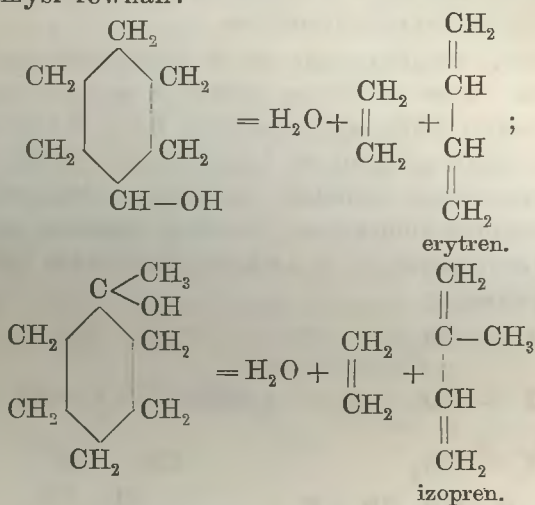
*Z mazi pogazowej.* Z frakcyi oleju średniego i ciężkiego wedle pomysłu dra Hofmanna a patentu fabryk elberfeldzkich wydziela się p-krezol, który przez redukcję wodorem wobec niklu metodą Sabatiera i Sanderensa przechodzi w metylocyklohexanol. Tenże utleniony przechodzi w kwas  $\beta$ -metyloadipinowy; dalszy tok widzimy z wzorów:



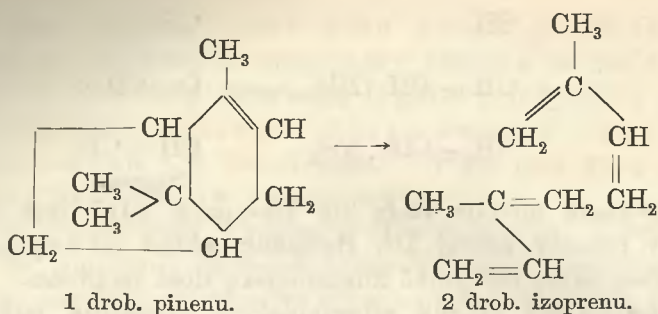


Powyższa metoda stała się klasyczną, gdyż była pierwszą przy pomocy której Dr. Hofmann zdołał do swych prób na większą skalę otrzymać znaczniejszą ilość izoprenu.

Inny patent fabryk elberfeldzkich upraszcza powyższe postępowanie, okazując, że cyklohexanole w temperaturze 500° do 600° odwadniają się pyrogenetycznie, dając odpowiednie budiateny w myśl równań:

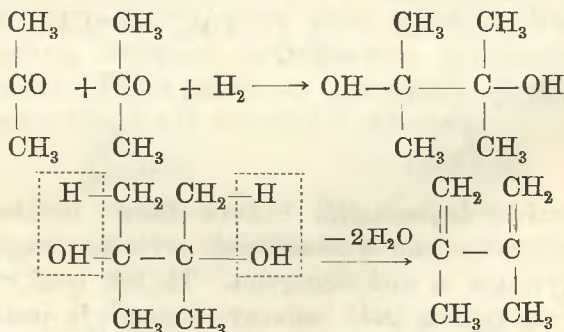


*Ze związków terpenowych.* Pokrewieństwo izoprenu jako hemiterpenu z terpenami wcześniej już zwróciło uwagę na metody otrzymywania z nich izoprenu. To też temi metodami zajmuje się największa ilość badaczy. Stosuje je jeszcze Tilden a następnie Woltereck, Wallace, Silberrad, Harries, Gottlob, Staudinger i Klewer, Heinemann i inni. Jako znaczny postęp w metodach otrzymywania izoprenu z terpenów zaznaczyć wypada stosowanie przez Staudingera i Klewera zmniejszonego ciśnienia przy pyrogenetycznym rozkładzie terpenów, co znajduje też swoje teoretyczne usprawiedliwienie. Ponieważ jedna drobina pinenu, głównego składnika terpentyny, rozpaść się może na dwie drobin y izoprenu:

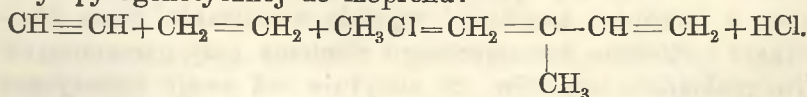


więc reakcyja musi być związana z powiększeniem objętości, względnie ze zwiększeniem ciśnienia. Temperatura rozkładu zostaje zatem obniżona, a wydatek izoprenu polepszony przez stosowanie zmniejszonego ciśnienia.

Z *acetonu*, znajdującego się w produktach suchej destylacyi drzewa. Przez redukcję można z acetonu z łatwością otrzymać pinakon, który wedle patentu Bad. Anilin & Soda Fabrik w Ludwigshafen w temperaturze około 400° przez przepuszczenie ponad tlenkiem glinowym ulega odwodnieniu dając  $\beta$ - $\gamma$ -dwumetylobutadien. Podobna reakcyja zachodzi też przez gotowanie pinakonu z kwasem siarkowym lub organicznymi sulfokwasami:



Z *acetylenu i t. p.* Wedle patentu Heinemanna mieszanina acetylenu, etylenu i chlorku metylowego prowadzi w reakcyi pyrogenetycznej do izoprenu:

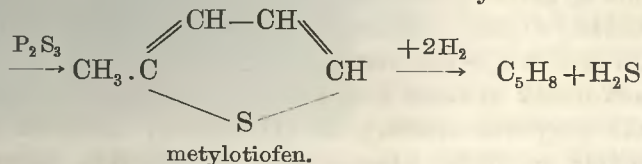
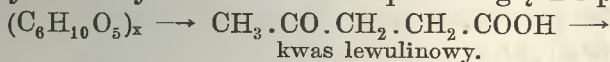


Z *fuzlu*. W niedogonie, znajdującym się obficie w surowym alkoholu etylowym, otrzymanym przez fermentację, znaj-

dujemy materyał umożliwiajacy kilkoma drogami dojście do izoprenu. W niedogonie znajduje się mieszanina alkoholi amyloowych, z których głównym jest izobutylokarbinol wzoru:  $(\text{CH}_3)_2 : \text{CH} . \text{CH}_2 . \text{CH}_2 . \text{OH}$ . Ten lub szereg innych towarzyszących mu alkoholi działaniem środków odwadniających przechodzi w izopentan czyli amylen:  $(\text{CH}_3)_2 . \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3$ . Ten zaś w procesie pyrogenetycznym odczepia 2 atomy wodoru, przechodząc w izopren lub lepiej na podstawie angielskiego patentu Perkina, Matthews'a i Strange'a przemienia się go w dwuchlorowcoizopentany, które przez odczepienie kwasu chlorowcowodorowego przechodzą w izopren.

Wydatek izoprenu znacznie się podnosi, o ile wedle patentu Harriesa odczepienie chlorowcowodoru z chlorowcopochodnych izopentanu odbywa się przez destylację nad ogrzonym do  $600^\circ$  wapnem sodowanym.

*Ze skrobii, cukru, trocin drzewnych i t. p.* Interesujące patenty angielskie Heinemanna polegają na możliwości dochodzenia z wyżej wymienionych ciał — wedle dawnej, jeszcze w 80-tych latach zeszłego stulecia przez Rischbietha podanej metody — do kwasu lewulinowego, który przez podany poniżej cykl reakcyi dawać może izopren względnie piperylen.



metylotiofen.

*Z nafty i związków pokrewnych.* Wedle nader interesującego patentu elberfeldzkich fabryk frakcy (70°—100°) nafty kaukazkiej w reakcyi pyrogenetycznej przy użyciu ciał kontaktowych daje mieszaninę gazów, w których znajduje się erytren w ilości wytrzymującej kalkulację technicznego zastosowania chroniowego postępywania.

Harries wspomina ubocznie, że katalityczne utlenienie izopentanowej frakcyi naftowej prowadzić może do izoprenu. Prace nie ukończone.

*Z żywie, kalafonii i t. p.* Pyrogenetyczny rozkład tych ciał prowadzi do mieszaniny związków, w których wedle patentu angielskiego Matthews'a i Strange'a znajduje się izopren.

*Z torfu.* J. Blum poddaje torf w zawiesinie wodnej w temp. 60° fermentacji, przyczem w produktach reakcyi wykrywa izopren.

Spojrząwszy na rozliczne metody ze stanowiska rentowności technicznej, zobaczymy, że nie wszystkie posiadają odpowiednie szanse możliwości dostarczenia kiedyś tych ilości wyjściowego materiału, które byłyby potrzebne do częściowego chociażby wyrugowania olbrzymich ilości kauczuku naturalnego. I tak n. p. związków terpenowych, jakkolwiek najlepsze dają wydatki, nie możemy uważać za rentowne źródło butadienów. Są to materiały za drogie i bądź co bądź tylko w ograniczonych dostępnie ilościach. Poważniejsze szanse przedstawiają metody oparte na skrobii, drzewniku, a zwłaszcza na produktach naftowych. W okolicach bogatych w naturalne siły wodne nie wykluczone być mogą metody oparte na acetylenie.

Trudno jednak dzisiaj stawiać bardziej szczegółowe horyzonty — doświadczenie bowiem dużego przemysłu chemicznego uczy, że rzadko możemy przewidzieć przy rozwijającym się młodym przemyśle chemicznym, jakie to metody przez użytkowanie mało wartościowych lub bezwartościowych dawniej produktów prowadzić mogą do cennych materiałów wyjściowych nowej gałęzi przemysłu.

Pozostaje nam jeszcze do omówienia jakość sztucznego produktu pod względem użyteczności technicznej.

Jakkolwiek synteza kauczuku powiodła się niewątpliwie, to jednak przyznać musimy, że syntetyczny kauczuk przecież nieco różnić się może własnościami od produktu naturalnego. Przyczyna tego leży w tem, że syntetycznie otrzymany kauczuk jest — że tak powiemy — „za czysty“. Badania okazują, że kauczuk syntetyczny jest owym najczystszyim substratem podstawowym kolloidu naturalnego. Kauczuk naturalny zawiera prócz owego podstawowego węglowodoru małe ilości innych ciał, które niewątpliwie wpływają na drobne odcienie jego własności.

Ażeby zrozumieć należyście różnicę, jaka zachodzi w warunkach tworzenia się kauczuku w autoklawach elberfeldzkich fabryk, a w naczyniach, gdzie następuje koagulacja mleka z drzew kauczukowych, może najwygodniej będzie przypomnieć

sobie, chociaż w ogólniejszych zarysach prymitywne metody otrzymywania kauczuku naturalnego.

W tym celu przenieśmy się na chwilę myślą w piękne, podzwrotnikowe okolice południowej Ameryki, nad słoneczne, wilgocią przepojone brzegi rzeki Amazonki. Z pośród licznych lianami poprzeplatanych drzew wyróżnia się gatunek drzewa kauczukowego, *Hevea brasiliensis*, drzewa dochodzącego do 30, 40 a w odosobnieniu i 50 metrów wysokości.



Fig. 5.

Ku temu wyszkolony tubylec, w tamtejszym języku seringueiro zwany, spina się na drzewo (fig. 5.), aby przy pomocy pewnego rodzaju siekiery — machado — porobić nacięcia kory. Do umieszczonych u dołu naczyń spływa do śmietanki z wyglądu podobna ciecz, mleko kauczukowe, zwane latexem. Szybko przenosi seringueiro większą ilość latexu pod swoją chatę, gdzie umieszcza je na przygotowanym przed tem ognisku, podsycanem łupinami kokosowego orzecha celem uzyskania ostrego i gęstego dymu (fig. 6.). Mieszając ciągle

mleko przy pomocy odpowiedniej łopatkii ogrzewa je i poddaje działaniu koagulującemu ciepła i dymu, co określają tam nazwą „wędzenia mleka kauczukowego“. Na łopatkce — lub specjalnym przyrządzie (fig. 7.) — zbiera się warstewka po warstewce cennego koloidu, formującego się w „buły“ kauczukowe. W ten sposób produkują w Brazylii najlepszy a równocześnie najobficiej występujący gatunek kauczuku para\*).

\*) Od nazwy miasta portowego Parà u ujścia rzeki Amazonki, które wraz z miastem Manaos jest centrum ruchu magazynowego i przewozowego kauczuku brazylijskiego.

Z tego krótkiego opisu prymitywnej metody otrzymywania widzimy, że kauczuk koaguluje się z mleka, które nie jest niczem innym jak surowym sokiem roślinnym, zawierającym cały szereg ciał, cukrów, żywic, ciał białkowych, soli mineralnych, wody itp. Kauczuk koagulując się zabiera większe lub mniejsze ilości tych ciał.



Fig. 6.

Badania natomiast nad kauczukiem sztucznym wykazały, że niekiedy ślady nawet ciał obcych, takich jak cukrów, gliceryny, żywic, ciał białkowych itp. nie tylko wpływa na szybkość polimeryzacji ale także w wysokim stopniu na jakość produktu.

Z dnia na dzień mnożące się zgłoszenia patentowe, umożliwiające na wyżej wymienionej drodze zmiany własności sztucznego kauczuku sprawiają, że zarzuty i pesymistyczne zapatrywania przeciwników syntetycznego kauczuku, do których przede wszystkim należą kapitaliści, posiadający



Fig. 7.

olbrzymie majątki w interesie plantacyjnym lub fabrykanci kauczuku naturalnego nie mogą zachwiać nadziei chemików,

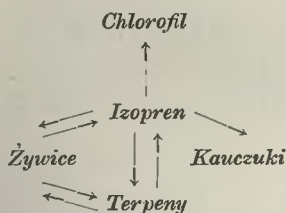
Fig. 5—7. wyjęte są z dzieła A. Tschircha: Die Harze und die Harzbehälter. Leipzig 1906.

którzy z taką gwałtownością i uporczywością dążą do rozwiązania jednego z najpotężniejszych problemów technicznych.

Kończąc niniejsze zestawienie wyników prac nad syntetycznym kauczukiem, nie możemy pominąć zwrócenia uwagi na wpływ, jaki wywarły one na sąsiednie działy chemii organicznej. Zwróciły uwagę na wyjątkowe stanowisko butadienów — na nader ważny ich udział w budowie ciał występujących w roślinach. Oprócz znanego oddawna związku pomiędzy połączeniami terpenowemi a butadienami i izoprenem w szczególności wyłania się pod wpływem prac nad kauczukiem związek izoprenu z tak ważnemi ciałami jak żywicami roślinnemi i kauczukami naturalnymi, a na podstawie nowszych prac Willstättera z chlorofilem. Willstätter wskazuje bowiem jasno na związek swego wysokodrobinowego alkoholu chlorofilowego — phytolu z izoprenem.

Dr. Fritz Hofmann uważa wobec tego butadieny za owe elementarne substancje wyjściowe, które mogą stanowić dla roślin podstawę do budowy — wedle ich woli — związków tej wagi co terpeny, żywice, kauczuki, chlorofil.

Załączony poniżej szemat przedstawia wspomniane zależności, przyczem izopren niechaj będzie przedstawicielem butadienów:



Przejrzeliśmy w ten sposób pokrótce bieg prac nad budową i syntezą kauczuku. Sądzę, że już z tego krótkiego szkicu każdy poweźmie przekonanie, iż zastanawialiśmy się nie nad błahą sprawą. Zarazem, sądzę — nie trzeba długo rozwodzić się nad tem — że prace te, to jedna z piękniejszych kart historii chemii organicznej, a zarazem jeden z licznych przykładów pięknej symbiozy nauki z techniką. Tu w całej pełni przebija się słusność jednego ze współczesnych chemików angielskich prof. Donnana z Liverpoolu. Powiedział on trafnie, że w wysokiej mierze odwracalny jest system:

*Science*  $\longleftrightarrow$  *Industry*.

Generalnej Dyrekcyi Elberfeldzkich Fabryk, w szczególności drowi F. Hofmannowi, składam niniejszem podziękowanie za użyczenie na niniejszy wykład oryginalnych okazów syntetycznego kauczuku.

#### ZUSAMMENFASSUNG.

Der Verfasser bespricht das heute so sehr aktuelle Thema des Kautschuks und dessen Synthese, indem er einer geschichtlichen und kritischen Betrachtung die diesbezüglichen Arbeiten, speziell jedoch die bahnbrechenden von prof. Harries über die Konstitution des Kautschukmoleküls unterzieht. Im Anschluss an dieselben bespricht er gleichfalls die neueste Patentliteratur, speziell jedoch die betreffenden Arbeiten der Elberfelder Farbenfabriken und des Herrn Dr. Fritz Hofmann, welche in dankeswerter und liebenswürdiger Weise dem Prelegent zu Demonstrationszwecken seine Präparate des synthetischen Kautschuks zur Verfügung stellten.

Ein kurzes Bild der oekonomischen Bedeutung des Kautschukproblems vervollständigt den Vortrag.

#### Literatura\*).

- Barrow F. E.: Synthetischer Kautschuk. The Arm. Engineer [1911 May]. Ref.: Gummi Ztung 25. [1911] 1643—1646 u. 1688.
- Blumann: Ueber den Kautschuk und seine Synthese. Vortrag an der wiss. Sitzung des Hamburger Bezirksvereins des Vereins d. Chemiker. am 29. XI. 1911. Ref.: Z. f. ang. Chem. 25. [1912] 75.
- Ditmar R.: Der Kautschuk. Eine kolloidchemische Monographie. Berlin. Springer 1912.
- Ditmar R.: Die Synthese des Kautschuks. Monografia. Steinkopf. Dresden 1912.
- Ditmar R.: Die Wege zum künstlichen Kautschuk. Die Naturwissenschaften 1. [1913]. 20.
- Ditmar R.: Die Analyse des Kautschuks, der Guttapercha, Balata und ihrer Zusätze. Wien 1910.
- Ditmar R.: Der Kautschuk in: Chemische Technologie der Neuzeit. Herausg. v Dammer. III. 1911.

\*) z wyłączeniem patentowej.

- Grandmougin E.: Zur Geschichte des synthetischen Kautschuks. Chem. Zeitung [1913] 502.
- Grossman H.: Das Kautschukproblem und seine Bedeutung f. die deutsche Volkswirtschaft. Technik u. Wirtschaft. 6. [1913] 91.
- Harries C.: Ueber die künstlichen Kautschukarten. Lieb. Ann. 395. [1912] 211.
- Harries C.: Ueber Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe und über einige aus ihnen darstellbare künstliche Kautschukarten. Lieb. Ann. 383. [1911]. 157—227.
- Harries C. u. Gottlob K.: Ueber die Zersetzung einiger Terpenkörper durch glühende Metalldrähte. Lieb. Ann. 383. [1911] 228.
- Harries C.: Ueber den künstlichen Kautschuk. Vortrag gehalten auf der Jubiläumsgeneralversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Freiburg i/Br. 1912. Z. f. ang. Chem. 25. [1912] 1457.
- Harries C.: Ueber die Hydrohalogenide der künstlichen und natürlichen Kautschukarten und die daraus regenerierbaren Kautschukähnlichen Stoffe. Ber. d. d. chem. Ges. 46. [1913] 733—743.
- Hinrichsen F. W.: Der heutige Stand der Kautschuksynthese. Umschau 17. [1913] 267.
- Hofmann F.: Der synthetische Kautschuk. Vortrag gehalten in der Festsitzung der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker zu Freiburg i/Br. am 30. V. 1912. Z. f. ang. Chem. 25. [1912] 1462.
- Hofmann F.: Zur Geschichte der Kautschuksynthese (Richtigstellung). Z. f. ang. Chem. 25. [1912] 1858.
- Kausch O.: Tabellarische Uebersicht der Patente und wichtigsten Veröffentlichungen betreffend die Kautschuksynthese und die Herstellung der hiezu erforderlichen Ausgangsstoffe. Kunststoffe. 2. [1912] 341.
- Kondakow: Le caoutchouc synthétique, ses homologues et ses analogues. Rev. gén. chim. pure et appliquée. [1912] 129.
- Kodakow: Ueber synthetischen Kautschuk. Obszerna monografia w języku rosyjskim. Dorpat. Ref.: Gottlob: Gummi Zeitung. 26. [1912]. 1546, 1582, 1628.
- Leśniański W.: Nowe drogi syntezy kauczuku. Czas. techniczne. 31. [1913]. 115. Referat.
- Ostromyslenski J.: Ueber die Struktur des polymerisierten Vinylbromids und des Kautschuks. Chem. Zentr. [1912] I. 1890.
- Ostromyslenski J.: Die Regeneration der Kautschuks aus seinem Bromid. Synthese des Butadienkautschuks. Chem. Zentr. [1912] I. 1982.

- Perkin W. H.: Die Herstellung des Kautschuks aus Isopren. Odczyt w uniwersytecie „Columbia“. Ref.: Z. f. ang. Chem. **25**. [1912]. 2107.
- Perkin F. M.: Ueber natürlichen und künstlichen Kautschuk. Odczyt Soc. of Arts. Ref. Chem. Ztung. [1913]. 214.
- Rassfeld: Fortschritte in der Herstellung von künstlichem Kautschuk. Kunststoffe. **2**. [1912]. 121.
- Silberrad P.: Synthese des Kautschuks. Gummi Ztung. **25**. [1911]. 1958—1960.
- Standinger u. Klewer: Ueber die Darstellung von Isopren aus Terpenkohlenwasserstoffen. Ber. d. d. chem. Ges. **44**. [1911]. 2212—2215.
- Weber C. O.: Zur Chemie des Kautschuks. Gummi Ztung. [1903]. 374.
-

## Z nowszych poglądów na wartościowość pierwiastków

[Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der Valenzlehre],

podał\*)

STANISŁAW OPOLSKI.

W swych „Początkach Chemii, dla użycia słuchaczy przy imperatorskim wileńskim Uniwersytecie ułożonych“, pisze Jędrzej Śniadecki: „Chemicy mówić w ogólności zwykli, że nierówne są pomiędzy ciałami powinowactwa. A ponieważ jest to wyraz powszechnego doświadczenia, więc należy się go trzymać jako rzeczy pewnej, niezapuszczając się bynajmniej w dociekanie jej przyczyny, bo ta, jako w przyrodzeniu ciał ukryta, podobno nigdy poznać się nie da“.

Już zatem w czasach (1816), które musimy uważać za niemowlęce w rozwoju chemii jako nauki ścisłej, siłę, pozwalającą atomom łączyć się w drobiny, nazywano powinowactwem, a niektórzy myśliciele uznawali, że lepiej nie zapuszczać się w dociekanie jej przyczyn, gdyż pokrywa je tajemnica przyrodzenia ciał. I mimo, że od onych czasów upływa cały wiek, mimo iż każdy, kto w ciągu niego zajmował się chemią, musiał się nad kwestyą powinowactwa chemicznego zatrzymać, a wielu usiłowało ją rozwiązać, możemy dziś powtórzyć za Śniadeckim, że przyrodzenie ciał ukryło dobrze istotę powinowactwa podobnie, jak przyczynę przyciągania się ciał w ogólności i wiele innych pierwszych przyczyn.

Nie wynika z tego, abyśmy mieli zrezygnować z tworzenia sobie pewnych wyobrażeń o istocie powinowactwa, a jeszcze bardziej z badań skutków siły powinowactwa, z dociekań sposo-

---

\*) Według wykładu wygłoszonego na kursie uzupełniającym dla nauczycieli szkół średnich we Lwowie, w marcu 1918.

bów, w jakie się ona uzewnętrznia. Są to zagadnienia dla chemii najistotniejsze, gdyż tworzą podstawę zapatrywań naszych o budowie ciał.

Za czasów Śniadeckiego teoria atomistyczna i łączące się z nią ściśle prawa stosunków stałych i wielokrotnych dawały wystarczającą podstawę i podniecię do dalszych badań, posuwały znakomicie pogłębianie się wiedzy chemicznej a to tembardziej, że podstawowe zagadnienia powinowactwa ogólnie uważano za rozwiązane przez teorię dualistyczną Berzeliusa. Mając uwagę zwróconą na to, z jakich i ilu atomów składają się ciała, nie zwracano uwagi na ich wzajemne względem siebie ugrupowanie. Z czasem jednak zagadnienie to zaczęło się nasuwać badaczom, a pierwszym, który je jasno sformułował, był Dumas (1840), ten właśnie, który głównie się przychylny był do obalenia teorii dualistycznej. Według niego chemiczny charakter ciał jest zależny głównie od porządku i liczby atomów, a mniej od ich chemicznej natury.

Dumas wysunął zatem na czoło badań chemicznych dążenie do stwierdzenia, w jakim porządku atomy wiążą się ze sobą w drobinach. Usiłowania badaczy poszły w tym kierunku, ale postępowały powoli aż do czasu, w którym inny badacz francuski A. Kekulé wytworzył nowe pojęcie pomocnicze, pozwalające zrozumieć, od czego zawisło uporządkowanie się atomów w drobinie. Potrzebę takiego pojęcia odczuwano już dawniej. Wyraźne jego zarysy przebijają z prac Franklanda (1853), Odlinga (1854), lecz do jasnego przeświadczenia, że możliwość łączenia się z pewną ilością atomów wodoru lub zastępowania pewnej ich ilości jest dla atomów każdego pierwiastka własnością charakterystyczną, doszedł dopiero około roku 1858 Kekulé. Własność tę nazywa Kekulé atomowością i według niej dzieli pierwiastki na jedno, dwu, trój i czteroatomowe. Przyjmuje, że atomy są obdarzone pewną, stałą dla każdego pierwiastka ilością jednostek powinowactwa, zapomocą których one mogą się łączyć, i rozumie, że poznanie atomowości pierwiastków pozwoli poznać budowę związków chemicznych. Nazwa zaproponowana przez Kekulégo, nie utrzymała się; zastąpiono ją wkrótce inną — wartościowość. Ale samo pojęcie wprowadzone przez tego genialnego badacza zostało i utrzymuje się do dziś.

W ten sposób w lat 60 po wielkich pracach Lavoisiera i Daltona, tworzących podwalinę nowoczesnej chemii, powstało pojęcie, które pozwoliło w całej pełni wyzyskać zasady teorii atomistycznej, co wywołało nieoczekiwany rozwój szczególnie chemii organicznej. Ono dało podstawę do wzniesienia wspianiałego gmachu chemii strukturalnej, w którym znalazła wygodne umieszczenie większość związków organicznych. Gdy się okazało, że niektóre z nich (związki geometrycznie i optycznie izomeryczne) nie mogą weń wejść, udało się i dla nich znaleźć odpowiednie miejsce przez małą poprawkę — przez przyjęcie, że poszczególne wartościowości mają stałe, w przestrzeni rozmieszczone kierunki działania.

Większe trudności nastęrczyły związki nieorganiczne. Stała i niezmienna wartościowość nie mogła wytłumaczyć istnienia związków żelazawych i żelazowych, rtęciawych i rtęciowych, istnienia trzech chlorków i pięciu tlenków manganu, pięciu chlorków molibdenu, łączenia się wielu nasyconych drobin na t. zw. związki drobinowe i t. p. Trzeba więc było przyjąć, że wartościowość nie jest taką niezmienną własnością atomów, jak np. ich ciężar, że każdy pierwiastek może się łączyć z różną ilością jednostek chemicznych aż do pewnej granicy, której nie przekracza.

W miejsce stałej wartościowości powstało pojęcie maksymalnej wartościowości, bardziej zgodne z doświadczeniem, ale mniej ściśle, mniej pożyteczne. Wartościowość stała spełniała — tam, gdzie się dała zastosować — doskonale zadanie, dla którego została stworzona: tłumaczyła jednoznacznie budowę związków chemicznych (ale niestety nie wszystkich), pozwalała przewidzieć wiele faktów. Wartościowość maksymalna wprowadza wielką dowolność, nie rozstrzyga wielu kwestyi (jak np. budowy związków drobinowych), nie daje podstawy pod systematykę faktów doświadczalnych. Starano się zatem wynaleźć jakąś prawidłowość w sposobie zmieniania się wartościowości u poszczególnych pierwiastków. Zdawało się, iż można tę zmienność ograniczyć, przyjmując, że jedne pierwiastki (tlenowce) występują zawsze z parzystą wartościowością, inne (chlorowce, azotowce) z nieparzystą. Ale i to zawiodło, gdyż nie dało się pogodzić z istnieniem pewnych związków ( $\text{ClO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  i t. p.)

Tak więc to uzupełnienie czy rozszerzenie pojęcia wartościowości osłabiło znacznie jego użyteczność, a nie doprowadziło, do czego zmierzało, t. j. do wyjaśnienia wszystkich zagadnień wiązania się atomów w drobiny. A ilość nierozwiązanych kwestyi z tego zakresu wzrastała.

Dlaczego jedne związki etylenowe łączą się z chlorowcami bardzo energicznie, drugie powoli i leniwo? Jak wytłumaczyć odrębne zachowanie się związków o t. zw. sprzężonych wiązaniach etylenowych? Dlaczego wogóle związki nienasycone tak łatwo przechodzą w nasycone mimo, iż nie mają wolnych wartościowości, lub też — o ile odrzucimy teorię wiązań wielokrotnych — dlaczego nie łączą się same z sobą? Skąd pochodzi łatwe pękanie wiązań między jonami w elektrolitach? Dlaczego w jednych związkach wodorotlenowych odczepia się jako jon sam wodór (pęka wiązanie między tlenem a wodorem), a w drugich cały wodorotlen?

Te i cały szereg podobnych pytań, wchodzących już w zakres istoty powinowactwa, ale łączących się ściśle z wyobrażeniem naszym o wartościowości, jak i inne, od dawna zaprzątające umysły chemików (związki drobinowe), nie znajdują odpowiedzi mimo, iż co najmniej od roku 1880 odczuwano żywo braki panującej teorii wartościowości. Pewien zastój na tem polu można może wytłumaczyć pojawieniem się teorii ciśnienia osmotycznego i dysocjacji elektrolitycznej, które skierowały wysiłki wybitniejszych badaczy ku sobie i odwróciły ich uwagę od teorii wartościowości.

Dopiero u schyłku ubiegłego wieku zaczynają się pojawiać próby zaradzenia temu, próby nowego ujęcia podstawowych zagadnień teorii wartościowości, bądź też jej uzupełnienia. Z teorii zmierzających ku temu celowi pominiemy te, które dotychczas już okazały się mniej płodnymi (Abbega), lub których przedmiotem głównie istota powinowactwa chemicznego (Thomsona, Starka), a zajmiemy się bliżej leżącymi naszego tematu (teorie Thielego, Wernera i Kauffmanna).

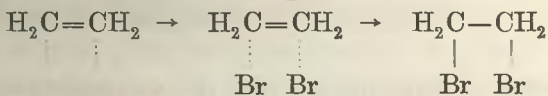
Teoria Thielego odnosi się wyłącznie do związków nienasyconych. Z przyjęcia wielokrotnych wiązań wynika, że wiązanie podwójne, a więc zużywające cztery jednostki powi-

nowactwa dwu atomów, powinno być o wiele trudniejsze do rozerwania aniżeli pojedyncze. Thomson (1887) wykazał, że ciepło tworzenia się wiązania etylenowego jest większe aniżeli pojedynczego, ale mniejsze aniżeli dwu pojedynczych. Zatem energia, z jaką są połączone atomy węgla w etylenie i pokrewnych ciałach, nie zupełnie daje się pogodzić z podwójnem wiązaniem, jakie w nich przyjmujemy. Nadto związki etylenowe łatwo łączą się z innymi (z tlenem, chlorowcami, chlorowco-wodorami i t. p.) i przechodzą wtedy w nasycone. Jestto własność dla nich charakterystyczna, a nie znajdująca wytłumaczenia w ich wzorach.

A. Baeyer (1885) starał się ją usprawiedliwić swą teorią napięcia. Opierając się na podstawowem założeniu stereochemii, według którego wartościowości atomu mają stałe kierunki działania, przyjmuje on, że w przypadkach, w których wartościowości muszą uleść odchyleniu od swych naturalnych kierunków, wytwarza się napięcie zdążające do przywrócenia takiego położenia atomów względem siebie, aby wartościowości działały w kierunkach im właściwych. Dwa atomy mogą się podwójnie związać tylko w ten sposób, że wartościowości wchodzące w grę przegną się nieco, wskutek czego są one napięte i do naturalnych kierunków wrócą jedynie, gdy wiązanie podwójne przejdzie w pojedyncze.

To zanadto mechaniczne pojmowanie wartościowości i usztywnianie ich nie trafiało zapewne nikomu do przekonania, a mimo to teorią napięcia posługiwano się, bo nie było innej.

Temu właśnie brakowi zaradził Thiele (1899) przyjmując, że w wiązaniu etylenowem dwa atomy nie zużywają całej energii dwu wiązań, pewna jej ilość pozostaje wolna, nienasycona. Są to t. zw. wiązania częściowe, zaznaczane linijkami przerywanymi. One nadają związkom etylenowym zdolność łączenia się z dwiema jednostkami chemicznymi, gdyż przytrzymują atomy ciała dołączającego się, poczem pęka wiązanie podwójne i przechodzi w pojedyncze:

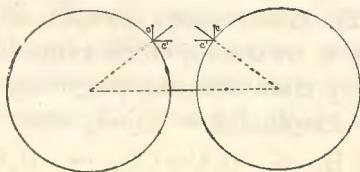


Teorya ta bardziej oparta na faktach, aniżeli teorya Baeyera, nadaje się dobrze do tłumaczenia zachowania się

związków o wiązaniach sprzężonych, połączeń benzolowych i t. p. Tworzy jednak tylko małą poprawkę istniejących zapatrywań.

Daleko obszerniejsze i ogólniejsze ich uzupełnienie zawiera w sobie teoria koordynacyjna Wernera.

Werner wychodzi ze słusznego zapatrywania, że działanie siły powinowactwa na jakies jednostkowe siły, t. j. niezależne od siebie wartościowości, a jeszcze bardziej przypisywanie tym ostatnim stałych kierunków działania, usztywnianie ich w przestrzeni jest zupełnie zbędne i zgoła nieoparte na doświadczeniu. Według niego każdy atom obdarzony jest jedną jedyną siłą powinowactwa, działającą z jego środka równomiernie we wszystkich kierunkach i zupełnie nie dającą się podzielić na niezależne od siebie części. Jeżeli n. p. atom węgla łączy się z czterema atomami, to one przytrzymywane siłą powinowactwa atomu węgla działającą jednorodnie na wszystkie strony będą musiały się ułożyć w narożach czworoscianu, w którego środku znajduje się węgiel. Każdy z nich zużywa pewną część energii powinowactwa atomu węgla. Część ta będzie rozłożona na odcinku powierzchni atomu węgla skierowanym ku temu atomowi. Pojmując atomy jako kule, Werner nazywa tę część powierzchni kuli powierzchnią wiązania. Im większa jest ona, tem silniej dane dwa atomy są ze sobą złączone. Tylko w środkach powierzchni wiązania a zatem w miejscu, w którym dwa związane ze sobą atomy są najbardziej do siebie zbliżone, siła ich powinowactwa jest zupełnie wysycona. W innych miejscach tej powierzchni wysyceniu ulegają jedynie składowe siły, skierowane równoległe do linii łączącej oba atomy (c').



Składowe prostopadłe do niej (c) są nieużyte, niewysyczone i wzięte razem tworzą wolne reszty powinowactwa.

Mamy tu do czynienia z pewnem uogólnieniem wiązań częściowych Thielego. Werner przypisuje je nietylko związkom nienasyconym, ale i nasyconym i niemi tłumaczy powstawanie związków drobinowych.

Połączenia najprostsze, złożone przeważnie z dwu tylko pierwiastków, nazywa on połączeniami pierwszego stopnia. Wszystkie inne obejmuje nazwą połączeń drugiego stopnia. Ponieważ we wszystkich związkach istnieje pewna ilość wolnego powinowactwa, więc za pomocą niej mogą się drobiny ciał pierwszego stopnia łączyć ze sobą. Przez wzajemne wysycenie się wolnego powinowactwa jakiegoś atomu jednego ciała z drugim atomem, należącym do drugiego ciała, może nastąpić trwałe połączenie się ich dwu drobin. W ten sposób wytwarza się wiązanie różne od wiązań istniejących między atomami związku pierwszego stopnia. Dla rozróżnienia ich Werner przyjmuje, że jedne są uskutecznione zapomocą wartościowości głównych, drugie zapomocą ubocznych.

Wartościowości główne mogą łączyć dany atom z atomami wodoru lub jemu równoważnymi atomami lub grupami; uboczne zaś, zaznaczane we wzorach punktowanemi liniami, łączą między sobą grupy atomów, które mogą istnieć jako samoistne drobiny. Zresztą są one objawem tej samej siły powinowactwa, więc zasadniczo od siebie się nie różnią. Tak na główne jak i na uboczne wartościowości mogą przypadać mniejsze lub większe części siły powinowactwa obu atomów; z reguły uboczna wartościowość zużywa mniej siły aniżeli główna, jednak w pewnych wypadkach może być przeciwnie. Rozróżnianie ich jest tylko środkiem pomocniczym, bez którego możnaby się obejść.

Zatem Werner nie usuwa pojęcia wartościowości, lecz zastrzega się przeciw nadawaniu mu znaczenia oddzielnej jednostki siły powinowactwa. Według niego wartościowość jest jedynie własnością łączenia się z pewną ilością atomów, jest liczbą stosunkową, a nie siłą.

Zgodnie z dotychczasowymi poglądami przyjmuje, że ilość głównych wartościowości, mogących się uzewnętrznić na jednym atomie, jest rozmaita, zależna od natury łączących się atomów, jednakże nie może przekraczać pewnej, każdemu pierwiastkowi właściwej granicy (wartościowości maksymalne). Ilość wartościowości ubocznych jest ograniczona warunkami

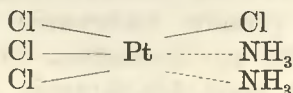
przestrzennymi. W bezpośrednim sąsiedztwie jednego atomu może się zmieścić tylko pewna ograniczona ilość innych atomów. Ilość tę Werner nazywa liczbą koordynacyjną.

Atomy, otaczające dany środkowy atom, tworzą jego pierwszą sferę. Ilość ich maksymalna, t. j. liczba koordynacyjna, jest zależna od przestrzeni pierwszej sfery, a nie zależy od wartościowości środkowego i otaczających go atomów. Każdy więc atom bez względu na swą wartościowość zajmuje tylko jedno miejsce koordynacyjne. W pierwszej sferze atomu prawie wszystkich pierwiastków może się zmieścić co najwyżej sześć innych atomów. Więc liczba koordynacji większości pierwiastków jest taka sama. Dla węgla, azotu i boru wynosi ona cztery; niektórym metalom, jak wapniowcom, molibdenowi, cyrkonowi i torowi trzeba przypisać większą, równą ośmiu.

Atom środkowy może się łączyć nie tylko z atomami pierwszej sfery, do niego mogą należeć także atomy bardziej oddalone, znajdujące się w drugiej sferze. Jest to t. zw. pośrednie wiązanie się atomów. Atomy mogą się wiązać pośrednio jedynie głównymi wartościowościami. Stąd wniosek, że atom może być złączony zapomocą wartościowości ubocznych co najwyżej z tyloma innymi, ile ich się zmieści w pierwszej sferze, a więc ile wynosi jego liczba koordynacyjna.

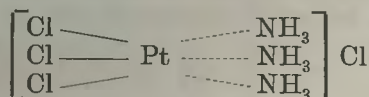
Te nowowprowadzone przez Wernera pojęcia najlepiej zrozumiemy na przykładzie.

W chlorku platynowym są cztery chlory połączone zapomocą głównych wartościowości z platyną. Związek ten łączy się z dwoma drobinami amoniaku w ten sposób, że między platyną a azotami wytwarzają się wiązania uboczne:

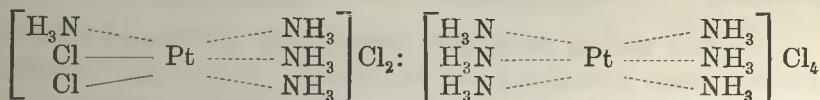


Wytworzone ciało, czterochlorodwuaminoplatyna, jest związkiem koordynacyjnie nasyconym; pierwsza sfera platyny jest wypełniona czterema chlorami i dwoma azotami. Ciało to nie jest solą, nie jest elektrolitem: nie daje reakcji właściwych jonom chloru, roztwory jego przewodzą prąd w nadzwyczaj słabym stopniu. Platyna jest w nim czterowartościowa, bo cztery główne wartościowości są w niej wysyczone chlorami.

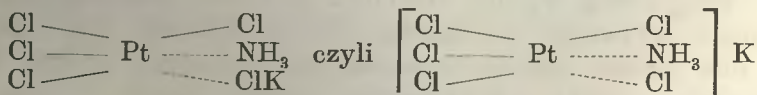
Pod wpływem amoniaku powstaje z tego związku sól, chlorek trójchlorotrójaminoplatynowy, zawierający o jedną drobinę amoniaku więcej, będący elektrolitem. Rozczyny jego przewodzą prąd, można w nich stwierdzić obecność jonów chloru. Według Wernera przyłączająca się (trzecia) drobiną amoniaku wypchnęła jeden z chlorów z pierwszej sfery i zastąpiła jego miejsce, połączywszy się z platyną zapomocą uboższego wiązania. Platyna pozostaje dalej czterowartościową, bo chlor wyparty w drugą sferę jest dalej z platyną połączony głównem wiązaniem (wiązanie pośrednie), lecz wskutek większego oddalenia wiązanie to jest słabsze, co umożliwiał odczepianie się chloru pod postacią jonu:



Chlorek ten może się dalej połączyć w ten sam sposób z drobiną amoniaku i wytworzyć chlorek dwuchloroczteroaaminoplatynowy, odznaczający się przeszło dwa razy tak wielkiem przewodnictwem drobinowem, odczepiający dwa jony chloru. Ostatecznie wszystkie chloro mogą przejść do drugiej sfery, a cała pierwsza sfera będzie wypełniona przez azoty grup  $\text{NH}_3$ . Powstanie wtedy chlorek sześćoaminoplatynowy:

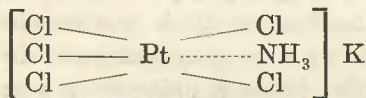


Odczepiające się od takiego złożonego rodnika jony niekoniecznie muszą należeć, jak w powyższych przykładach, do atomu środkowego. Chlorek platynowy łączy się z drobiną amoniaku i drobiną chlorku potasowego na sól odczepiającą jon potasowy. Soli tej musimy przypisać wzór:



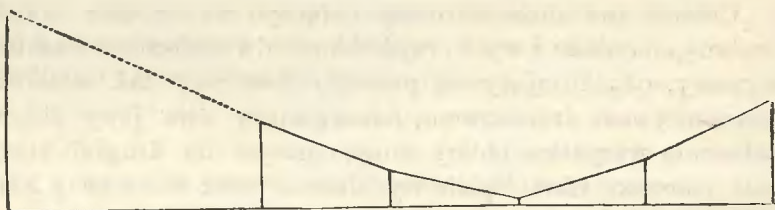
Tych pięć chlorów zachowuje się tu zupełnie równoważnie, więc one muszą być jednakowo (zapomocą głównych wiązań) z platyną połączone, co zresztą wynika z definicyi

wartościowości głównych i ubocznych. We wzorze naszym musimy zastąpić linię kreskowaną piątego chloru linią pełną.



Z otrzymanego w ten sposób wzoru wynika, że potas jest związany raczej z platyną aniżeli z chlorem, lub też przyjąć można, że należy on do całego rodnika złożonego, ujętego w nawias. Podobny wzór będzie miał sześciochloroplatynian potasowy  $(\text{PtCl}_6)\text{K}_2$ , powstający przez połączenie się chlorku platynowego z dwoma drobinami chlorku potasowego.

Ilość jonów, na jakie rozpadają się te związki platyny i ich chemiczne zachowanie się najlepiej daje się przedstawić graficznie przez zestawienie ich przewodnictwa drobinowego.

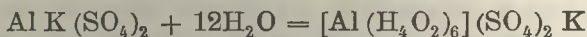


$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$        $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$     $[\text{Cl}_3\text{Pt}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$     $[\text{Cl}_4\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]$     $[\text{Cl}_5\text{Pt}(\text{NH}_3)]\text{K}$     $[\text{Cl}_6\text{Pt}]\text{K}_2$

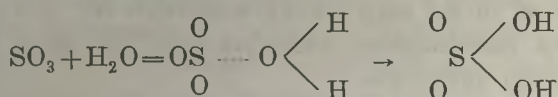
Z tych sześciu związków ostatnie trzy powstają z chlorku platyny przez dołączenie się amoniaku i ewentualnie chlorku potasowego bez zmiany wiązań przedtem w nim istniejących. W pierwszych zaś trzech wstępujące do chlorku platyny drobinę amoniaku wciskają się między atomy w skład jego wchodzące, wywołują więc w nim zmianę wiązań. Związki pierwszego typu nazywa Werner związkami dołączenia się, drugiego związkami włączenia się.

Teoryę swą wysnuł Werner z badań połączeń, jakie amoniak wytwarza z licznemi solami. Chociaż więc daje się ona bardzo dobrze stosować do problemów chemii organicznej, jednak najważniejsze usługi oddała i oddaje w zakresie związków nieorganicznych. Sole, które się łączą z sześcioma drobinami wody, znajdują proste wyjaśnienie:  $\text{Ca Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = [\text{Ca}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_2$ .

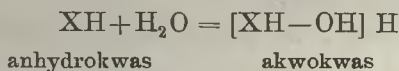
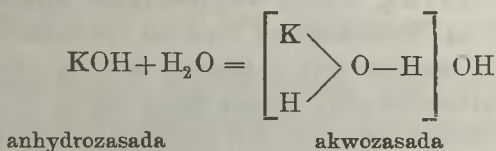
W solach o większej ilości wody krystalizacyjnej przyjmuje Werner przyłączenie się podwójnych drobin wody:



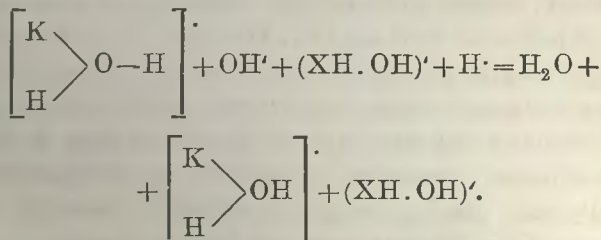
Kwasy tlenowe pojmuje jako połączenia drugiego stopnia, wskutek czego otrzymują one inną budowę, aniżeli ogólnie przyjęta. Jednak równocześnie nie wyklucza, że w nich może wodór ulegć przesunięciu tak, że ze związku drugiego stopnia powstaje związek pierwszego stopnia, zbudowany według ogólnie przyjętego wzoru:



W roztoczynach wodnych kwasy, zasady i sole łączą się z wodą, wskutek czego wytwarza się (między jonami) wiązanie pośrednie. Te połączenia ich z wodą nazywają się akwoksasami, akwozasadami i akwosolami. One są właściwymi elektrolitami.



Tworzenie się więc soli (akwosoli) oddaje równanie:



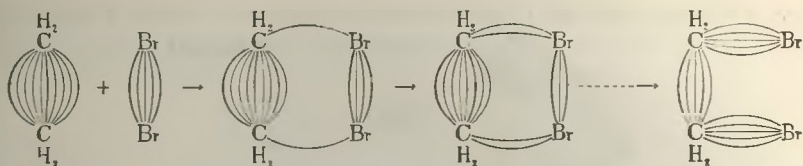
Stąd wynikają definicje jak np.: zasadami są wytwory przyłączenia się wody, odznaczające się zdolnością odczepiania jonów OH'.

Teorya Kauffmanna wynika w przeciwieństwie do koordynacyjnej z badań związków organicznych. Główną wadę dotychczasowych zapatrywań na sposób wiązania się atomów, uzmysłowionych we wzorach, jakie przypisujemy związkom chemicznym, widzi Kauffmann w sztywności tych wzorów, nie nadających się do oddania mniej wybitnych różnic zachowania się różnych ciał. Stara się więc pojęcie wartościowości uzupełnić, aby na tej podstawie zyskać większą różnorodność wzorów, a zatem i większą ich zgodność z zachowaniem się chemicznem ciał.

Dochodzi on do tego przez rozdzielenie siły powinowactwa nie tylko na poszczególne wartościowości, ale dalej na jeszcze mniejsze części składowe.

Według niego między dwoma wiążącymi się atomami istnieje pole działania sił, przez które przebiegają linie sił utworzone przez podział wartościowości. Wartościowości nie są jednostkowymi siłami powinowactwa, gdyż dają się dalej podzielić na linie sił, których ilość jest stała dla każdej wartościowości jakiegokolwiek pierwiastka. Kauffmann nazywa ją liczbą normalną. Każda wartościowość składa się z tej samej ilości linii sił. Poszczególne linie sił nie może być wolna, niewysycona, lecz zawsze jest połączona z inną, nie należącą do tej samej wartościowości. Zatem łączą się ze sobą linie sił wychodzące z różnych atomów, lub należące do różnych wartościowości tego samego atomu.

Jeżeli przyjmujemy, że jedna wartościowość składa się np. z pięciu linii sił, to dwa atomy podwójnie związane będą połączone zapomocą dziesięciu takich linii, które obejmą większą przestrzeń, aniżeli pięć linii sił, działających między dwoma atomami pojedynczo związanymi. One będą w przestrzeni bardziej rozproszone i dzięki temu w tem miejscu drobiny mogą się przyłączać różne ciała. Przy zbliżaniu się drobiny bromu do drobin etylenu linie sił bromu wejdą w działanie już ze stosunkowo znacznej odległości ze skrajnymi liniami sił, istniejącymi między węglami etylenu. Nastąpi stopniowa wymiana linii między atomami bromu i węgla; najpierw połączą się skrajne, potem dalsze aż do wytworzenia się pojedynczych wiązań:

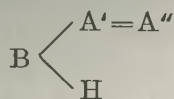


W ten sposób przedstawia sobie Kauffmann przebieg tej przemiany, dla której wytłumaczenia Thiele przyjął wiązania częściowe. Według Thielego bromy miałyby się przyłączać najpierw do wiązań częściowych, a potem dopiero następowaloby rozerwanie się wiązania podwójnego i przyłączenie bromów do normalnych wartościowości. Taki przebieg byłby więc skokowy, przeciw czemu występuje Kauffmann.

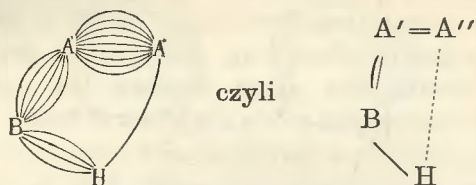
Rozproszenie linii sił jest rozmaite u związków nienasyconych i zależnie od tego jedne z nich łatwiej, drugie trudniej łączą się z różnemi ciałami.

Każda linia siły przedstawia pewien ściśle określony zasób siły powinowactwa, stąd łatwo zrozumieć, że przy tej samej ich ilości pole gęstsze przedstawia silniejsze wiązanie. Im bardziej pole linii sił jest rozprószone, tem słabsze jest wiązanie.

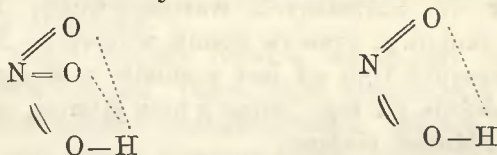
Do najslabszych wiązań zalicza Kauffmann jonowe, t. j. te, które pękają przy elektrolitycznej dysocjacji. W nich pole musi być najsilniej rozproszone. Weźmy pod uwagę kwasy. Możemy je przedstawić wzorem ogólnym :



Wiązanie jonowe B—H jest bardzo słabe. Przyjąwszy znowu pięć jako liczbę normalną, musimy zgodzić się na to, że między B a H nie przebiega pięć linii sił, lecz mniej np. cztery. Wskutek tego na dwuwartościowym atomie B pozostaje nie pięć lecz sześć linii do wysycenia. One muszą się połączyć z sześcioma liniami atomu A'. W następstwie tego na A'' pozostanie jedna wolna linia, która się połączy z piątą linią wodoru. Otrzymamy więc wzór:



Pole działania linii sił wodoru jest tu rozbite na dwa pola i z tego powodu wodór ten jest słabiej związany. Im większe jest takie rozbitcie pola, tem łatwiej wodór będzie się elektrolitycznie odczepiał. W kwasie azotowym będzie ono większe aniżeli w azotawym:



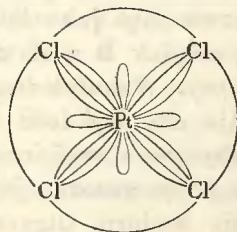
W kwasie siarkowym większe, aniżeli w siarkawym:



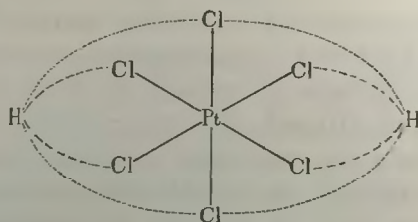
Podzielenie wartościowości na linie sił jest pomocne Kauffmannowi przy tłumaczeniu budowy związków drobinowych. Linie sił atomu wielowartościowego mogą się wzajemnie wysycać tak, że tylko część ich służy do związania go z innymi atomami. Zapomocą tych wzajemnie wysycających się linii sił może taka drobina łączyć się z innymi.

Przyjąwszy sześć jako linię normalną, możemy chlorek platynowy przedstawić np. wzorem obok podanym:

Chlory z platyną są połączone zapomocą niecałych wartościowości. Na platynie istnieje ośm linii sił wysycających się między sobą; one to mogą połączyć drobinę chlorku platynowego z drobinami innych ciał. Przez dołączenie się dwu drobin chlorowodoru



powstanie kwas chloroplatynowodorowy. którego budowę możemy sobie uzmysłwić wzorem\*):



Oba wodory mają pola silnie rozbite, co jest zgodne z naturą kwasową tego związku. Wszystkie chlory są w jednaki sposób z platyną związane. Mogłyby się więc wydawać, że platyna jest tu sześciowartościowa. Jednak tak nie jest; każdy z chlorów łączy się z platyną zapomocą czterech linii sił; razem zużywają one ich dwadzieścia cztery. Cyfra ta podzielona przez liczbę normalną (sześć) daje cztery jako ilość wartościowości platyny. Wartościowość platyny w tym wzorze oblicza *Kauffmann* w ten sposób:

Oznaczamy liczbę normalną przez  $N$ , wartościowość platyny przez  $w$ . Zatem platyna rozporządza  $Nw$  liniami sił. Z nich niech  $n_1$  zdąża do pierwszego atomu chloru,  $n_2$  do drugiego i t. d. W takim razie mamy:

$$(I) \quad Nw = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6$$

Całkowita ilość linii chloru, jako pierwiastka jednowartościowego, wynosi  $N$ . Pierwszy z nich wysyła ku platynie  $n_1$  linii, na połączenie jego z wodorem pozostaje ich  $N - n_1$ . Drugi chlor będzie z wodorami połączony zapomocą  $N - n_2$  linii i t. d. Dwa wodory rozporządzają  $2N$  liniami skierowanymi do chlorów.

Zatem :

$$2N = (N - n_1) + (N - n_2) + (N - n_3) + (N - n_4) + (N - n_5) + (N - n_6).$$

Z tego równania i z równania I. wynika, że:

$$n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 = 4N = Nw$$

stąd

$$w = 4$$

\*) Jest to jeden z możliwych tu wzorów. *Kauffmann* uważa sam, że lepiej tu zastosować wzór przestrzenny.

Platyna jest więc w kwasie chloroplatynowodorowym czterowartościowa.

Tak się przedstawiają ważniejsze momenty\*) teorii Wernera i Kauffmanna obejmujących całokształt zagadnień wartościowości. Badacze ci zdążają do tego samego celu na wręcz odmiennych drogach. Werner odrzuca wszelki podział siły powinowactwa na mniejsze, odrębnie działające części; Kauffmann rozkłada ją nietylko na poszczególne wartościowości, ale jeszcze dalej na linie sił. W ten tak odmienny sposób dochodzą obaj do uzupełnień teorii wartościowości, pozwalających im tłumaczyć lepiej, aniżeli dotychczas, budowę i zachowanie się ciał. Ocenic to można ze sposobów, w jaki oni tłumaczą budowę związków drobinowych, połączeń nienasyconych i właściwości wiązań jonowych.

Sprawę tworzenia się połączeń drobinowych rozwiązują obaj w gruncie rzeczy jednakowo, przyjmując, że atomy łączące się nie zużywają całej siły powinowactwa danych wartościowości; część jej pozostaje wolna czy niewyasycona i umożliwia wiązanie się drobin. Tę wolną część siły powinowactwa przedstawiają u Wernera wartościowości uboczne, u Kauffmanna wysycające się wzajemnie linie sił różnych wartościowości tego samego atomu. W teorii Wernera połączenia drobinowe tworzyły punkt wyjścia i dlatego są o wiele silniej uwzględnione i dokładniej opracowane, aniżeli u Kauffmanna.

Przeciwnie ma się rzecz ze związkami nienasyconymi, które były głównym przedmiotem troski Kauffmanna. Werner przyjmuje w nich podwójne wiązanie z wielkim zasobem wolnej energii powinowactwa, podobnie jak Thiele. Kauffmann tłumaczy własności związków nienasyconych mniejszem lub większem rozproszeniem podwójnej (wzgl. potrójnej) ilości linii sił i przez to zyskuje możliwość wytłumaczenia różnych stopni nienasyconienia. Oba te sposoby pojmowania

---

\*) Dokładniej zapoznać się z temi teoryjami można z dzieł, na których głównie opiera się ten artykuł a mianowicie: A. Werner: *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie* (1909), — H. Kauffmann: *Die Valenzlehre* (1911), — F. Henrich: *Theorien der organischen Chemie* (1912).

związków nienasyconych możnaby uważać także za bardzo zbliżone; wszak przez wielkie rozpróśnienie linii sił musi się rozumieć rozszerzenie pola działalności siły powinowactwa czynnej między dwoma atomami, nie zużywającej się na ich złączenie, lecz mogącej nawet z pewnej odległości oddziaływać na inne atomy. Rozpróśnienie linii sił, a wolna reszta powinowactwa to różny sposób uzmysłowienia tej samej idei.

Wiązania jonowe są w myśl obu teorii znacznie słabsze od innych i zostały w nich w sposób pozornie różny przedstawione i wytłumaczone. Werner przyjmuje, że atomy, między którymi pęka wiązanie przy elektrolitycznej dysocjacji, są od siebie oddalone, są ze sobą pośrednio związane. Jeden z nich znajduje się poza pierwszą sferą drugiego, wskutek czego, chociaż one dalej przyciągają się wzajemnie (są związane głównymi wartościami), jednak, ulegając oddziaływaniu atomów wypełniających (zupełnie lub niezupełnie) pierwszą sferę, nie należą już właściwie do siebie. Oddzielający się od złożonego rodnika jon należy do całego rodnika, a nie do jednego z jego atomów.

Według Kauffmanna linie sił wiązania jonowego są rozbite i łączą odczepiający się jako jon atom z kilkoma atomami drugiego jonu. Dwa jednowartościowe jony nie są związane ze sobą zapomocą pełnej (normalnej) liczby linii sił przebiegających między dwoma ich atomami, — jak np. między dwoma atomami bromu w jego drobinie — lecz pole działania sił istniejące między nimi rozbija się na kilka pól oczywiście słabszych od normalnego.

Obraz ten rozwinięty przez Kauffmanna i pozornie nie wspólnego nie mający z zapatrywaniami Wernera, w rzeczywistości kryje w sobie tę samą myśl.

Jon oddzielający się od złożonego rodnika, a nie należący do żadnego z jego atomów, musi być związany, choć tego Werner wyraźnie nie powiada, z wszystkimi atomami tego rodnika lub z kilkoma z nich — jak przyjmuje Kauffmann.

Jak więc widzimy, mimo zupełnie odmiennego toku myśli, mimo zupełnie różnych założeń i mimo zupełnie niepodobnej szaty zewnętrznej (wzory i słownictwo) teoria Wernera i Kauffmanna w wynikach swych nie wiele się różnią, w zasadniczych myślach zbliżają się, dochodzą w poszczególnych kwestiach do podobnych rozwiązań.

Zgodnie przyjmują one wolne reszty powinowactwa na atomach pojedynczo z innymi związanymi, co zresztą było postulatem wypowiedzianym dawniej przez wielu badaczy. Zgodnie tłumaczą wiązania jonowe przynależnością jednego jonu do kilku atomów jonu drugiego, co należy uważać na nowy pomysł podany najpierw przez Wernera, ale ściślej i śmielej zdefiniowany przez Kauffmanna. Największe różnice występują w pojmowaniu wiązań wielokrotnych, chociaż i tu można mimo zupełnie różnej formy uchwycić wspólną myśl, jak to powyżej zaznaczyłem.

U Wernera pociąga prostota założeń. Jeśli atomom musimy przyznać siłę przyciągania, to najnaturalniejsze będzie przyjęcie, że siła ta oddziaływa jednorodnie ze środka atomu na wszystkie strony i że nie można jej podzielić na jakies mniejsze siły o ustalonych kierunkach. Z tego względu teoria ta ma znaczną wyższość nad teorią Kauffmanna. Nadto jest ona użyteczniejsza, jakto wykazują wspaniałe wyniki, do jakich Werner dochodzi w swych pracach i liczne jej zastosowania do zagadnień z chemii organicznej. Nie można jednak przytem zapominać, że Kauffmann zdefiniował swoją teorię dopiero przed kilku laty (1911), podczas gdy Werner opracowuje teorię koordynacyjną już od r. 1890.

Kauffmann zastosowuje swoje pomysły głównie do problemów chemii organicznej, a wynikiem, jakie tam osiąga, nie można odmówić znaczenia. W teorii jego podkreślić należy elastyczność, jaką zawiera w sobie pojęcie rozpraszania się linii sił, pozwalające zrozumieć liczne odcienie własności ciał, nie dające się oddać przez dotychczasowe wzory.

W obu tych teoriach znajdujemy wiele płodnych myśli, wiele pojęć nowych, użytecznych. Czynią one liczne dodatkowe hipotezy (Baeyera, Thielego i t. p.) zbytecznymi. Obie są jednak zamało proste, aby mogły przesiąknąć całokształt chemii i stać się podstawą jej nauczania, do czego teoria Wernera mogłaby słusznie rościć sobie większe prawa. Nie mniej jednak przyczyniają się one w wysokim stopniu do przekształcenia i udoskonalenia dotychczasowych zapatrywań na prawa łączenia się atomów, wykazując ich braki i podając sposoby ich usunięcia.

---

ZUSAMMENFASSUNG.

Nach dem geschichtlichen Überblick der wichtigsten Umwandlungen chemischer Vorstellungen, die zur Schaffung des Valenzbegriffes geführt haben, wird die Bedeutung dieses Begriffes für die Entwicklung der chemischen Forschung dargestellt. Die Unzulänglichkeit der auf dem Kekulé'schen Wertigkeitsbegriffe fassenden Valenzlehre wird auseinandergesetzt und die Versuche verschiedener Forscher (Thiele, Werner, Kauffmann), unsere diesbezügliche Anschauungen zu vertiefen und vervollkommen, besprochen. Insbesondere geht der Verfasser in Einzelheiten der Koordinationstheorie von Werner und der Valenzlinientheorie von Kauffmann ein, indem er ihre Grundgedanken ausführt, sie an zahlreichen Beispielen erklärt und miteinander in Vergleichung bringt.

---

## Pierwiastki promieniotwórcze a system peryodyczny

[Die Radioelemente und das periodische System],

napisał

Dr. J. FISCHLER.

---

System peryodyczny pierwiastków jest to bez wątpienia jedno z najgłębszych a zarazem jedno z najciekawszych zagadnień chemii teoretycznej. Podstawą swoją oparty o hipotezę pramateryi czy prapierwiastka, jest on pewnego rodzaju światopoglądem każdego chemika, a przy tem probierzem wszystkich ważniejszych odkryć. Każdy nowo wykryty pierwiastek, nawet połączenie chemiczne musiało się legitymować zgodnością z systemem peryodycznym; wszelkie własności niezgodne z nim tłómaczono zazwyczaj niedokładnością eksperymentu, co się też nieraz sprawdzało. Ten system w najdoskonalszej — zdaniem wielu chemików — formie, t. j. tablicy Mendelejewa-Lothara Meyera posiada jednak wiele luk: brak miejsca dla wodoru, niezgodność empirycznych ciężarów atomowych argonu i potasu, jodu i telluru. I podczas gdy optymiści, przymknąwszy na nie oczy, wskazywali na mnóstwo znakomitych rezultatów, jakie osiągnięto przy pomocy systemu, to sceptycy wszelkiego kalibru, a szczególnie zasadniczy przeciwnicy wszelkiej śmielszej spekulacji naukowej, wszelkiej — jak się wyrażali — metafizyki w naukach przyrodniczych, stawiając kwestyę na ostrzu miecza, przyznawali systemowi peryodycznemu raczej tylko wartość pedagogiczną, przypisując uderzające zgodności systemu raczej przypadkowi łudzającemu i mamiącemu, niż jakiemuś głębokiemu prawu, zdolnemu rozwiązać ludzkości tajemniczy problem materyi.

Olbrzymia ilość prac, dotyczących systemu peryodycznego, jaka pojawiła się w ostatnich dziesiątkach lat XIX w. nie posunęła o wiele rozwiązania tego problemu. Dziwić się temu nie można, jeżeli się zważy, że jego teoretyczna podstawa, to znaczy hipoteza pramateryi, stała dotąd w jaskrawem przeciwieństwie do zasadniczego prawa chemii, mianowicie prawa nieprzemienności pierwiastków. Dopóki nie udało się zrealizować bodaj w myśli przemiany jednego pierwiastka w drugi, ani też w żaden sposób wytworzyć sobie pojęcia o tych siłach, jakie w ciągu epok kosmogonicznych miały wytworzyć dzisiejsze indywidua chemiczne, dopóty wszelkie wysiłki zdolne były jedynie wykrywać coraz to inne analogie między pierwiastkami, albo je zestawiać, ale nigdy wytłómaczyć. To też wszystkie te prace były najczęściej poszukiwaniem jakiejś funkcji o jednej lub więcej zmiennych, którąby można ująć ciężary atomowe wszystkich dzisiaj nam znanych pierwiastków; wszystkie te funkcje lub krzywe je wyobrażające, uwydatniają właśnie bądź to ciągłość pewnych własności atomów, bądź to peryodyczną ich zmienność, ale w żaden sposób nie zbliżają nas do zasadniczego rozwiązania problemu, albowiem nie pozwalają nam wyciągnąć dostatecznie dokładnych wniosków ani o naturze sił twórczych, ani o prawie, wedle którego owe siły wytworzyły dzisiejsze pierwiastki chemiczne. Dopiero odkrycie pierwiastków promieniotwórczych dodało nowego bodźca badaczom systemu peryodycznego. Wrzenie rewolucyjne, jakie ogarnęło główne podwaliny chemii teoretycznej, przede wszystkim empiryczne stwierdzenie samorzutnej przemiany pierwiastków, pozatem cały szereg nieznanych dotychczas zjawisk, odkrywających przed oczyma badaczy nowe niespodziewane dziedziny zjawisk, pozatem coraz to większe sukcesy teorii elektronów i w związku z tem teorii elektro-nowej budowy materii napełniły nadzieją umysły uczonych, że może uda się na drodze doświadczalnej — jeśli nie wytworzenie wszystkich dzisiejszych pierwiastków z jednego, to przynajmniej poznanie warunków, w jakich przemiana owa odbywać się mogła, ewentualnie poznanie charakteru owych przemian. I podczas gdy jedni z badaczy, trzymając się nadal tablicy Mendelejewa zadawali sobie pytanie, jak i gdzie umieścić należy trzydzieści przeszło częścią znanych, częścią prawdo-

podobnych pierwiastków promieniotwórczych — to inni porzucający tablicę Mendelejewa, usiłowali na drodze zasadniczo odmiennej wytworzyć sobie pogląd na stosunek tychże pierwiastków do systemu peryodycznego i na system peryodyczny wogóle. Celem niniejszego artykułu będzie rozpatrzenie ważniejszych — zdaniem mojem — prac w tym przedmiocie napisanych i wskazanie nowych punktów widzenia, jakie uzyskać można przez badanie pierwiastków promieniotwórczych. Wcześniej jednak należy koniecznie zapoznać czytelników z własnościami tych nowych indywiduów chemicznych, co uczynię na podstawie najnowszej źródłowej pracy F. Soddy'ego: „Die Chemie der Radioelemente“ (Leipzig, 1912).

Wszystkie znane nam dzisiaj pierwiastki promieniotwórcze uważać można — wedle dotychczasowych danych — jako pochodne jednego z dwu macierzystych pierwiastków: uranu ( $U=238,5$ ) położonego w 6-tej grupie i toru ( $Th=232,4$ ) położonego w 4-tej grupie tablicy Mendelejewa. Uran wysyła promienie  $\alpha$  i to dwie cząstki na każdy atom uranu. Ta okoliczność każe przypuszczać, że uran jest mieszaniną dwu chemicznie dotąd nie dających się rozdzielić pierwiastków, o ciężarach atomowych różnych o jeden atom helu czyli o 4. Przez rozpad uranu wytwarza się uran X, wysyłający promienie  $\beta$ . Pomimo olbrzymich stosunkowo ilości, jakie brano do badań, nie udało się stwierdzić, jaki jest bezpośredni produkt jego rozpadu; teoretycznie powinien nim być jonium. Własności chemiczne jonium dają się krótko wypowiedzieć w jednym zdaniu: „posiada on bezwarunkowo doskonale identyczne własności co i tor, tak, że nie tylko nie udało się tych pierwiastków rozdzielić, ale nadto nie udało się wytworzyć żadnej koncentracji jednego względem drugiego“. (Soddy, str. 82). Ta doskonała identyczność dwóch pierwiastków o różnych ciężarach jest jednym z najważniejszych rezultatów badań promieniotwórczych i spotkamy się z nią jeszcze mnóstwo razy. Jonium wydzielając promienie  $\alpha$ , wytwarza radium, którego ciężar atomowy empirycznie stwierdzony jest o 4 mniejszy niż jonium i wynosi 226,5. Radium posiada swoje miejsce w tablicy Mendelejewa. Jego chemiczne i fizyczne własności przeznaczają mu miejsce w grupie ziem alkalicznych (wapniowców).

Radium, wysyłając promienie  $\alpha$  (i nieco  $\beta$ ), wytwarza emanację, gaz o ciężarze atomowym 222,5, chemicznie zupełnie nieczynny, zatem posiadający własności grupy zerowej tablicy Mendelejewa (helu, neonu i t. d.). Emanacja radowa wysyła promienie  $\alpha$  i wytwarza tak zwany „czynny osad“, szybko się rozpadający, który obejmuje grupę czterech następujących po sobie szybko produktów: radu A, B, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, które zdołano od siebie oddzielić, dzięki ich rozmaitym temperaturom ulatniania. Rad A wysyła promienie  $\alpha$ , dając prawie zupełnie nieczynny rad B; ten zamienia się w rad C<sub>1</sub>, którego dalszy rozpad przedstawia się bardzo interesująco: mianowicie znikomo mała jego część, wysyłając promienie  $\beta$  wytwarza rad C<sub>2</sub>, przeważająca zaś ilość jego wysyła promienie  $\alpha$  i wytwarza rad D. Rad D posiada identyczne własności z ołowiem i jest prawie zupełnie nieczynny. Produktem jego rozpadu jest rad E, którego chemiczna natura mało jest zbadana; ten wysyłając promienie  $\beta$ , wytwarza rad F czyli polon, któremu przypisują ciężar atomowy 210,5. Polon posiada własności chemiczne, zbliżone do telluru, należy zatem do VI-tej grupy tablicy Mendelejewa. Jego widmo posiada wiele nowych linii, które z jego rozpadem znikają, ustępując miejsca nowym liniom, prawdopodobnie liniom ołowiu (Soddy str. 124). Tak więc ołów zdaje się być identycznym z radem G, stanowi zatem ostatnie ogniwo w szeregu pochodnych uranu.

Podobnie na ogół przedstawia się szereg pochodnych toru. Tor, wydzielając promienie  $\alpha$  wytwarza mesotor I; jestto pierwiastek o identycznych własnościach z radem i nie można go od niego oddzielić. A ponieważ okres jego życia jest kilkadziesiąt razy krótszy niż okres radu, więc ilość tego ostatniego jest tak przeważająca, że na razie nie udało się stwierdzić ani jego widma, ani ciężaru atomowego. Mesotor I jest zupełnie nieczynny i przetwarza się w mesotor II, którego chemiczne własności zdają się przypominać ziemie rzadkie. Wysyła on promienie  $\beta$  i wytwarza prawdopodobnie radiotor. Ten pierwiastek posiada identyczne własności z torem i wydzielając promienie  $\alpha$ , wytwarza tor X, identyczny z radem i mesotorem I. Tor X wydaje promienie  $\alpha$  i wytwarza emanację różniącą się od radowej jedynie krótszym okresem. Jej ciężaru atomowego nie zdołano dotychczas dokładnie oznaczyć; po-

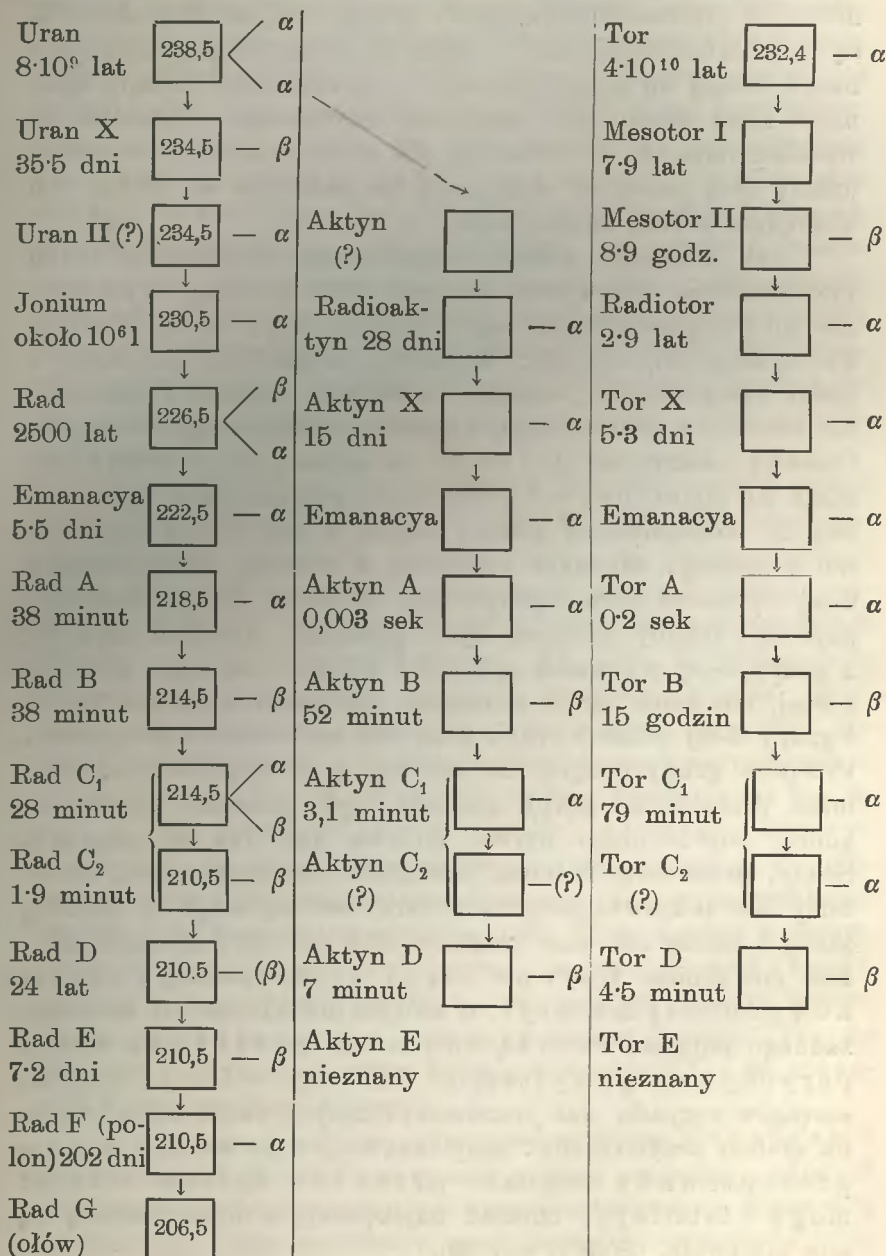
miary dały liczbę 200—210, teoretyczny zaś ciężar atomowy wynosi 220,4. Emanacja toru wysyła promienie  $\alpha$  i wytwarza podobnie jak radowa czynny osad, złożony z toru A, B, C<sub>1</sub> C<sub>2</sub>, na ogół podobnych do odpowiednich produktów radowych. Przez rozpad toru C<sub>1</sub> powstaje tor D, który wysyła promienie  $\beta$  i jest ostatnim znanym członem szeregu rozpadowego toru; o torze E nie mamy dotychczas żadnych danych.

Oprócz tych dwu rodzin pierwiastków promieniotwórczych istnieje jeszcze jedna mało znana i zbadana: rodzina aktynu. Aktyn jest stałym składnikiem minerałów uranowych; ta okoliczność zdaje się wskazywać, że uran jest jego ostatnim przodkiem. „Jest rzeczą nadzwyczaj prawdopodobną, że jeden z członków szeregu uranowego posiada dwie możliwości rozpadu, z których jedna wytwarza ostatecznie polon, druga zaś aktyn. Stąd wynikałaby rzadkość produktów aktynowych“ (Soddy str. 158). Aktyn jest nieczynny i własnościami zbliżony jest do lantanu. (Auer v. Welsbach <sup>1)</sup>) stawia aktyn między wapniem a lantanem). Aktyn wytwarza radioaktyn, jednak jest rzeczą prawdopodobną, że między nimi istnieje niewykryty dotąd produkt. Radioaktyn wydzielając promienie  $\alpha$  przetwarza się w aktyn X, identyczny w swych własnościach z torem X i radem. Aktyn X wysyła promienie  $\alpha$  i wytwarza emanację żyjącą bardzo krótko. Jak wskazują pomiary dyfuzji, posiada ona ciężar atomowy mniejszy od obu poprzednich emanacji. Emanacja aktynowa wysyła promienie  $\alpha$  i wytwarza czynny osad złożony z produktów A, B, C<sub>1</sub>, analogiczny z czynnymi osadami toru i radu z tym wyjątkiem, że istnienia aktynu C<sub>2</sub> dotychczas stwierdzić nie zdołano. Aktyn C<sub>1</sub> wysyła promienie  $\alpha$  i wytwarza aktyn D; ten wydzielając promienie  $\beta$  i wytwarza produkt zupełnie nam nieznany.

Jak widać z niniejszego krótkiego szkicu, istnieją analogie między trzema szeregami ciał promieniotwórczych; pomiędzy szeregiem toru i aktynu jest ona prawie doskonała, brak bowiem tylko wśród pochodnych aktynu dwu produktów analogicznych do mesotoru I i II. Szereg uranu różni się od pozostałych tem, że posiada na końcu 3 produkty nie reprezentowane w tamtych szeregach. Oto dla orientacji tabela przed-

<sup>1)</sup> Stzber. d. k. Wis. Akad. Wien (1908), 117, 619.

stawiająca wszystkie 3 szeregi z średnim okresem ich życia, rodzajem promieniowania i ciężarem atomowym:



Pierwiastki położone w jednym poziomie na owej tabeli są z małymi wyjątkami analogiczne: jonium, radioaktyn i radior są pokrewne torowi z IV grupy, rad, tor X i aktyn X są chemicznie identyczne i należą do grupy II-giej, trzy emanacje należą do grupy zerowej; o produktach rozpadu emanacji mało wiemy pod względem chemicznym, jednakże są wszelkie dane, że odpowiadają one sobie doskonale. Ostatnie człony tych szeregów wkraczają bezsprzecznie w trwałą lub względnie trwałą okolicę ołowiu i bizmutu.

Jak widzimy, szeregi rozpadu ciał promieniotwórczych przedstawiają nadzwyczaj ciekawy obraz istotnego wytwarzania się pierwiastków, którego wyrazem jest, a raczej powinien być system peryodyczny. W trzech przypadkach (na razie od siebie niezależnych) jesteśmy świadkami ciągłego przechodzenia materii z jednej grupy systemu peryodycznego do drugiej. Ciekawą nadzwyczaj jest rzeczą, że utrata jednego atomu helu zdaje się spowodowywać przejście pierwiastka nie do sąsiedniej, lecz do pozasąsiedniej grupy: jonium z 4-tej grupy wytwarza rad z drugiej, ten znów emanację z zerowej; polon z grupy 6-tej wytwarza ołów z grupy 4tej. W wielu przypadkach wydaje się, jakoby kierunek tych przemian odwracał się; tor z grupy 4-tej wytwarza mesotor I z 2-giej, ten znów radior z 4-tej, ten znów tor X z drugiej; tak samo wytwarza rad D z grupy 4-tej polon z grupy 6-tej, ten znów ołów z grupy 4-tej. Przejście grupy drugiej do zerowej jest bezpośrednie, natomiast przejście od grupy zerowej czyli początku okresu na koniec poprzedniego okresu odbywa się, jak to zauważył Soddy, przez długi łańcuch produktów czynnego osadu. W tablicy Mendelejewa przejście to odbywać się zdaje za pomocą skoku i niema na razie bezpośrednich dowodów istnienia członów pośrednich. Czynne osady reprezentują zatem nowy rodzaj materii, o którym dotychczas nie mieliśmy żadnego pojęcia; tworzą one most łączący oba końce peryodycznego systemu. Jak tedy widzimy, studium szeregów rozpadu ciał promieniotwórczych rzuca nowe światło na system peryodyczny: uczy ono, że „nowe atomy nie reprezentowane nigdzie przez ten system istnieć mogą i istnieją, chociaż najczęściej, a może zawsze, są one nietrwałe. (Soddy, str. 63).

Było rzeczą ogromnie interesującą, a zarazem dla omawianego tutaj zagadnienia rzeczą niezmierniej wagi stwierdzić, czy nie udałoby się wynaleźć reguł, któreby pozwoliły przewidzieć, do jakiej grupy systemu peryodycznego należy pierwiastek promieniotwórczy, jeżeli znaną nam jest grupa, do której należy jego pierwiastek macierzysty. Lerch wypowiedział ogólnikowo regułę, że procesowi rozpadowemu towarzyszy ciągły i regularny wzrost elektroujemnego charakteru, to znaczy, że każdy produkt następny jest elektrochemicznie „szlachetniejszy“, niż produkt macierzysty. By módz stwierdzić prawdziwość tej reguły, trzeba było poznać niektóre przynajmniej własności chemiczne krótko żyjących pierwiastków promieniotwórczych; z nich najważniejszą i stanowiącą do pewnego stopnia kryterium należenia do tej, a nie innej grupy systemu peryodycznego, jest wartościowość.

Wspomnieć warto, że już przed 4 laty spróbowali Ströholm i Svedberg (Ztf. f. Anorg. Ch. 61, 338) oznaczyć wartościowość produktów rozpadu toru przy pomocy izomorfizmu. Zadawali oni mianowicie roztwór promieniotwórczy rozmaitemi solami i badali, do których soli wykrystalizowanych dołącza się ciało promieniotwórcze. Np. Tor X zadany solą barową i ołowiową dawał kryształy promieniotwórcze; natomiast sole: potasowa, bizmutowa i lantanowa okazywały zupełny brak własności promieniotwórczych, po wykrystalizowaniu z roztworu toru X. Wskazuje to bez wątpienia na to, że tor X jest izomorfijny z barem i ołowiem; zważywszy jednak, że promieniotwórczość wykrystalizowanej soli ołowiowej była tylko małym ułamkiem tej, jaką wykazywała sól barowa i że reakcyje analityczne toru X są zgodne z barem, a nie ołowiem, należy wnioskować, że tor X należy do grupy ziem alkalicznych. W podobny sposób stwierdzono, że radiotor jest pokrewny torowi (grupa IV), że mesotor II jest pokrewny lantanowi (grupa III) i że mesotor I jest dwuwartościowy.

Na drodze zasadniczo odmiennej udało się Hevesy'emu [Phys. Ztf. 14, 2 (1913)] w sposób poniżej omówiony obliczyć wartościowość bardzo wielu ciał promieniotwórczych. Niezwykle małe ilości, jakie posiadamy przy badaniu, wyłączały obli-

czenie wartościowości na drodze analizy chemicznej; pozostała droga eksperymentalnie prostsza, a zarazem teoretycznie ciekawa: obliczyć wartościowość tych produktów, gdy znajdują się one pod postacią jonów w roztworze wodnym. Zazwyczaj stosowana do tego celu metoda, polegająca na obliczeniu stosunku liczby koulombów elektryczności do ciężaru osadów wyelektrolizowanych, rozbiła się znowu o znikomo małe ilości tych jonów; udało się jednak Hevešy'emu wykazać, że można z prędkości, z jaką kation dyfunduje w roztworze w obecności ogromnego nadmiaru anionu (w tym przypadku chloru) wnioskować o liczbie ładunków tego kationu, a więc o wartościowości.

Jak wiadomo, Nernst wyprowadził wzór, pozwalający obliczyć współczynnik dyfuzji elektrolitów z prędkości obu jonów. Wzór ten posiada formę następującą:

$$D_{18^{\circ}} = \frac{0,04485}{n} \cdot \frac{u \ v}{u+v} \text{ cm}^2 \cdot \text{dzień}^{-1} \dots \dots \dots (1)$$

( $D_{18^{\circ}}$  oznacza współczynnik dyfuzji w  $18^{\circ} \text{ C}$ ,  $n$  oznacza wartościowość kationu,  $u$  i  $v$  oznaczają prędkości bezwzględne obu jonów w  $\text{cm sek}^{-1}$ ). Formuła ta była wszechstronnie sprawdzana dla jednowartościowych kationów ( $n=1$ ), mniej natomiast badana dla wielowartościowych; w ostatnim bowiem przypadku dysocjacja wytwarza zarówno jony jednowartościowe, jak i wielowartościowe. (Tak np.  $\text{BaCl}_2$  daje nie tylko jony  $\text{Ba}^{++}$  i  $\text{Cl}^{-}$ , lecz także jony  $\text{BaCl}^{+}$ ). Jednakże, jak wskazuje poniższa tabela, formuła ta zdaje się stosować także dla dwuwartościowych kationów. Liczby tej tabeli oznaczają względne ilości drobin dyfundujących w tychsamych czasach.

KCl . . . .	803	} jednowartościowe
$\text{NH}_4\text{Cl}$ . . . .	689	
$\text{NaCl}$ . . . .	600	
$\text{BaCl}_2$ . . . .	450	} dwuwartościowe
$\text{CaCl}_2$ . . . .	429	
$\text{SrCl}_2$ . . . .	432	
$\text{MgCl}_2$ . . . .	392	

Jeżeli elektrolit dyfunduje w obecności dużego nadmiaru anionu, np.  $\text{BaCl}_2$  w obecności nadmiaru  $\text{HCl}$ , natenczas, jak to wykazuje prosty rachunek, przeprowadzony przez He-

vesy'ego — zmienia się jego szybkość dyfuzji. Jeżeli koncentracja chlorku radu wynosi  $c$ , koncentracja kwasu solnego  $\gamma$ , ruchliwość jonu wodorowego jest proporcjonalna do  $U'$ , radowego do  $U$ , a chlorowego do  $V'$ , natenczas dla stosunku współczynnika dyfuzji w obecności nadmiaru anionu ( $D'$ ) do zwycajnego współczynnika ( $D$ ) otrzymujemy następującą wartość:

$$\frac{D'}{D} = \frac{\frac{c}{\gamma} + \frac{U'+V}{2V}}{\frac{c}{\gamma} + \frac{U+V}{2V}}, \text{ czyli gdy } \gamma = \infty:$$

$$\frac{D'}{D} = \frac{U+V}{2V} \dots \dots \dots (2)$$

Z uwzględnieniem wzoru (I) otrzymujemy formułę:

$$D' = 0,02242 \frac{u}{n} \dots \dots \dots (3)$$

która przedstawia liniową zależność współczynnika dyfuzji chlorku radu od ruchliwości jonu radowego i od wartościowości i jest wolną od wszelkich hypotetycznych założeń. Ze względu zaś na to, że średnia wartość ruchliwości kationów wynosi 55,7, wypada ze wzoru (3) na współczynnik dyfuzji wartość:  $\frac{1,25}{n} \text{ cm}^2 \text{ dzień}^{-1}$  czyli dla  $n=1$  wartość najprawdopodobniejsza 1,25, dla  $n=2$  : 0,63 i t. d. Pomiaru Hervesy'ego dały wartość na  $D$ :

Dla radu :	$D=0,667$	a zatem	$n=2$
"  toru X	} $D=0,659$ $D=0,664$	"	$n=2$
i aktywnu			
Dla toru B :	$D=1,21$	"	$n=1$
"  toru C :	$D=0,625$	"	$n=2$
"  radu D :	$D=0,651$	"	$n=2$
"  radiotoru	$D=0,333$	"	$n=4$
"  jonium	$D=0,327$	"	$n=4$
"  uranu X	$D=0,400$	"	$n=4$ i t. d.

Pozatem udało mu się z pomiarów ruchliwości owych jonów obliczyć według wzoru Nernsta współczynnik dyfuzji i w ten sposób skontrolować ową metodę. Obie drogi prowadziły bez wyjątku do identycznych rezultatów, zamieszczonych w niżej podanej tabeli; z nich spróbował Hervesy odpowiedzieć

Nazwa pierwiastka	Wartościowość	Rodzaj promieni i zmiana wartościowości	
Uran I . . . . .	6	$\alpha$	— 2
Uran X . . . . .	4	$\beta$	+ 2
Uran II . . . . .	6	$\alpha$	— 2
Jonium . . . . .	4	$\alpha$	— 2
Rad . . . . .	2	$\alpha$	— 2
Emanacya radu . . . . .	0	$\alpha$	— ?
Rad A . . . . .	?	$\alpha$	— ?
Rad B . . . . .	1	$\beta$	+ 1
Rad C <sub>1</sub> . . . . .	2	$\beta$	? ?
Rad C' . . . . .	?	$\alpha$	? ?
Rad D . . . . .	2	$\beta$	0 ?
Rad E . . . . .	2	$\beta$	0 ?
Rad F (polon) . . . . .	2	$\alpha$	— 2
(prawdopodobnie jony kompleksowe)			
Ołów . . . . .	4		
Tor . . . . .	4	$\alpha$	— 2
Mesotor I* . . . . .	2	$\beta(?)$	+ 1
Mesotor II* . . . . .	3	$\beta$	+ 1
Radiotor* . . . . .	4	$\alpha$	— 2
Tor X* . . . . .	2	$\alpha$	— 2
Emanacya . . . . .	0	$\alpha$	? ?
Tor A . . . . .	?	$\alpha$	? ?
Tor B . . . . .	1	$\beta$	+ 1
Tor C <sub>1</sub> . . . . .	2		? ?
Radioaktywn . . . . .	4	$\alpha$	— 2
Aktywn X . . . . .	2	$\alpha$	— 2
Emanacya . . . . .	0	$\alpha$	? ?
Aktywn A . . . . .	?	$\alpha$	? ?
Aktywn B . . . . .	1	$\beta$	+ 1
Aktywn C <sub>1</sub> . . . . .	2		? ?

na pytanie, jaki jest związek między wartościowością pierwiastka powstałego przez rozpad, a rodzajem promieniowania, towarzyszącemu temu rozpadowi. Jedną okolicznością nakazuje ostrożność przy wyciąganiu wniosków: jest nią niedostateczna znajomość szeregu przemian promieniotwórczych, albowiem

\*) Zgodnie z pomiarami Strömholma i Svedberga.

wykrycie nowych produktów między już istniejącymi zmniejszyłoby istotnie wartość owych wniosków. Tak np. wykryto niedawno między radem  $C_1$  a radem D nadzwyczaj krótko żyjący rad  $C'$ , którego wartościowości nie udało się i może nie uda się oznaczyć właśnie w skutek jego zbyt krótkiego życia. Po tych zastrzeżeniach wygłasza Hevesy następujące reguły: 1. Pierwiastki rozpadające się przy promieniowaniu  $\alpha$  wytwarzają produkty, posiadające wartościowość o dwie jednostki mniejszą od wartościowości macierzystego pierwiastka; 2. Produkty powstałe przez promieniowanie  $\beta$  posiadają wartościowość o jedność większą niż substancja macierzysta. Ponieważ emanacje posiadają wartościowość zerową, przeto Hevesy skłonny jest przypuszczać, że dla produktów rozpadu emanacji powyższe reguły się odwracają: przemiany z promieniowaniem  $\alpha$  powodują wzrost o 2, przemiany z promieniowaniem  $\beta$  zmniejszenie się wartościowości o jedność; nie może jednak podać żadnego argumentu na korzyść owej niekonsekwencji. Jak tedy widzimy, sprawdziło się przypuszczenie Lercha tylko co do promieniowania  $\beta$ ; natomiast przy promieniowaniu  $\alpha$  następuje zjawisko biegunowo przeciwne: ciało macierzyste jest elektrochemicznie „szlachetniejsze“, czyli bardziej elektroujemne, niż jego produkt bezpośredni.

Fakt, że  $\alpha$  i  $\beta$  przemiany wywierają biegunowo przeciwne skutki na wartościowość powstałego produktu, jest nadzwyczaj znamieny i może posiadać niemałe znaczenie dla teorii Starcka<sup>1)</sup>, który dał próbę tłumaczeniu wartościowości chemicznej na drodze elektronowej; pamiętajmy bowiem o tem, że każda cząstka  $\alpha$  jest naładowana dwoma elektronami dodatnimi, promienie zaś  $\beta$  są ujemnymi elektronami.

Zostawmy jednak tę kwestyę na uboczu i przejdźmy do zasadniczego zagadnienia niniejszego artykułu, mianowicie do odpowiedzi na pytanie: gdzie i jak umieścić należy w tablicy Mendelejewa pierwiastki promieniotwórcze. Fajans, który na to pytanie odpowiedział [Phys. Ztf. 14, 4, (1913)] oparł się na

<sup>1)</sup> Ztf. f. Elektrochemie 17, 515.

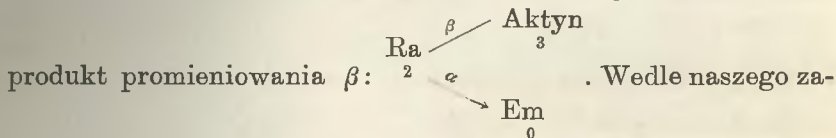
elektro-chemicznych regułach Helvesy'ego; podczas kiedy ten ostatni jednak — jak już wspomniałem — odwraca te reguły dla produktów rozpadu emanacji, to Fajans przez odpowiednie zdefiniowanie wartościowości stara się wykazać, że reguły owe zachowują swoją ważność dla wszystkich bez wyjątku przemian promieniotwórczych.

Przytaczam w dosłownem tłumaczeniu odpowiednie miejsce jego pracy: „Emanacje są chemicznie nieczynnymi gazami, przeto ich elektro-chemiczne zachowanie nie daje się określić zwykłymi metodami. Jeżeli jednak zdefiniujemy charakter elektrochemiczny pierwiastka jako skłonność atomu do odrywania lub przyczepiania elektronów ujemnych, natenczas będziemy mogli powiedzieć, że emanacje są o wiele bardziej elektroujemne, niż którekolwiek inne pierwiastki promieniotwórcze, ponieważ te ostatnie wszystkie są metalami; w przeciwnym bowiem razie byłyby one zdolne do tworzenia kationów. Że taki wniosek jest, zdaje się, uzasadniony, wynika z następującego rozważania: z faktu, że gazy nieczne niezdolne są tworzyć anionów, możnaby w taki sam sposób wnioskować, że nie mają one najmniejszej skłonności do nagromadzania elektronów ujemnych; tymczasem z pomiarów Francka <sup>1)</sup> wynika, że wolne elektrony posiadają w gazach nieczynnych ruchliwość o wiele mniejszą, aniżeli we wszystkich innych gazach, np. chlorze, który przecież jest silnie elektroujemny. Na podstawie tego szerokiego pojmowania elektrochemicznego charakteru można uważać emanacje za bardziej elektroujemne, niż inne ciała promieniotwórcze, w szczególności niż produkty A, powstałe przez promieniowanie  $\alpha$ , a zatem reguły elektrochemiczne Hevesy'ego dadzą się stosować bez żadnej zmiany do produktów rozpadu emanacji“. A zatem wedle Fajansa należy produktom A przyznać wartościowość o 2 mniejszą niż emanacyom, czyli  $-2$ , a więc wartościowość taką, jaką posiadają pierwiastki grupy 6tej tablicy Mendelejewa (tlen, siarka, selen i telur). Analogie bezsprzecznie istniejące między trzema szeregami promieniotwórczymi (uran, tor, aktyn), każą się spodziewać, że i w tych przypadkach, w których dotychczas nie posiadamy żadnych danych o charakterze chemicznym, ani

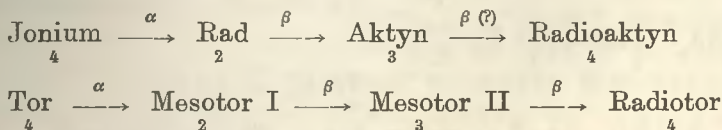
---

<sup>1)</sup> Verhand. d. D. Phys. Ges. 12, 613, (1910).

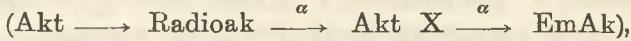
elektrochemicznym produktów rozpadu, reguły powyższe sprawdzają się. Pozostają jeszcze do pokonania trudności, na jakie się napotyka w przypadku przemian, którym nie towarzyszy żadne promieniowanie i w przypadku, gdy to promieniowanie jest złożone z promieni  $\alpha$  i  $\beta$ , np. Ra  $\xrightarrow{\alpha+\beta}$  Emanacya. W pierwszym przypadku przyjmujemy, że przemiana nie jest nieczynną i że istnieje promieniowanie  $\beta$  lecz tak słabe, że dotychczas nie zdołano go wykazać; istotnie w wielu wypadkach znaleziono promieniowanie  $\beta$  u produktów pierwotnie uważanych za nieczynne. W drugim przypadku przyjmujemy, że istnieją niewykryte na razie produkty, bądźto znajdujące się między oboma danymi, bądźto tworzące odgałęzienia. Np. w przypadku Ra  $\xrightarrow{\alpha+\beta}$  Emanacya, niektórzy skłonni są przypuszczać istnienie produktu należącego do grupy pierwszej (metali alkalicznych), któryby powstawał z radu przez promieniowanie  $\alpha$ ; ten produkt wysyłałby promienie  $\beta$  i zamieniałby się w emanację  $\left( \text{Ra} \xrightarrow{\alpha} \text{RaX}_2 \xrightarrow{\beta} \text{Em} \right)$ ; inni przypuszczają raczej, że istnieje tutaj odgałęzienie i że tworzy się aktyn jako



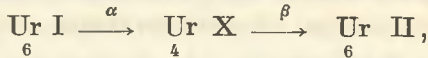
patrywania należy przyjąć raczej drugą możliwość; prowadzi ona bowiem, w przeciwieństwie do pierwszej, do rezultatów zgodnych z regułami elektrochemicznymi Hevesy'ego, albowiem aktyn własnościami swymi zbliżony jest istotnie do ziem rzadkich (grupa 3-cia tablicy Mendelejewa), a jako produkt promieniowania  $\beta$  powinien być o jednąć bardziej elektrojenny niż jego macierzysty pierwiastek czyli rad, należący do grupy drugiej; powtóre hipoteza ta tłumaczyłaby doskonale małe ilości aktynu i jego pochodnych, albowiem promieniowanie  $\beta$  radu jest bardzo słabe; potrzebie wymagają tego analogie obu grup promieniotwórczych toru i aktynu; mamy bowiem:



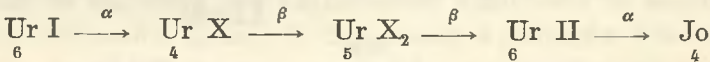
Gdyby ta hipoteza okazała się słuszną, natenczas aktywny posiadałby ciężar atomowy identyczny z radem, natomiast ciężar atomowy emanacji aktywnowej byłby o 4 mniejszy niż emanacji radowej, ponieważ od aktywnu do emanacji prowadzi rozpad poprzez dwie cząstki  $\alpha$



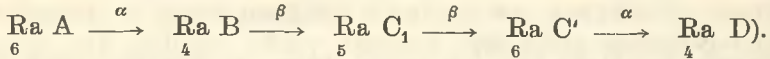
zaś od radu do emanacji poprzez jedną cząstkę  $\alpha$ . Trzy emanacje miałyby zatem ciężary atomowe: 222,5 (radowa), 220,4 (torowa), 218,5 (aktywna); zgodnie z empirycznymi danymi emanacja aktywna byłaby najlżejsza. Pozostaje jeszcze do wyjaśnienia przemiana następująca:



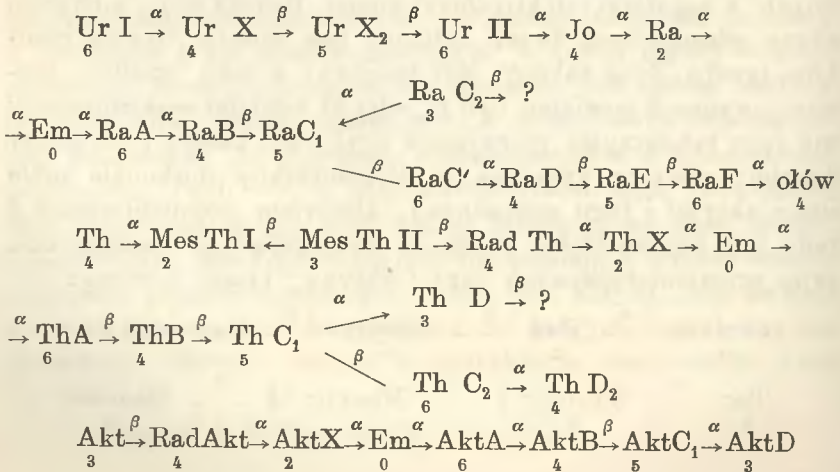
niezgodna z regułami elektrochemicznymi, albowiem Ur II bezwarunkowo posiada własności identyczne z uranem I, zatem należy do grupy 6tej, zaś jako produkt promieniowania  $\beta$  posiadaćby powinien wartościowość o jedność większą niż Ur X, a zatem pięć. Fajans przypuszcza istnienie produktu pośredniego między Ur X a Ur II, wysyłającego promienie  $\beta$ , a zatem szereg ten przedstawiałby się tak:



i byłyby analogiczną do przemiany radu A w rad D.



Po tych wyjaśnieniach szeregi promieniotwórcze przedstawiałyby się następująco:



Przy wstawieniu tych pierwiastków do tablicy Mendelejewa nie napotkamy już obecnie żadnych trudności. Ponieważ elektrododatni charakter wzrasta w jednym szeregu tablicy Mendelejewa od strony prawej do lewej, czyli od wyższych grup do niższych, przeto — według reguł elektrochemicznych — każdy produkt, powstały przez promieniowanie  $\alpha$ , należy będzie do grupy niższej niż substancja macierzysta i to, jak Soddy już zauważył, o dwie; natomiast przy promieniowaniu  $\beta$  wytwarzają się pierwiastki bardziej elektroujemne, a więc należące do grupy wyższej tablicy Mendelejewa i — jak wykazuje cały szereg faktów — o jedność. Ciężary atomowe tych pierwiastków obliczyć się dadzą łatwo wedle zasady, że produkt powstały przez promieniowanie  $\alpha$  posiada ciężar atomowy o 4 mniejszy, zaś produkt powstały przez promieniowanie  $\beta$ , ciężar atomowy identyczny z pierwiastkiem macierzystym. Ołowiowi, jako prawdopodobnemu produktowi rozpadu uranu, przypisano ciężar atomowy 206,5 zamiast empirycznego 207,1; również bizmutowi, jako prawdopodobnie ostatniemu produktowi rozpadu toru ciężar 208,4 zamiast empirycznego 208,0; taksamo talowi 204,4 zamiast empirycznego 204,0. A zatem ostatnie szeregi tablicy Mendelejewa przedstawiałyby się następująco. (patrz stronę następną).

Zarzucić można tej tabeli, że jest ona w kilku miejscach sprzeczna z podanemi wyżej wartościowościami pierwiastków promieniotwórczych. Np. Ra E, Th C<sub>1</sub>, Ra C<sub>1</sub> posiadają wedle Hevesy'ego wartościowość 2, a należą w tablicy Mendelejewa do grupy V, jako pokrewne bizmutowi, który nigdy nie jest dwuwartościowy. Podobnie Ra B i Th B mają wartościowość 1, a należą do grupy IV jako pokrewne ołowiu. Ale są to zarzuty niezbyt poważne ze względu na to, że pierwiastki wyższych grup tablicy Mendelejewa posiadają tak rozmaitą wartościowość, że nie wiadomo, którą z nich uważać należy jako charakterystyczną dla danego pierwiastka. Oczywiście, że wyjaśnić te zarzuty będzie można dopiero wtedy, gdy się pozna dokładnie chemiczne własności pierwiastków promieniotwórczych. Natomiast zupełną nowością jest fakt, że miejsca reprezentowane dotychczas w tabeli Mendelejewa przez jeden pierwiastek, tutaj są reprezen-

O	I	II	III	IV	V	VI
Akt Em 218,5 Th Em 220,4 Ra Em 222,5	Au 197,2  Akt X <sub>2</sub> 218,5 Th X <sub>1</sub> 220,4 Ra X <sub>1</sub> 222,5*	Hg 200,6  Akt X 222,5 Th X 224,4 Ra 226,5 Mes Th I 228,4	Tl 204,4 Akt D 206,5 Th D 208,4 Ra C <sub>2</sub> 210,5  Akt 226,5 Mes Th II 228,4	Pb 206,5 Th D <sub>2</sub> 208,4 Ra D 210,5 Akt B 210,5 Th B 212,4 Ra B 214,5  Rad Akt 226,5 Rad Th 228,4 Jo 230,5 Th 232,4 Ur X 234,5	Bi 208,4 Ra E 210,5 Akt C 210,5 Th C <sub>1</sub> 212,4 Ra C <sub>1</sub> 214,5  Ur X <sub>2</sub> 234,5	Ra F 210,5 Th C <sub>2</sub> 212,4 Ra C' 214,5 Akt A 214,5 Th A 216,4 Ra A 218,5  Ur II 234,5 Ur I 238,5

1) Prawdopodobne produkty między Radem, torem i aktywnym X a emanacjami.

towane przez kilka, czasem sześć nawet produktów; produkty te tak są do siebie podobne (ich ciężary atomowe różnią się najczęściej o dwa), że nie można ich dotychczas na żadnej drodze od siebie oddzielić, posiadają jednak rozmaite okresy życia. Gdybyśmy przypuścili (co — zdaniem mojem — nie jest paradoksalne), że także wszystkie, albo przynajmniej niektóre z dotychczasowych pierwiastków reprezentują taki kompleks, albo mieszaninę w rzeczywistości rozmaitych pierwiastków, narazie nie dających się od siebie rozdzielić, natenczas łatwo będziemy w stanie wytlómaczyć takie anomalie, jak zbyt mały ciężar atomowy potasu lub zbyt duży telluru; wreszcie możnaby może tą drogą wytlómaczyć, dlaczego ciężary atomowe wszystkich pierwiastków nie są całkowitemi wielokrotnościami ciężaru atomowego najlżejszego pierwiastka. Bowiem przy oznaczaniu ciężaru atomowego takiego kompleksu znajdujemy zawsze wartość pośrednią, niejako wypadkową ciężarów atomowych składników kompleksu; oczywiście znaleziony ten ciężar posiadać będzie wartość zbliżoną do tego ze składników, który w dawnym kompleksie znajduje się w ilości przeważającej. Jeżeli zaś składnikami są ciała promieniotwórcze, natenczas ten składnik znajduje się w ilości największej, którego okres życia jest najdłuższy. Z tego punktu widzenia przedstawiałby system peryodyczny nadzwyczaj ciekawy obraz: tak zwane pierwiastki stanowiłyby nie pojedyncze — jak dotąd się przyjmuje — indywidua, lecz mieszaniny, nie dające się na razie rozdzielić; po upadku niepodzielności atomów przez wykrycie elektronów, po odkryciu promieniotwórczości, wykazującej bezsprzecznie, że mogą istnieć atomy różne, których ciężar różni się conajwyżej o ciężar elektronu, to znaczy na trzecim dziesiętnem miejscu, przyszła kolej na pozabawienie dzisiejszych atomów ich indywidualności. Dotychczasowa definicya pierwiastka okazuje się po raz wtóry niewystarczająca. Musieliśmy już kilka lat temu zrezygnować z prawa nieprzemienności pierwiastków, obecnie pogodzić się musimy z faktem, że istnieją pierwiastki — i to prawdopodobnie w olbrzymiej ilości — nie reprezentowane w tablicy Mendelejewa, dla których wykrycia nie posiadamy dotąd w arsenale chemika i fizyka żadnych środków ani me-

tod. Odkrycie promieniotwórcze potasu i rubidu, promieniotwórczość ołowiu, pozatem nadzwyczaj interesujące badania Auera v. Welsbacha <sup>1)</sup> o ziemiach rzadkich tak do siebie podobnych, że różnią się od siebie jedynie natężeniem linii widma, wszystko to przemawia za powyższą hipotezą; z niej wynika również, że ciężar atomowy uranu I, znaleziony empirycznie (238,5) byłby za mały, albowiem uran I zmieszany jest z uranem II, o okresie prawdopodobnie bardzo znacznym, o ciężarze atomowym o cztery mniejszym; podobnie miałyby się rzecz z torem, zanieczyszczonym przez jonium o 2 lżejszem. Tak samo rzecz można o ołowiu, że jego ciężar atomowy empiryczny (207,1) jest zbyt duży, albowiem jest on zmieszany z torem  $D_2$ , o okresie bezwarunkowo dużym, o ciężarze 208,4; zatem prawdziwy jego ciężar atomowy wynosi może 206,5 to znaczy tyle, ile wynosić on powinien, gdyby ołów był rzeczywiście produktem rozpadu uranu. Nie jest rzeczą wykluczoną, że bizmut posiada z podobnych względów ciężar atomowy 208,4, a nie 208,0, a tal 204,4, a nie 204,0, a zatem że bizmut jest produktem rozpadu toru, a tal produktem rozpadu bizmutu. (Obecność bizmutu i talu w minerałach promieniotwórczych i obecność talu w bizmucie, dalej uderzający fakt, że tal posiada ciężar atomowy dokładnie o 4 mniejszy niż bizmut, wszystko to stanowi argument na korzyść owych przypuszczeń). Fajans, u którego myśl, że pierwiastki stanowią nie dające się dotąd rozdzielić mieszaniny, nurtuje, choć nie jest jeszcze dość stanowczo wypowiedziana, czyni następujący eksperyment, potwierdzający niniejszą hipotezę: oto w podanej ostatnio tabeli, przedstawiającej ostatnie szeregi tablicy Mendelejewa, wstawia on w każdej grupie i podgrupie na miejsce kilku produktów, jakie się tam znajdują, jeden o okresie życia w danej grupie największym; a więc w grupie zerowej: emanację radu, w grupie drugiej: rad z jednej i rtęć z drugiej strony, w grupie trzeciej: mesotor II z jednej i tal z drugiej strony, w grupie czwartej: tor z jednej, ołów z drugiej strony, w grupie piątej: hipotetyczny uran  $X_2$  z jednej i bizmut z drugiej strony, w grupie szóstej: uran I z jednej

---

<sup>1)</sup> Monatshefte f. Chemie 32, 373.

a rad F (polon) z drugiej strony. Ostatnie szeregi tablicy Mendelejewa otrzymują tedy następujący wygląd:

0	I	II	III	IV	V	VI
	Au 197,2	Hg 200,3	Tl 204,0	Pb 207,1	Bi 208,0	Polon 210,5
Ra Em 222,5	(Ra X <sub>2</sub> ) 222,5	Ra 226,5	Mes Th 2 228,4	Th 232,4	Ur X <sub>2</sub> 234,5	Ur I 238,5

Jak widzimy, nie różnią się one wcale od innych szeregów tablicy Mendelejewa; nie tylko bowiem wzrastają ciężary atomowe w jednym szeregu poziomym od strony lewej do prawej, ale nadto, podobnie jak w całej tabeli, trzeba przyjąć w każdej grupie dwie podgrupy, albowiem polon odpowiada chemicznie tellurowi, a nie wolframowi, któremu odpowiada uran I; taksamo rad odpowiada barowi, a nie kadmowi, któremu odpowiada rtęć; podobnie ma się rzecz i w innych grupach. A zatem istotę tablicy Mendelejewa stanowią przeobrażenia pierwiastków. „Podobnie jak z momentalnej fotografii wodospadu — pisze Soddy — zauważyć można ruch pozornie nieruchomej masy wodnej, tak zdołano na podstawie systemu peryodycznego zauważyć ciągle przeobrażanie się pozornie niezmiennych pierwiastków“.

A teraz zapytajmy się, jak wobec niniejszych rozważań wygląda hipoteza pramateryi. Dwa są — odnośnie do niej — możliwe, jednakowo logicznie uzasadnione poglądy: Albo wszystkie atomy powstały drogą pewnego rodzaju polimeryzacji z atomu najlżejszego (wodoru?), albo też wszystkie powstały drogą, desintegracji z atomu najcięższego (uranu?). — Pierwsza z tych hipotez szeroko była omawiana i pod nazwą hipotezy Proust'a zyskała poparcie wielu uczonych, głównie dzięki temu, że badania astrofizyczne Sir Normana Lockyera zdawały się przemawiać na jej korzyść. Druga hipoteza natomiast mało była dyskutowana, albowiem nie można było istotnie znaleźć ani jednego poważnego dla niej argumentu. Jeżeli dzisiaj, po odkryciach promieniotwórczości pierwiastków przypatrzymy się obu hipotezom, to rzuca się w oczy fakt, że po raz pierwszy jesteśmy zdolni stwierdzić bezsprzecznie

wytwarzanie się pierwiastków z najcięższych: uranu i toru, że zatem odkrycia promieniotwórcze dają w każdym razie potężny argument tym wszystkim, którzy chętnie przyjęliby drugą z tych dwu hipotez. Przeciw niej przemawia jednak poważnie fakt istnienia dwóch (a może w przyszłości więcej) od siebie niezależnych szeregów rozpadu promieniotwórczego (uranu i toru), albowiem trudno jest dzisiaj przypuścić, aby tor pochodził z rozpadu uranu. Pozostaniemy zatem na gruncie hipotezy pierwszej i spróbujemy wskazać nowe horyzonty, jakie się odkrywają dzisiaj, dzięki odkryciom promieniotwórczości.

Wedle Sir Wiliama Crookesa <sup>1)</sup> należy uważać siłę twórczą, która przywołała do życia dzisiejsze pierwiastki, jako wypadkową dwóch różnych form energii, z których jedna prowadzi do coraz dalej idącej polimeryzacji i jest — jak na to wskazują rezultaty badań spektroskopowych gwiazd — zgodna z procesem oziębiania, druga zaś ma charakter oscylacyjny i — jak się Crookes wyraził — jest ona w ścisłym związku z „nieważką materią“, zwaną elektrycznością. (Przypuszczenie to zgodne jest z dzisiejszą teorią elektronowej budowy materii). Z poglądu tego wynikałby fakt, że sam ciężar atomowy, jako wyraz tylko pierwszej z obu form energii, nie wystarczałby na dostateczne scharakteryzowanie pierwiastka; istotnie wśród pierwiastków promieniotwórczych spotykać się można często z tym faktem. Poza to nasuwa się następująca refleksja: ponieważ wszystkie pierwiastki promieniotwórcze posiadają ciężar atomowy mniejszy od uranu, a większy od bizmutu, ewentualnie ołowiu i — jak uczy niewątpliwie doświadczenie — wytwarzają się one z cięższych, tak, że produkt pochodny posiada ciężar atomowy mniejszy niż macierzysty, zatem chcąc utrzymać w całej pełni hipotezę Crookesa, należy przypuścić, że proces wytwarzania pierwiastków promieniotwórczych jest niejako odwróceniem procesu, który wytworzył wszystkie inne, to znaczy zwyczajne pierwiastki. Przy współdziałaniu obu wspomnianych form energii, powstałyby pierwiastki nietrwałe, które jako nieposiadające warunków trwałego istnienia, rozpadałyby

---

<sup>1)</sup> Genesis der Elemente str. 21 i następne.

się, wytwarzając pierwiastki o atomach coraz to lżejszych. — Jest zagadnieniem niezmiernej wagi i doniosłości dla problemu materji, czy w procesie desintegracji powstają produkty identyczne z tymi, jakieby powstały, dzięki zgodnemu działaniu obu form energii, — o których wspomina Crookes, — czy też powstają przy tem całkiem nowe twory, niepodobne własnościami do pierwiastków o tych samych co one ciężarach atomowych, lecz powstałych drogą polimeryzacji z najlżejszego atomu. Twierdząca lub przecząca odpowiedź na jedną z obu alternatyw byłaby decydująca dla zagadnienia, będącego osią niniejszego artykułu: czy pierwiastki promieniotwórcze mogą znajdować się na jednej tablicy z dotychczasowymi elementami tablicy Mendelejewa, czy też tworzą one system całkiem osobny, o nowych prawach i własnościach. W literaturze ostatnich lat zagadnienie to w tej formie mało było omawiane, ponieważ prawie wszyscy byli zdania, że pierwiastki promieniotwórcze zapełniają luki w ósmym i dziewiątym szeregu tablicy Mendelejewa; jak widzieliśmy, udało się Fajansowi przez odpowiednie postawienie kwestji wstawić wszystkie (trzydzieści przeszło) pierwiastki promieniotwórcze do tablicy Mendelejewa, mimo że wolnych miejsc było w niej między bizmutem a uranem zaledwie siedm. — Na szersze omówienie zasługuje jeszcze praca Curta Schmidta (Ztf. f. physik. Chemie, 75, 651) p. t. „*Studia nad peryodycznym systemem*“, raz dlatego, że zasadniczo zrywa z tablicą Mendelejewa, powtóre, że rozwija pogląd, że pierwiastki promieniotwórcze nie mogą się znajdować na jednej tablicy z innymi. Autor ten, wykazawszy cały szereg faktów, będących w jaskrawej sprzeczności z tablicą Mendelejewa, wypowiada pogląd, że znane nam pierwiastki nie tworzą pojedynczego, lecz poczwórny system, którego części składowe „pozostają jednakże we wzajemnym genetycznym stosunku“. Do pierwszego z tych systemów należą gazy i protometale, odkryte przez Sir Normana Lockyera na najgorętszych gwiazdach stałych, pozatem asterium i wodór; w drugim systemie znajdują swe miejsce pierwiastki, należące do grup głównych tablicy Mendelejewa; trzeci obejmuje elementy grup pobocznych, a czwarty ziemie rzadkie. Oto dla orientacji jego tabela:

System pierwszy

Gazy gwiazd stałych, Protometale, asteryum, wodór

System drugi

—	—	—	He	Li	Be	B	C
N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si
P	S	Cl	A	K	Ca	Sc	Ti
As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y	Zr
Sb	Te	J	Xe	Cs	Ba	La	Ce
Bi	—	—	Em	—	Ra	—	Th

System czwarty

Ziemie rzadkie

V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
Nb	Mo	—	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn
Ta	W	—	Os	Jr	Pt	An	Hg	Tl	Pb
—	U								



Opadające szeregi.

System promieniotwórczych produktów.

Jak widzimy, Schmidt umieścił niektóre pierwiastki promieniotwórcze, mianowicie rad i emanację w ostatnim szeregu drugiego systemu, resztę zaś przeznaczył do osobnego systemu. „Wtłoczenie promieniotwórczych pierwiastków — pisze ten autor — do peryodycznego systemu jest wogóle niemożliwe, a to z następującego powodu: ponieważ wytwarzanie atomów coraz cięższych odbywało się na ogół w zupełnie odmiennych warunkach, niż potem ich rozpad, więc pierwiastki o rosnących ciężarach atomowych (a tylko te obejmuje system peryodyczny) będą tylko wyjątkowo, np. w końcowych członach procesu rozpadowego identyczne z elementami szeregów o malejących ciężarach atomowych. Należy jednak zauważyć, że także opadający proces rozwojowy odbywa się wedle pewnego prawa, że jednym słowem — także promieniotwórcze pierwiastki tworzą pewien system, jednakże o budowie tego systemu, który jako piąty uzupełniałby całość, nie można dopóty niczego powiedzieć, dopóki nie będziemy znali dokładnie chemicznych własności tych pierwiastków“. Nie zwrócił jednak Curt Schmidt na to uwagi, że rad, który on umieszcza pod barem i emanacja radowa, którą on umieszcza pod ksenonem, są wedle wszelkich danych pochodzonymi uranu; a więc w procesie rozpadowym i to nie na końcu lecz w środku, powstają bezsprzecznie pierwiastki, które, bez żadnego naciągania faktów, należą bezwarunkowo do systemu tego samego, co inne pierwiastki niepromieniotwórcze, powstałe prawdopodobnie drogą procesu rozwojowego. Siły, oznaczone w tabelicy Schmidta strzałkami idącymi w dół poza system, biegną w istocie w innym kierunku: one biegną w kierunku poziomym od jednej kolumny do drugiej, w sposób dokładnie określony przez reguły elektrochemiczne Hevesy'ego. Sam Schmidt daje nam dobry argument przeciw sobie: oto narysował on krzywą, przedstawiającą linię rozwojową pierwiastków, w ten sposób, że jako odcięta przyjmował ciężar atomowy, a jako rzędną objętość równoważnika (Äquivalentvolumen) danego pierwiastka, brana dodatkowo lub ujemnie, zależnie od elektrochemicznego charakteru tego pierwiastka. Krzywa ta składa się z regularnych fal o coraz większej amplitudzie; na ostatniej z nich leżą, wedle Schmidta, promieniotwórcze pierwiastki: uran,

tor, rad, emanacja radowa. Otóż ciekawą jest rzeczą, że w miejscach, które Schmidt przeznacza dla innych jeszcze jemu nieznanymi pierwiastków promieniotwórczych, dadzą się prawdopodobnie umieścić te produkty, które Fajans dla ich długiego okresu życia wybrał jako reprezentantów grup i podgrup systemu peryodycznego. Są to mianowicie mesotor II, polon i hipotetyczne  $Ur X_2$  i  $Ra X_2$ . Gdyby się to przypuszczenie spełniło i gdyby istotnie długo żyjące produkty promieniotwórcze każdej grupy dały się pomieścić na krzywej, zupełnie identycznie wyglądającej, jak krzywa przedstawiająca, rozwój pierwiastków od najlżejszego do najcięższych, natenczas byłoby to dowodem nie na to — czego chce Schmidt — że proces rozpadowy przebiega zupełnie inaczej niż rozwojowy, lecz przeciwnie, że oba te procesy są odwracalne. Zarazem oświetlonaby została w ciekawy sposób powyżej dokładnie omówiona hipoteza, wedle której pierwiastki nie są indywidualnymi, lecz nie dającymi się dzisiaj rozdzielić mieszaninami; albowiem nic nie stoi na przeszkodzie przypuścić, że prócz pierwiastków leżących na owej krzywej, narysowanej przez Schmidta i reprezentującej dzisiejszą tabelę Mendelejewa, powstawały w procesie rozwojowym inne o okresach życia stosunkowo krótkich, które od tychże oddzielić się dzisiaj nie dadzą.. Tylko na samym końcu tego procesu, wśród pierwiastków o największym ciężarze atomowym, jesteśmy w stanie — prawdopodobnie wskutek nazwyczajnej intensywności rozpadu — stwierdzić przy pomocy badań promieniotwórczych istnienie tych pierwiastków. Słuszność ma Soddy, jeżeli powiada: „Badania promieniotwórcze skinematografowały niejako proces powstawania pierwiastków w sposób, którego nikt przed 10 laty nie przypuszczał“. Nie jest rzeczą wykluczoną, że to kinematografowanie uda się w przyszłości także we wcześniejszych okresach procesu rozwojowego, na co wskazuje odkrycie promieniotwórczości potasu i rubidu.

Obserwowane w szeregach promieniotwórczych rozgałęzienia, polegające na tem, że jeden pierwiastek rozpada się równocześnie w dwojaki sposób, wytwarzając dwa rozmaite produkty, każe się spodziewać, że także w procesie rozwojowym zachodzić mogły podobne zjawiska, czyli, że pier-

wiastki powstawać mogły nietylko kolejno, lecz jeden pierwiastek mógł wytwarzać dwa różne, z których każdy przemieniał się oddzielnie. Linia przedstawiająca zatem ten proces rozwojowy nie byłaby tak prosta, jak to dotychczas przyjmowano, lecz tworzyłaby kilka, prawdopodobnie niewiele rozgałęzień; temsamem znikłyby może takie anomalie, jak fakt, że lżejszy potas miał powstać po cięższym argonie, lub cięższy tellur przed lżejszym jodem. Albowiem równie dobrze można przypuścić, że argon i potas, jod i tellur powstały równocześnie z tego samego pierwiastka macierzystego. W podobny sposób dałoby się wyjaśnić istnienie tryad w ósmej grupie tablicy Mendelejewa. Zważywszy zaś, że między szeregami pierwiastków promieniotwórczych istnieją daleko idące analogie i że istnieją reguły elektrochemiczne, decydujące o należeniu pierwiastków do tej a nie do innej grupy systemu peryodycznego, należy się spodziewać, że istnieje również proste prawo dla procesu rozwojowego pierwiastków, prawo, którego wyrazem jest dzisiejsza tablica Mendelejewa. Owo prawo będzie niejako odwróceniem reguł elektrochemicznych; a zatem by je poznać, trzeba by rozporządzać siłami, które byłyby zdolne samorzutnie odbywający się proces rozpadowy pierwiastków promieniotwórczych powstrzymać, ewentualnie odwrócić. Siły te będą zarazem idntyczne z temi, które w epokach kosmogonicznych wytworzyły wszystkie dzisiejsze pierwiastki; zatem rozwiązanie tajemniczego problemu materii zeszloby się razem z rozwiązaniem najaktualniejszego dzisiaj zagadnienia promieniotwórczości. Sił tych dzisiaj jeszcze nie znamy i trudno byłoby przesądzać, czy znać je kiedyś będziemy; nie znamy również owej pramaterii, z której zbudowane są dzisiejsze atomy. To jednak jest pewne z tego wszystkiego, co powyżej powiedziałem, że przy badaniu systemu peryodycznego wyszliśmy już z błędnego koła jałowej spekulacji na jasną drogę empirycznego badania, pewni tego, że do problemu materii nie stosuje się groźne „ignorabimus“, ograniczające na zawsze badawczy umysł ludzki.

---

ZUSAMMENFASSUNG.

Der Verfasser bespricht die Arbeiten von Soddy, Hevesy, Fajans und anderen über die chemischen und elektrochemischen Eigenschaften der Radioelemente und zeigt, wie man auf Grund dieser Resultate einen tieferen Einblick auf das periodische Gesetz und auf das Stoffproblem im allgemeinen, gewinnen kann.

*Z pracowni fizyczno-chemicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego.*

*W Krakowie, w kwietniu 1913.*

---

# Przyczynek do fauny rodziny kusokrywków (Staphylinidae) północnego Kaukazu

[Beitrag zur Staphylinenfauna des nördlichen Kaukasus]

napisał

Prof. J. ROUBAL.

W czerwcu 1912 r. odbyłem podróż koleopterologiczną do północnego Kaukazu w okręg Kubański. Zwiedziłem głównie okolicę górską nad Teberdą, dopływem Kubanu. W dolinie tej rwącej rzeki, obustronnie zamkniętej wysokimi szczytami gór ośnieżanych, wybiegających z głównego trzonu Kaukazkiego, oddalonego stąd około 50 km, rozsiadła się po prawym jej brzegu wieś (aul), zamieszкана przez plemię Karaczajewców, pokrewne tatarskiemu szczepowi, po lewym zaś brzegu zabudowały się letniska (dacje) rosyjskie, gdzie też przez czas mego pobytu znalazłem gościnne przyjęcie u p. M. D. Deinekina, wielce mi pomocnego w odbywaniu wycieczek entomologicznych.

Dolina Teberdy wrzyna się od północy na południe; z obu jej stron rozwierają się ku niej liczne dolinki przyboczne, których dnem przewijają się pomniejszych strumyki, wpadające do Teberdy. Oba jej zbocza aż do połonin i nagich skał stromych są gęsto zalesione. Poniżej panują lasy liściaste, w których skład wchodzi: dęby, brzozy, osiki, buki, olsze, klony i wiązy, powyżej zaś lasy mieszane, a wyżej jeszcze mają już przewagę lasy iglaste, głównie świerkowe i sosnowe. Klimat tu wogóle ostry. Charakter fauny koleopterologicznej tutejszej monotony, bardzo się zbliża do środkowo-europejskiej podalpejskiego i alpejskiego pasu.

W poniższym wykazie, obejmującym 140 gatunków, ograniczyłem się tymczasowo tylko do rodziny kusokrywków (*Staphylinidae*), z pomiędzy których przybywają dla fauny, opisane przeze mnie: nowe dwa gatunki, 1 odmiana i 1 aberacja. Inne rodziny pozostają do przyszłego opracowania.

Przy tej sposobności najserdeczniej dziękuję mojemu przyjacielowi Dr. Henrykowi Lgockiemu, koleopterologowi w Kijowie, za uprzejmą pomoc, jakiej w ciągu moich wycieczek w każdym kierunku tylekrotnie od niego doznawałem.

*Trigonurus* Muls.

*asiaticus* Reiche. Dwa okazy złowione w pasie alpejskim na Chadźibi.

*Pseudopsis* Newm.

*sulcata* Newm. W pasie podalpejskim pod liściem opadłem nie rzadki.

*Megarthrus* Steph.

*depressus* Payk. W grzybach, pod gnijącym liściem; wieczorem w locie złowiony.

*Proteinus* Latr.

*brachypterus* F. W grzybach pospolity.

*Anthobium* Steph.

*rufotestaceum* Motsch. Rzadki.

*Sorbi* Gyll. Rzadki.

*Beltowskii* Brnh. Dość.

*Phyllodrepa* Thoms.

(*Hapalareae*) *alutacea* Reilt. (F. G. II). Pod liściem opadłem w podobnych warunkach jak *Pseudopsis sulcata* Newm.

*Omalium* Grav.

*rivulare* Payk. Wszędzie pospolity.

*foraminosum* Mäkl. Pod liściem 3 okazy; nowy dla fauny kaukaskiej.

*excavatum* Steph. Kilka okazów z pod gnijącego liścia.

*ferrugineum* Kr. W pasie alpejskim na Chadźibi, rzadki.

*Xylodromus* Heer.

*depressus* Grav. Jedyny okaz w starym pniaku.

*Lathrimaeum* Er.

*hamatum* Luze. Jedyny okaz otrzymany z wysiewek pod dębem.

*Deinekini* spec. nov. mihi.

Jasno żółtawo-brunatny, lśniący, ma tylko tarczę głowową i różki ku końcom zaciemnione.

Głowa pośrodku bardzo obrzednio i nie grubo, na ciemieniu gęsto i grubo kropkowana, z przodu niekropkowana, obustronnie z głębokim nierównym wciskiem. Różki długie i smukłe; 3-ci członek dłuższy od 2-go, 3—5 równe, dłuższe niż szersze, także 6—8 dłuższe niż szersze, 9-ty prawie tak długi jak szeroki; członek 10-ty nieco poprzeczny, 11-ty krótki i tępo zastrzony. Oczy wielkie, prawie półkuliste.

Przedplecze prawie dwa razy tak szerokie jak długie, ku tyłowi więcej niż ku przodowi zwężone, po bokach zaokrąglone, przed środkiem najszersze; brzeg przedni bardzo słabo wykrojony, naroża przednie bardzo nieznacznie ku przodowi wysunięte, przed nar. tyln. przedplecze niewykrojone. Na grzbietnej stronie przedplecza znajdują się dwa symetryczne wciski, które skośnie od środka brzegu tylnego ku najszerszemu miejscu przedplecza przebiegają i tu dołączkiem przy bocznej krawędzi się kończą. Delikatna brózdka środkowa, nie dosięgająca brzegu przedniego, przebiega ku tyłowi poza środek przedplecza. Brzegi przedplecza są szeroko ku górze odwinęte. Powierzchnia grzbietna przedplecza jest dość grubo ale nie wszędzie równo silnie i gęsto kropeczkowana.

Pokrywy, więcej niż dwa razy tak długie jak przedplecze, są ku tyłowi rozszerzone, bardzo grubo i gęsto kropkowane. Odwłok dość wyraźnie poprzecznie szagrynowany, mniej niż inne części ciała lśniący. Odnóża dość długie i grube. Długość ciała: 2.6 mm.

Od najbliżej z nim spokrewnionego, endemicznego dla fauny kaukazkiej gatunku, *Lathr. tenue* Epp., różni się ta nowa forma prócz mniejszego wymiaru ciała: brózdka środkowa przedplecza, sięgająca poza jego środek, narożami przednimi nie tak „znacznie“ ku przodowi wyciągniętymi, krawędziami bocznymi przed narożami tylnymi niewykrojonemi, oczyma wypuklejszemi, przednimi stopami rozszerzonemi i pieszczelami pojedynczymi.

Nowy ten gatunek jest także nieco zbliżony do *Lathr. Ganglbaueri* Luze, ma jednakże 2-gi członek rożków dłuższy, tarczą głowową obrzedniej kropkowaną, z przodu gładką; na-

roża tylne przedplecza są wyrazistsze, samo zaś przedplecze jest drobniej i obrzedniej kropkowane, powierzchnia jego grzbietna bardziej płaską a linia krawędzi bocznych nie jest falistą.

Gatunek ten, zebrany w większej ilości nad Teberdą, poświęciłem mojemu przyjacielowi p. M. D. Deinekinowi.

*Olophrum* Er.

*caucasicum* Fauv. W pasie alpejskim nad potokami (Erchy, Muchu, Aljeni Balka).

*Arpedium* Er.

*brachypterum* Grav. Razem z poprzednim; nowy dla fauny kaukaskiej.

*Lesteva* Latr.

*punctata* Er. Żyje w podobnych warunkach jak *Olophrum caucasicum* Fauv.; w ogóle rzadki.

*Geodromicus* Redt.

*major* Motsch. Jedyny okaz na piasku przy potoku Muchu.

*gracilicornis* Luze. Nierzadki w towarzystwie *Oloph. caucasicum* Fauv.

*Anthophagus* Grav.

*abbreviatus* F. Tylko ab. *fascifer* Reitt. Bardzo pospolity; strząsany z olszy.

*trimaculatus* Luze. Razem z poprzednim, ale znacznie rzadszy.

*Haploderus* Steph.

*caelatus* Grav. Pod liściem gnijącym, w odchodach bydłęcych i t. p.; pospolity.

*Oxytelus* Grav.

*rugosus* F. Rzadki.

*sculptus* Grav. Rzadki.

*nitidulus* Grav. Pospolity.

*gibbulus* Epp. W odchodach bydłęcych, rzadki; endemit kaukaski.

*tetracarinatus* Block. Pospolity.

*Platystethus* Mannh.

*arenarius* Geoffr. W odchodach pospolity.

*Stenus* Latr.

*biguttatus* L. Nad Teberdą pospolity.

*clavicornis* Scop. Pod liściem pospolity.

*denticulatus* Epp. Nader rzadki; jedyny okaz nad Teberdą.

*montivagus* Heer. var. *coarcticollis* Epp. Pod liściem opadłym nierzadki.

*Medon* Steph.

*obsoletus* Nordm. Nierzadki.

*Lathrobium* Grav. (*Tetartopeus* Czwal.).

*Lomnickii* nov. sp. mihi.

Zbliżony najwięcej do *Lathr. punctatum* Zett., od którego różni się: ubarwieniem odmiennem, głową gęsciej, szczególnie z przodu i drobniej kropkowaną, pokrywami dłuższymi od przedplecza i t. d. Głowa, końce rudych głaszczek dolnoszczękowych, wielka wspólna plamka na przedniej części pokryw i odwłok z wyjątkiem końca, są czarne; przedplecze i przeważna część pokryw rudobrunatne, szczęki górne, nogi i koniec odwłoku żółte. Oba pierwsze i ostatni członek rożków rude, inne czarne, przy swych nasadach jednak rudobrunatne.

Głowa kolista, średnio grubo i gęsto, poza środkiem obrzednio kropkowana. Rożki smukłe; wszystkie ich członki dłuższe niż szersze.

Przedplecze dłuższe niż szersze, ku tyłowi nieco zwężone, ku przodowi rozszerzone i tu tak szerokie jak pokrywy, grubo i niezbyt gęsto ale wzdłuż krawędzi bocznych bardzo drobno kropkowane, w tylnej swej połowie z gładką niekropkowaną linią środkową.

Pokrywy tak długie jak przedplecze, dłuższe niż szersze, gęsciej niż przedplecze, głębiej ale nie tak grubo kropkowane. Kropkowanie ku bokom, na epipleurach i ku brzegowi tylnemu prawie przygasłe. Pokrywy są dość skośnie ale nie gęsto brunatno uwłoskowane.

Odwłok dość émawy, nader gęsto i drobno kropkowany, na samym końcu silnie uszczecinkowany. Uda grube.

Znamiona płciowe samca są: 4-ty sternit odwłokowy jest przed tylnym brzegiem pośrodku słabo przypłaszczone; 5-ty sternit z silnym wciskiem podłużnym zarysu elipsy, której koniec tylny brzegiem tylnym tejże obrączki jest ucięty; cały ten sternit, słabo lśniący, jest gęsto kropkowany o nieco drobnoziarnistym obramowaniu wcisku eliptycznego. 6-ty sternit po środku brzegu tylnego ostro, dość wązko i głęboko wykrojony. Długość ciała: 7 mm.

Pod mokrem liściem jedyny okaz. Nowy ten gatunek dla fauny europejskiej nazwałem według zaprzyjaźnionego ze mną prof. M. Łomnickiego, koleopterologa i kustosa Muzeum im. Dzieduszyckich we Lwowie.

*Xantholinus* Serv.

*angustatus* Steph. Pospolity.

*crassicornis* Hochh. nad Teberdą pod liściem opadłym nie rzadki; gatunek znamienny dla fauny kaukazkiej.

*Baptolinus* Kr.

*pilicornis* Payk. Pod korą świerka.

*affinis* Payk. Razem z poprzednim, dość pospolity.

*Othius* Steph.

*grandis* Hochh. Pod liściem, rzadki.

*stenocephalus* Epp. Jak poprzedni, rzadki.

*Philonthus* Steph.

*splendens* F. ab. *sideropterus* Kol. W krowieńcach, pospolity; tylko w tej aberacyi występuje jako bardzo znamiennej dla Kaukazu.

*chalceus* Steph. Pod liściem i padliną, rzadki.

*addendus* Sharp. Pod liściem gnijącym, bardzo rzadki.

*carbonarius* Gyll. Pod mchem i liściem opadłym, rzadki.

*Formáneki* Roub. (Časopis čes. Spol. Ent. 1911. I). Jedyny okaz pod liściem; dotąd znany tylko z Kaukazu zachodniego. (Ca. occ.).

*immundus* Gyll. Pospolity pod mchem, liściem i t. p.

*frigidus* Kiesw. Wysoko w pasie alpejskim; na Chadźibi dość pospolity.

*fimetarius* Grav. Pospolity jak w Europie środkowej.

*sordidus* Grav. Tak samo jak poprzedni.

*Ontholestes* Ganglb.

*tessellatus* Geoffr. W odchodach, niepospolity.

*marinus* L. Wraz z poprzednim, ale pospolitszy.

*Emus* Curt.

*hirtus* L. W krowieńcach, rzadki.

*Quedius* Steph.

*longicornis* Kr. Jedyny okaz przy śniegu pod kamieniem.

*punctatellus* Heer. W pasie alpejskim.

*vulneratus* Gemm. Pod liściem opadłym, rzadki.

*limbatus* Heer. Pod mchem, liściem i t. d.

*humeralis* Steph. Tak samo jak poprzedni.  
*gemellus* Epp. Pod liściem opadłym, rzadki.  
*riparius* Kelln. Dwa okazy z nad Teberdy.

*Mycetoporus* Mannh.

*longicornis* Mäkl. Zwyczajny pod mchem nad Teberdą.  
*Mulsanti* Ganglb. Pod mchem i liściem, dość pospolicie.  
*Baudieri* Rey. Tak samo jak poprzedni.  
*splendens* Marsh. Jeden okaz.

*Bolitobius* Mannh.

*trinotatus* Er. W grzybach, rzadki.  
*exoletus* Er. Tak samo, pospolicie.  
*thoracicus* F. Razem z poprzednim, pospolicie.

*Conosoma* Kr.

*pubescens* Grav. Pospolicie jak w Europie środkowej.  
*pedicularium* Grav. Tak samo.

*Tachyporus* Grav.

*hypnorum* F. Zwyczajny jak u nas.  
*abdominalis* F. Rzadszy od poprzedniego.

*Tachinus* Grav.

*laciniatus* Epp. Jedyny okaz samca pod mchem zebrany.  
*laciniatus* Epp. ab. *Lgockii* aberratio nova mihi. Nowa ta aberacya różni się od typowego gatunku, którego pokrywy na całej swej przedniej połowie są czerwone, tem, że całe pokrywy są czarne z wyjątkiem naroży barkowych, opatrzonych czerwoną kropką.

Aberacyę tą, wykrytą w pasie podalpejskim w mchu wilgotnym, poświęciłem mojemu przyjacielowi, koleopterologowi p. Dr. Henrykowi Lgockiemu w Kijowie.

*angulatus* Solsky. Kilkanaście okazów tego rzadkiego gatunku zebrałem pod liściem opadłym.

*Favveli* Pand. W odchodach niedźwiedzia nader rzadki.  
*rufipes* Deg. zwyczajny jak u nas w Europie środkowej.  
*collaris* Grav. Tak samo.

*gracilicornis* Luze. Nader rzadki; jedyny tylko okaz złowiony pod kamieniem.

*elongatus* Gyll. W pasie alpejskim, pod mchem i kamieniami; rzadki.

*Hypocyptus* Mannh.

*seminulum* Er. Pod liściem, jedyny okaz.

*Oligota* Mannh.

*pusillima* Grav. Dwa okazy.

*Gyrophæna* Mannh.

*pulchella* Heer. W grzybach, rzadki.

*nana* Payk. Tak samo.

*gentilis* Er. Tak samo.

*manca* Er. Nie pospolita.

*Leptusa* Kr.

*fuliginosa* Aubé. Pod korą świerka; dwa okazy.

*angusta* Aubé. Pod korą, pospolita.

*venusta* Hochh. Tak samo, rzadka.

*haemorrhoidalis* Heer. Tak samo, rzadka.

*Bolitochara* Mannh.

*lucida* Grav. W grzybach, pospolita.

*Mulsanti* Sharp. Rzadka.

*lunulata* Payk. Pospolita, w grzybach.

*obliqua* Er. Pod korą.

*Autalia* Mannh.

*impressa* Ol. W grzybach, rzadka.

*rivularis* Grav. Rzadka.

*Tachyusa* Er.

*nitescens* Fauv. Na Muchu, jedyny okaz.

*umbratica* Er. Z poprzednią, dość zwyczajna.

*Atheta* Thoms.

*debilicornis* Er. Nad Teberdą, jeden okaz.

*languida* Er. Na Muchu, rzadka.

*Spurnyi* Brnh. Tylko w pasie alpejskim, rzadka. Dla Kaukazu północnego (Ca. bor.) nowa.

*herzegovinensis* Brnh. W pasie alpejskim, rzadka; dla fauny Kaukazu gatunek nowy.

*linearis* Grav. Pod korą, rzadka.

*picipes* Thoms. Pod liściem opadłym, dość pospolita.

*palustris* Kiesw. Tak samo.

*amicula* Steph. Rzadka; tylko 3 okazy.

*indubia* Sharp. Rzadka; tylko 2 okazy.

*palleola* Er. W pniakach, pod korą; nie rzadka.

*crassicornis* Er. W grzybach, dość zwyczajna.

*castanoptera* Mannh. Tak samo.

*sexnotata* Thoms. Pod liściem, mchem i t. d., dość pospolita.

*graminicola* Grav. Pospolita.

— var. *flavicornis* Gerh. Dotąd tylko ze Śląska znana. *monacha* Bernh. Na Chadzibi, 2 okazy. Dotychczas znany tylko z Bośni, Alp i Czech.

*picipennis* Mannh. Jak u nas w Europie środkowej.

*celata* Er. Zwyczajna w całej okolicy.

*zosteræ* Thoms. Dwa okazy.

*longicornis* Grav. Pospolita.

*melanaria* Mannh. m. *gigantea* Bernh. Cztery okazy tego ciemnego gatunku zebrałem w odchodach końskich.

*aterrima* Grav. Pod suchymi odchodami i t. d.

*parva* Sahlb. Pospolita.

*fungi* Grav. Pod liściem, mchem; nie tak zwyczajna jak u nas w Europie środkowej.

*analis* Grav. W całej okolicy, pospolita.

*tuberiventris* Epp. (nie *Sipalia* Rey!). Jeden samiec i jedna samica w pasie podalpejskim.

#### *Sipalia* Rey.

*carinicollis* Epp. W pasie podalpejskim w całej okolicy, pospolita. Według innych (Schneider i Leder, „Beiträge zur Kenntniss der Kaukasischen Käferfauna“. Brünn, 1878. str. 96) ma być wszędzie „bardzo rzadką“.

*carinicollis* Epp. var. *Krzysztofi*, varietas nova mihi. Odmiana ta różni się od gatunku typowego następującymi znamionami:

Przedewszystkiem jest znacznie mniejsza i wybitnie smuklejsza, rożki ma krótsze, przedplecze mniej płaskie, mniej wyraźne i drobniej kropeczkowane, z słabym tylko śladem środkowej wręgi.

Pokrywy tak szerokie jak przedplecze, ku tyłowi wcale nierozszerzone, stosunkowo krótsze, bardziej chropowate i gęściej kropkowane, równo wciśnięte a przy szwie równo listewkowato uwręgowane.

Odwłok równoległoboczny, na 5-tej wolnej obrączce zaledwie zaciemniony. Obrączka 6-ta odwłokowa u ♂ odznacza się na grzbietnej stronie: dwoma listeweczkami, dłuższymi niż u typowego gatunku, bardzo do siebie zbliżonymi, z tyłu całkowicie zrzułymi, tak, że na pierwszy rzut oka zdają się tworzyć jedną wspólną wręgę.

Jestto wysokoalpejska forma, której atoli jedyny tylko okaz samca znalazł się na Chadźibi. Forma typowa występuje tylko w niższym pasie alpejskim.

Nową tę odmianę poświęciłem p. Krzysztofowi Lgockiemu, synowi mojego przyjaciela p. Dra H. Lgockiego w Kijowie.

*circellaris* Grav. Pod liściem opadłym, rzadka.

*Dadobia* Thoms.

*immersa* Er. Pod korą dębową, 2 okazy.

*Zyras* Steph.

*laeviceps* Epp. Pod liściem, nierzadka.

*Ilyobates* Kr.

*nigricollis* Payk. Jedyny okaz (mały) pod mchem w Aljeni Balka.

*Chilopora* Kr.

*longitarsis* Er. W mchu, rzadka.

*antennata* Epp. Pod liściem, 2 okazy.

*Ocalea* Er.

*minor* Epp. Kilka okazów zebrałem nad wodą.

*Oxygoda* Mannh.

*vicina* Kr. Jedyny okaz wieczorem w locie schwytany.

*umbrata* Gyll. Pod liściem gnijącym, dość zwyczajny.

*caucasica* Bernh. Pod liściem, pospolita.

*haemorrhoea* Mannh. Pod mchem, liściem i t. d., dość pospolita.

*Aleochara* Grav.

*rufitarsis* Heer. W pasie alpejskim, na Erchy, dwa okazy.

*vagepunctata* Kr. Pod liściem nad Teberdą znalazłem jedyny tylko okaz tego rzadkiego i bardzo pięknego kusokrywka; dotychczas był znany tylko z Austrii, Węgier, Westfalii i Czech. (A. Hu. Wf. Boh.).

*haemoptera* Kr. Pod liściem olszowem, w Muchu, jedyny okaz.

*bilineata* Gyll. Zwyczajny jak u nas w środkowej Europie.

*bipustulata* L. Tak samo.

---

#### ZUSAMMENFASSUNG.

Der Verfasser hat im Juni 1912 eine coleopterologische Studienreise durch den Nordkaukasus im Kubangebiete unternommen. Nach einer kurzen Schilderung der topographischen,

klimatischen und pflanzengeographischen Verhältnisse der durchforschten Gegenden, zumal an Gebirgsflüsse Teberda, liefert der Verfasser einen reichlichen Ausweis der von ihm im erwähnten Districte gesammelten Staphyliniden (140 Species), darunter viele endemische Arten. In dieser Abhandlung werden folgende 2 neue Arten, 1 neue Varietät und 1 neue Aberration beschrieben:

*Lathrimaeum Deinekini* n. sp. Von dem für den Kaukasus endemischen *Lathr. tenue* Epp., differierend durch: kleinere Grösse, den bis über die Mitte des Halsschildes nach hinten reichenden länglichen Eindruck, die sehr schwach vortretenden Vorderecken und durch die vor den Hinterrecken nicht ausgeschweiften Seiten. Die Augen sind mehr gewölbt, die Vordertarsen verbreitet, die Schienen einfach. Auch dem *Lathr. Ganglbaueri* Luze ist diese Art einigermassen nahe stehend.

*Lathrobium (Tetartopeus) Lomnickii* n. sp. Dem *Lathrobium punctatum* Zett. am nächsten stehend, aber seine Färbung ist eine auffällig andere, der Kopf mehr dicht, insbesondere vorne, und feiner punctiert, die Elytren sind länger als der Halsschild u. s. w.

*Tachinus laciniatus* Epp. ab. *Lgockii* n. ab. unterscheidet sich von der Nominatform (deren ganze Vorderhälfte der Elytren rot gefärbt ist) durch die ganz schwarzen Elytren, die nur an den Schultern schwach punktförmig rot geziert sind.

*Sipalia carinicollis* Epp. var. *Krzysztofi* n. var. Von der Nominatform unterschieden durch: eine ausgesprochen schwächere Körpergestalt, kleinere Grösse, kürzere Fühler, weniger flachen, mehr fein punktierten Halsschild mit bloss einer schwachen Spur des Längskiels. Die zwei Längskielchen des 6. Abdominalsegmentes bei ♂ sind länger als bei der Nominatform, einander sehr genähert, hinten zusammengewachsen, auf den ersten Blick, ein einziges Stück vorstellend.

Hochalpin am Chadžibi (die Nominatform subalpin).

*Przybram (Czechy), w marcu 1913.*

---

# Geografia fizyczna ziem polskich

[Géographie physique de la Pologne]

według Encyklopedyi Polskiej \*)

streścił

STANISŁAW PAWŁOWSKI.

**1. Położenie geograficzne.** [*Romer E.*: Geograficzne położenie ziem polskich, str. 1—8].

Na wschodnich krańcach Europy zachodniej Polska leży, rozłożywszy się wygodnie na między morzu bałtycko-czarnomorskiem.

Zesztywniała i poziomo uwarstwiona płyta rosyjska, zasłana utworami młodszymi, stanowi dla swej jednostajności i bezkształtności kontrastowe przeciwieństwo Europy zachodniej, różnokształtnej i różnowiekowej, której częścią jest Polska. Karpaty i Krymskie góry, Góry średnie polskie i pogięta w swem łonie Czarnomorska płyta, o bardzo dalekich, azya-tyckiego pochodzenia górotwórczych echach, w końcu szeroki pas nizin falistych — to ów charakterystyczny trójdzwięk, który stanowi zasadnicze rysy oblicza Polski. Owo przyrodzone zróżnicowanie wpływ wybitny miało na życie gospodarcze i polityczne zamieszkujących Polskę plemion. Wymiana zaś płodów i wymiana wielkich politycznych myśli odbywała się na owym przedziwnym splocie dróg wszelkiego rodzaju, jaki

---

\*) „Encyklopedia polska“, wydawnictwo Akademii Umiejętności  
T I.: *Geografia fizyczna ziem polskich i charakterystyka fizyczna ludności.*  
[Kraków (1912), str. 688, 36 map i 15 rycin w tekście].

mamy w Polsce. To przez Wielko-morawską szczyrbę, przy której poczęła się Polska, to od Dniepru z pominięciem bezdrożnego podolskiego guza, to wreszcie od zachodu na wschód odwiecznymi żłobieniami dolinnemi, zbiegają się nad Wisłą drogi wodne i lądowe, któremi wysoce żywotna idea państwowa polska dążyła do opanowania korzystnego międzymorza. Przesunąć się też musiał punkt bieżkości państwa polskiego nieco na wschód, tem bardziej, że ekspansya ku zachodowi w niekorzystnym rozwoju wodnej sieci na znaczne natrafiła przeszkody.

Geograficzne położenie wyodrębnia Polskę jako indywidualną krainę, daleką od przypisywanych jej czasami cech przejściowości.

**2. Krainy geograficzne.** [*Rehman A.*: Opis fizyczno-geograficzny ziem polskich, str. 383—464].

Dwa morza i śmiało zakrzywiony łuk karpacki, oraz prosty sudecki wał — to Polski naturalnie kresy. W granicach tych równoleżnikowymi pasami niejako krainy geograficzne się układają.

Pas gór wysokich południową stanowi Polskę. Karpaty przez znaczne obniżenie dukielsko-łupkowskie rozpadają się na zachodnie i wschodnie. Z pięciu równoległych, podłużnemi dolinami wyróżnionych pasm Karpat zachodnich, pasmo bezkidzkie fliszowe (Beskid zachodni i wschodni), tatrzańskie i fatrzańskie od wieków polskiej słucho mowy. Od Dukli ku wschodowi coraz to wyżej przez Bieszczady, Gorgany i Czarnohorę górskie grzbiety się wznoszą, niedostępnieją i dziczeją.

Tam gdzie Karpaty do starszych górskich przypierają murów do załamań i zapadłości przyszło, które osadami młodszych mórz, wcale niestarych lodowców i zupełnie świeżych rzek u dna swego się wypełniły, pas podłużnych kotlin tworząc. Przez kotliny te (Oświęcimsko-krakowska, Sandomierska, Stryjska, Stanisławowska) górna Wisła i Dniestr górny toczą na wschód swe z Karpat zbogaczone wody.

Obramienie kotlin z północy trzeci wiekiem podeszły pas polskich wyżyn stanowi. Śląsko-polska wyżyna, rzeczką Nidą na dwie przepołowiona części (dział Krako-

wsko-Wieluński i Góry Kieleckie) — to skromny ale kształtny szczyłek gór i różnorodnych formacji, szczególnie gęsto i żywo tu skupionych. Przełomem Wisły odgraniczona Czarnomorska płyta (pontyjska), podłużnymi i przez rzeki (Seret karpacki, Prut, Dniestr, Boh, Dniepr) wyznaczonymi działami (Mołdawski, Bezarabski z Pokuciem, Podolski, Zaporoski) daleko ku wschodowi sięga, skłaniając się ku Morzu Czarnemu limanowem pomorzem Bezarabskim czyli Budziakiem i Podolskiem. Z działów owych Podolski najwyższą się wypiętrza. To też atakowany ze wszech stron poryty głębokimi jarami, poobrywany wyniosłymi krawędziami (Gołogóry, Woroniaki, Grzbiet Krzemieniecki), wyosobniony w pogórza tego rodzaju jak Roztocze lwowsko-tomaszowskie i płasko-wzgórze lubelskie, poprzecinany liniami wzniesień takich jak Miodobory. Z Podola zachodniego (po rzekę Seret), którego najmniej płytowa część (po rz. Koropiec) Opolem się zowie, przechodzi się w krainę stepu Podola wschodniego.

Czwarty pas — to wielka spłaszczona niecka, sięgająca aż po Bałtyk. Środkiem w osi podłużnej wielkie niziny polskie w kierunku wschodnio-zachodnim się ciągną, podnosząc się zwolna ku południowi ku przygórzom gór średnich i płyty (Pogórze Wołyńskie) lub opierając się o pojeziernie krainy z północy. Błotnista nizina Poleska w nizinę nadburzańską Podlaską, ta w Mazowiecką, która znowu z niziną Kujawską się łączy, oraz z nizinami Wielkopolskimi (Notecko-warciańską, Obrzańską, Barycką), okalającymi Wielkopolsko-Kujawskie pojezierze, graniczącymi zaś z niziną Braniborską.

Pojezierny pas nadbałtycki zamyka poniekąd ziemiom polskim łatwy przystęp do morza. Torują sobie przez nie rzeki przełomami (Wisła, Niemen) drogę lubo przy ujściu zalewami zamkniętą. Dzielią one także pojezierny pas na kilka części, jak pojezierze Meklemburskie, Pomorskie z Kaszubską Szwajcaryą, Wielkopolsko-Kujawskie, Pruskie, które na trzy działami (Warmiński, Mazurski z Mazurską Szwajcaryą i Suwalski) się rozpada, zaś Ostrowsko-Dąbrowskiem płaskowzgórzem i półwyspem bursztynowym — Sambią się wyróżnia, poje-

zierze Żmudzko-litewskie, którego wyniosłość tworzą płasko-wzgórza Świętojańskie, Wileńskie i Grodzieńskie, wreszcie na dalekich północno-wschodnich rubieżach dawnej Polski aż po jezioro Lubań położone Inflanty polskie na półwyspie łotewsko-czudzkim.

3. Rzeźba. [*Romer E.*: Rzeźba ziem polskich, str. 9—14 z mapą warstwicowo-barwną].

Polska jest typowym krajem niżowym. 80% jej powierzchni nie wznosi się bowiem powyżej 200 m, przeciętne zaś wzniesienie około 150 m wynosi, czyli o połowę jest mniejsze od średniej wysokości Europy (330 m).

Za niżowością Polski przemawiają także średnie wysokości głównych dorzeczy Polski i spadek rzek. W rzekach górskorówninowych (Wisła, Dniestr) większość spadku przypada na stopień 0·5—0·2‰, podczas gdy w rzekach równinowych (Niemn, Dniepr) na 0·2‰. W obu jednak wypadkach spadek poniżej 0·5‰ zajmuje 90—90·5% długości tych rzek.

Rzeźbę Polski wyraża przedewszystkiem jej wysokość bezwzględna, zilustrowana mapą warstwicowo-barwną, następnie wysokość względna, wyrażona i ujęta w pewne cyfry. Ta właśnie wysokość, która tworzy krajobraz dostrzegalny w naturze, jeszcze lepiej rzecz unacznia. Krajobraz ujednostajnionych równin, których wyrazem różnica wysokości względnej od 50—100 m, śledzimy w kotlinach i wododziałowych wyżynach i płytach, krajobraz górski, o różnicach większych niż 200 m, mamy i na pojezierzach i na Czarnomorskiej płycie, oraz — rzecz jasna — w Górach średnich polskich i Karpatach. Tu jednak wysoko-górski krajobraz tatrzański wybitnie się od czarnohorskiego różni.

#### 4. Budowa geologiczna.

Karpaty. [*Dunikowski E.*: Geologia Karpat i Podkarpacia, str. 23—60, 2 mapki i 2 przekroje] stanowią niejako odgałęzienia północnych i środkowych Alp. Powtarzają się w nich znane trzy alpejskie pasy, krystaliczny, wapienny i piaskowcowy, z tą jednak różnicą, że pas piaskowcowy rozwinął się tak wszechwładnie, iż nadaje krajobrazowi karpackiemu swoje piętno, oraz zyskuje decydujące znaczenie jako dział wodny. Sposób powstania fliszu, a nawet materiały petrograficzne, często dane stratygraficzne jeszcze wiele kryją zagadek. Rozmie-

szczenie zaś formacyj geologicznych jest tego rodzaju, że dolna kreda śląska zachodzi pasami aż po Wieliczkę i Kalwaryę, dalej na wschód (po Dobromil) tylko wypami sięga. „Warstwy inoceramowe wraz z marglami i leżącym na tem piaskowcem bryłowym przedstawiają nam najwyższą kredę, w części może i paleogen“. Piaskowiec magórski i bryłowy zaznaczają się wybitnie w orografii Karpat, pierwszy bowiem tworzy najwyższe łańcuchy wododziałowe od Babiej Góry po Czarnohorę, drugi niższe — co prawda — lecz twarde pasma w górskim dorzeczu Dniestru i Prutu.

Neogen reprezentuje grupa ily solnego na Podkarpaciu. Dalszym ciągiem podkarpackiej formacji solonośnej zdają się być ily krakowieckie, zalegające niż Sandomierski, oraz ily pokuckie. Podczas gdy Podkarpacka formacja solonośna dostarcza soli, to piaskowce oligoceńskie, eocene, a nawet górno-kredowe są znanymi horyzontami ropy. Karpaty fliszowe, wyprasowane we fałdy pod wpływem parcia z południa, wykazują strukturę łuskową. U przedmurza podolskiego nasunęły się fałdy karpackie na ily solne, które tu wypełniły wielki rów i sięgnęły zatokami w głąb Karpat. Ruchy górotwórcze rozpoczęły się po oligocenie, lecz trwały jeszcze i po miocenie.

Tatry różnią się wybitnie swoją budową od Karpat fliszowych [*Limanowski M.*: Tektonika Tatr, str. 61—70, 1 przekrój i 1 fotografia]. Dwa tektoniczne elementy w ich skład wchodzi.

1. Elipsoidalny trzon krystaliczny Tatr wykazuje cztery elewacje transversalne (NNW — SSE), a trzy obniżenia. Pokryty on był ongiś osadami permsko-mezozoicznymi o facyi Czerwonych Wierchów, wraz z którymi uchodzi za strefę tubyleczą. Pokrywa permsko-mezozoiczna uległa jednak zniszczeniu z wyjątkiem na północy. Trzon centralny przedstawia na północy fałd leżący (Czerwone Wierchy — Szeroka Jaworzynska). Prawdopodobnie takich fałdów było więcej.

2. Drugim elementem budowlanym, od pierwszego odrębnym, jest płaszczowina regłowa, o facyi regłowej. Pokrywała ona cały trzon tatrzański, lecz splukana zachowała się tylko na północy i zachodzie, w drobnych resztkach na południu. Dwa facyalnie te same północne kompleksy płaszczow-

winy przedstawiają — zdaniem Lugeona — dwie dygitacye, zanurzające się ku północy.

Na sfałdowanym reglowym podkładzie spoczywa ławicowato zrazu ku północy pochylony, potem poziomo ułożony eocen średni. Transgresya eoceńska zastała obie dygitacye reglowe na miejscu w stanie nadniszczonym. Nie mogły one zostać przywleczone z południa z eoceńską pokrywą (Lugeon). Undulacye pœoœeńskie dotknęły nawet płaszczowinę reglową. Wogóle ruchy te, silniejsze na wschodzie niż na zachodzie, przypadają na górny pliocen, a może i pleistocen.

Przedkarpacka część Polski mniej zawile przedstawia stosunki [*Siemiradzki J.*: Geologia ziem polskich II. Nizina polska, str. 71—109. z 2 mapami]. Głównie granitowa skorupa, zakryta przeważnie, wylazi na wierzch na Wołyniu, Podolu i Ukrainie, gdzie przetrwała jako łąd do miocenu, w części do dni naszych. Zapada ona zwolna ku północy pod Polesie, od zachodu zaś urywa się uskokiem południkowym na linii Stary Konstantynów-Jampol. Około granitowej wyspy osadziły się „szerokim pasmem“ od Dniestru ku Chęcinom utwory morskie formacyi kambryjskiej, sylurskiej, dewońskiej zrazu w postaci płyty, potem gór pasmowych (Góry Świętokrzyskie) lub oderwanych szczytów (na Wołyniu Dubno-Owruć). Jest to faza wypełniania się geosynklinali osadami, które następnie ulegną wygnieceniu na powierzchnię. W epoce karbońskiej „cały obszar niżu polskiego z wyjątkiem kotliny śląskiej“ był łądem. Przez Śląsk wżarło się w ów łąd morze permskie i tryasowe, postępując zwolna aż po Narew i Niemen. Wielką rozlewność wykazuje także morze jurajskie (od Kurlandyi po Tatry) wytwarzając osady o charakterze oceanicznym i nerytycznym na północy. Krótki okres łądowy na początku epoki kredowej, kiedy morze jurajskie cofnęło się ku Karpatom i północnemu zachodowi, znaczy się wyniesieniem pasm jurajskich na dziale krakowsko-wieluńskim. Zalew morza górno-kredowego pozostawia jako wyspy płytę Czarnomorską, Góry Kieleckie i cypel górno-śląski.

W eocenie morze pokrywa Naddnieprze i Karpaty, w oligocenie posuwa się z Naddnieprza przez Litwę ku Bałtykowi, w miocenie zalewa południowo-wschodnią Polskę

aż po stopy wynurzających się i przewalających Karpat, przed którymi cofa się ku Morzu Czarnemu. Wreszcie decydująco wpłynęły na fizyonomię Polski niżowej okres dyluwialny i okres klimatu stepowego.

Z budową geologiczną stoją w związku trzęsienia ziemi, których ogniska leżą w Karpatach i na Podolu. [*Rudzki M.*: Trzęsienie ziemi w Polsce, str. 110—111]. Jak wykazał Laska, było ich w Polsce w okresie 1000—1900 69.

Pewne elementy geofizyczne tak się w Polsce układają [*Dziwulski W.*: O pomiarach siły ciężkości na ziemiach polskich, str. 15—16 i O pomiarach magnetycznych na ziemiach polskich, str. 17—22], że anomalia siły ciężkości w Warszawie jest prawie równa zero, w Krakowie i wogóle w południowo-zachodnim zakątku Polski jest dodatnia (wynosi 0.027 *cm* na sek.), w Karpatach wschodnich jest ujemna. Elementy zaś magnetyczne (Berghaus) są następujące:

	Zboczenie zachodnie.	Nachylenie.	Składniki horyzontalne.
Poznań	9.3°	65.9°	0.190
Kraków	7.9°	63.1°	0.200
Warszawa	6.9°	65.5°	0.192
Pińsk	3.9°	65.1°	0.196
Witebsk	1.7°	67.3°	0.186
Kijów	2.3°	63.7°	0.208

5. **Płody kopalne.** [*Grzybowski J.* — *Weigner St.*: Płody kopalne ziem polskich, str. 112—155]. Polsce nie brak tych minerałów pożytecznych, które stanowią podstawę ekonomicznego rozwoju danego kraju, i których eksploatacja zajmuje w światowej produkcji pierwsze miejsce. Największe bogactwa mineralne kryją młode czy stare polskie górotwory i ich okolne krainy. Produkcya w cyfrach przedstawia się jak następuje:

Minerał	Obszar	Z a b ó r:			
		austriacki	pruski	rosyjski	Razem
Węgiel kam.	Zagłębie krak.-śląskie	1·4 mil. <i>t</i> (Galicya 1907)	24—25 mil. <i>t</i>	5·4 mil. <i>t</i> (1907)	31—32 mil. <i>t</i>
Węgiel brunatn.	Śląsko-polska wyżyna Karpaty Podole Półn.-zach. Polska	176.573 <i>q</i> (Galicya 1906)	?	92.424 <i>t</i> (1907)	?
Olej skalny	Karpaty	1·13 mil. <i>t</i> (1907) 1·70 " <i>t</i> (1908) 1·94 " <i>t</i> (1909)	—	—	1·1—1·0 mil. <i>t</i>
Sól	Krawędź Karpat Półn.-zach. Polska	Sól kamienna			
		118.044 <i>t</i> (1906)	55.713 <i>t</i> (1905/06)	?	?
		Sól warzonka			
		51.615 <i>t</i>	25.556 <i>t</i>	?	?
		Sole potasowe			
		11.563 <i>t</i>	—	—	
Rudy żelazne	Wyżyna śląsko- polska Karpaty Niziny polskie	80.000—20.000 <i>q</i>	3 mil. <i>q</i> (1900) 4 mil. <i>q</i> (1901)	471.890 <i>t</i> (1900) 168.222 <i>t</i> (1903)	?
Rudy cynkowe	Dział Krak.- Wieluński	8379 <i>t</i> (1900) 3377 <i>t</i> (1904)	375604 <i>t</i> (1904)	101.588 <i>t</i> (1904)	480 569 <i>t</i> (1904)

## 6. Klimat.

Usłonecznienie na ziemiach polskich [*Gorczyński W.*: O insolacji ziem polskich, str. 161—170, 1 fig.] wynosi średnio w roku 4·3—5·5 godzin słonecznych (19 stacyj 1896—1905). Najmniejsze jest w południowo-zachodniej i środkowej Polsce (Kraków 1610 godzin, Warszawa 1570), największe na południowym wschodzie (Kiszyniew 2000 godzin). Z pór roku przejściowych wiosna wykazuje stale większą ilość godzin słonecznych niż jesień. Natężenie promieniowania słonecznego osiąga w Warszawie maximum główne w kwietniu, maxima drugorzędne w lipcu i wrześniu, minimum zaś w styczniu. Natomiast insolacyjne sumy (cal. gr. na  $cm^2$  pow. poziomej) wynosiły w r. 1905 w Warszawie w zimie r. 1910, na wiosnę 15.760, w lecie 27.090, w zimie 5.460, w roku 50.920.

Inne elementy klimatyczne [*Romer E.*: Klimat ziem polskich, str. 171—248, 5 mappek] wykazują zróżnicowanie, zawisłe od pewnych geograficznych dziedzin. Stosunki temperatury kształtują się według wpływów różnicy poziomu i rzeźby, oraz słabszych o wiele wpływów szerokości i długości geograficznej, nieznacznych zgoła oddziaływań mórz Bałtyckiego i Czarnego, przecenianego zazwyczaj wpływu Karpat.

Karpaty, wprowadzając pewien nieład w prawidłowe rozmieszczenie temperatury, wyrażony w pewnem zgęszczeniu izoterm, osłaniają nizinę węgierską przed wpływami oceanicznymi i powodują jej klimatyczny kontynentalizm. Mniej zaś szkody Polsce przynoszą, niż sądzić można, zwłaszcza w zimie, kiedy północne stoki Karpat są o 0·5° cieplejsze niż węgierska nizina.

Bałtyk, którego wpływ najwyżej po Kurlandję sięga, łagodzi dosyć silnie zimy i lata, Morze Czarne zaś ostrość zimy nieco statkuje. Zmiany temperatury wskazują, że kontynentalizm tak ku północy jak i ku południowi rośnie, oceanizm stale ku zachodowi się wzmacnia.

Idąc z północy na południe natrafiamy na następujące dziedziny, dla których porównania spostrzeżenia dla jednej z licznych stacyj przytoczę.

Dziedziny	Stacje	Temperatura powietrza :					
		I	IV	VII	X	Rok	Ampl.
I. Bałtycka	Helą	0·7 <sup>0</sup>	5·1 <sup>0</sup>	17·4 <sup>0</sup>	9·0 <sup>0</sup>	7·6 <sup>0</sup>	18·1 <sup>0</sup>
II. Wielkich dolin	Warszawa	—3·5	7·3	18·4	7·2	7·2	21·9
III. Pojezierna	Klaussen	—4·6	5·7	17·5	6·4	6·0	22·1
IV. Kontynentalna	Moskwa	—10·8	3·1	18·2	3·8	3·4	29·0
V. Pontyjska	Kijów	—6·4	7·3	19·8	7·1	6·8	26·2
VI. Czarnomorska	Jałta	3·9	11·0	24·3	14·8	13·7	20·4
VII. Górską	Poronin	—5·9	5·6	15·3	6·3	4·9	21·2

Morski klimat dziedziny bałtyckiej (I) odznacza się prócz chłodną wiosną także niską amplitudą. Klimat ten jest właściwy tylko wąskiemu skrawkowi wybrzeża. W rozległym obszarze Wielkich dolin panuje nadzwyczajna monotonia termiczna (II). Lata są tu prawie oceaniczne, zimy srożą się z geograficzną długością, wiosny zaś, jesieniom prawie równe, w każdym razie od morskich cieplejsze. Pojeziernym płytkom znamiona klimatu kontynentalnego są właściwe (III). Źródłowe płytki, na północ i północny wschód od Polesia położone, mają klimat kontynentalny, typu północnego (IV). Amplituda roczna wyższa tu o 5<sup>0</sup> od amplitud poznanych, przyrost mrozów odhyla się ku wschodowi szybciej niż dotychczas (0·7<sup>0</sup> na 100 km). Klimat kontynentalny typu południowego (V), czyli pontyjski, monotonią się odznacza. Amplitudy roczne prawie tak wielkie jak w dziedzinie (IV) kontynentalnej północnej, potęgujące się ku wschodowi mrozy, rosnące także skwary, cieplejsze wiosny niż jesienie. Czarnomorskie pobrzeża (VI) wykazują mniejszą amplitudę i przewagę temperatury jesieni nad temperaturą wiosny, klimat zaś Jałty na Krymie przypomina typ śródziemno-morski. Cechami klimatu morskiego (łagodne zimy i lata) wyróżnia się klimat gór (VII) naszych.

Mimo wyraźne indywidualności polskich dzielnic klimatycznych istnieją pewne charakterystyczne rysy, które jednolitym i znamionym klimat Polski czynią. Wahania absolutne temperatury, które na zachód od Polski 60<sup>0</sup> wynoszą, a na wschód 80<sup>0</sup>, w Polsce 70<sup>0</sup>.

Dosyć jednolity deszczowo śnieżny płaszcz pokrywa ziemię polskie. Pojezierza i źródłowe płytki są wogóle

obficiej zroszone (60—70 *cm*), wielkie doliny i zakłęśłości słabiej (50—60 *cm*), skrzyżowanie wielkich dolin i Polesie przedstawiają najuboższe w opady (40—50 *cm*) niziny polskie. Wyżynno-płytowy pas, który niż polski od południa zamyka, stawia się jako walna przeszkoda wiatrom deszczonośnym, kiedy tak dział Krakowsko-Wieluński, jak i Kieleckie Góry, a zwłaszcza Roztocze i północna podolska krawędź, co więcej Miódobory, wzmożonymi opadami (70—80 *cm*) się znaczą. Lecz przez czarnomorskie działy coraz gwałtowniej opad maleje, coraz suchszy staje się klimat (maleje opad w tym kierunku od 70 do poniżej 30 *cm*). Pobrzeże Czarnomorskie należy do najuboższych w opady atmosferyczne zakątków naszej ziemi. Jedynie Krym z przewagą deszczów zimowych (60—70% rocznej sumy) stanowi wyraźne owych posusznych krain przeciwieństwo, ba! nawet wewnątrz Polski, które w porze zimowej zaledwie 35—40% opadów otrzymuje. Góry z natury swej bardziej są zamokłe; wyróżniają się przeto i od suchej stosunkowo doliny Dniestru i od słabo zroszonej Wielkiej Węgierskiej niziny, a nawet Wyżyny Siedmiogrodzkiej. Opad wzmożony rozmieszcza się pewnymi wyspami. Największe ilości wody (ponad 120 *cm*) przypadają na Karpaty wschodnie. Bardzo uderzającym jest fakt, że stoki południowe są w opady bogatsze niż północne.

Oddziaływanie wpływów klimatycznych na człowieka objawia się przedewszystkiem w jego dziełach, w życiu gospodarczem. Problemów zagadkowych w zakresie tych rozważań więcej, niżby sądzić można. Prawdopodobieństwo zaś wpływów bardzo odległych staje się zrozumiałe, gdy przykład wyjaśni, jak to łagodne zimy w Norwegii południowej stoją w związku ze zbiorami zboża u nas. Wyzyskanie gospodarze ziemi przez człowieka jest dobitnym wyrazem przystosowania się do klimatu. Na stepowych czarnych ziemiach udział ról dochodzi do 65—80%, w wielkich dolinach 60%, za to nad Bałtykiem i na Polesiu panują łąki i pastwiska, na pojezierzu zaś lasy. Odrębności narodowe i kulturalne plemion Polskę zaludniających zaznaczają się w tem, że ludność rdzennie polska w Karpatach zachodnich procent ról doprowadziła do 40—50%, ludność ruska w Karpatach wschodnich zaledwie 5—10%. Pewna zależność chorób od zjawisk meteorologicznych objawia się w większej śmiertelności przy

wysokiem ciśnieniu i wiatrach wschodnich. Podczas gdy w południowo-zachodniej i zachodniej Polsce maximum wypadków śmierci przypada na styczeń i marzec, to nad Morzem Czarnym na czas suchy i upalny (lipiec).

O ile pewne wahania w klimacie Polski nie dadzą się zaprzeczyć, o tyle okresy ich trwają dłużej niż 35 lat i przesuwiają się dziedzinami.

## 7. Wody.

1. Morza [*Rudnicki S.*: Morze Bałtyckie i Morze Czarne, str. 299—311].

Południowe wybrzeże Bałtyku, typu pomorskiego (wendyjskiego) czy pruskiego, jest pokryte bagnami, torfowiskami, jeziorami, wydhami, piaszczystymi wałami. Mało rozczłonkowane i poprzerywane tylko ujściami rzek, przy których tworzą się zalewy i mierzeje. Morze Bałtyckie należy do mórz pamiowych ( $407000 \text{ km}^2$ ); nie jest głębokie (największa głębokość  $463 \text{ m}$ ), ani wody zawiera wiele ( $22.360 \text{ km}^3$ ). Dno ubogie w formy i zasłane lodowcowymi osadami. Zasolenie, które średnio  $7.8\text{‰}$  wynosi, waha się od  $30\text{‰}$ — $2\text{‰}$ , barwa wody zielona, układ ciepłoty katotermiczny w lutym, dichotermiczny w maju. W sierpniu ogrzewa się woda na pd. do  $18^\circ$ , w zimie północna część Bałtyku stale zamarza. Poziom wody ulega peryodycznym słabszym wahaniom (kilkanaście *cm*) pod wpływem temperatury i opadów, lub nieokresowym wahaniom silniejszym (kilka *m*) pod wpływem wiatru. Prądy mają charakter lokalny; bałtycki prąd wierzchni słodkowodny płynie przez cieśniny na zachód, denny, słony z Morza Północnego stoi w związku z Prądem Zatokowym.

Miska Morza Bałtyckiego jest utworem młodym, chociaż nie jest rzeczą pewną, czy istniała przed dyluwium. W okresie cofania się i topienia lodowca przechodziła pewne zmiany, była morzem „joldiowym“, jeziorem słodkowodnym „ancylusowym“. Gdy dawniej opadały wybrzeża Bałtyku, obecnie się podnoszą zwłaszcza w Szwecyi i Finlandyi.

Morze Czarne ( $450.000 \text{ km}^2$ ) posiada zachodnie i północne wybrzeża dosyć jednostajne. Od Dunaju po Don dominuje typ wybrzeża limanowego, z wyjątkiem Krymu, który od południa ma wybrzeże strome. Dno przedstawia owalne zagłębienie ( $2.245 \text{ m}$ ), tylko w północnej części płyciej wyniesione.

Pokryte jest osadami półgłębinowymi, złożonymi z sinego mułu, zawierającymi dużo siarczku żelaza. Zasolenie średnie 18·5‰ wzrasta się ku głębiom do 22·5‰; barwa zaś zielonawo-niebieska, układ ciepłoty dichotermiczny. W lecie ogrzewa się powierzchnia morza 18—28°, w zimie opada do 5—6°, a nawet pokrywa się tu i ówdzie lodem (Bosfor). Wahania stanu wody wywołują często wiatry burzliwe lub wody roztopowe i deszczowe letnie, które z „ziem ukraińskich“ spływają. Cieśniną Bosforu odpływa górą prąd wody słodkiej z szybkością 4·6—8·3 km na godzinę, a spodem wciska się słona woda z Morza Marmara.

Nadto prądy cyklonalne obiegają Morze Czarne dookoła z zachodu na wschód. Morze Czarne jest zapadłością tektoniczną podłużną. Uchodzi za resztkę Morza Sarmackiego, które coraz bardziej malejąc, kurcząc się i dzieląc, zebrało się w misce pontyjskiej. Związek z Morzem Egiejskiem pochodzi z zapadlisk epoki poglacyalnej.

2. Wody lądowe [*Sawicki L.*: Hydrografia ziem polskich, str. 249—298, wykresy i mapa].

Wody gruntowe na niżu i na płycie występują w pokładach wodonośnych w kilku piętrach i wykonywują ruch podziemny bez względu na działy wodne, pozostając w kontakcie z rzekami. Najobfitsze są na niżu źródła szutrowe, w Karpatach szutrowe i warstwowe, nawet krasowe.

Błota zajmują przeszło 2·7 mil. ha., z czego na samo Polesie przypada 2·5 mil. ha. Znajdują się w dziedzinie dolin wielkich i „w zagłębiach podkarpackich“. Powstały albo przez utrudniony odpływ wód „naziemnych“ albo przez „występowanie wody gruntowej“. Błota karpackie, to „nowotarskie bory“.

Wody płynące polskie należą do zlewisk wspomnianych mórz. Dział wodny uległ silnej modyfikacji, tem więcej, że toczy się o niego walka tak na niżu, jak w Karpatach. Na niżu przerywają go kanały oraz doliny „glacyalne“, których siedm naliczyć można.

	Długość rzeki w km	Powierz. dorzecza w km <sup>2</sup>	Rozwój rzek ‰	Spadek ‰	Maximum wodostan. (miesiące)	Okres złodzenia (dni)
Odra	860·5	54.088	77·9	0·737	II	?
Wisła	1.067·7	85.512	103·4	1·054	III	108—120
Niemen	878·2	46.571	101·0	0·201	IV	130
Przegoła	350·7	?	161·7	0·416	III	?
Dźwina	757	85.000	?	0·38	?	?
Dniepr	2.146	518.547	?	0·5	?	85—125
Boh	773	67·920	?	?	?	?
Dniestr	1.372	76.860	?	?	?	?
Prut	592	26.756	?	?	?	?

Rzeki zlewiska bałtyckiego są to przeważnie rzeki nizinowe, które odznaczają się niesymetrycznym rozwojem sieci wodnej z powodu przewagi prawobocznych dopływów. Bieg rzek tego zlewiska dzieli się na górski, podgórski, nizinny i przełomowy. Odpływa rzekami rocznie 25—30% opadów. Powodzie według przyczyny powstania mogą być albo deszczowe, albo zimowe (zatorowe), albo przy ujściu rzek bałtyckich wiatrowe. Tymczasem rzeki zlewiska Morza Czarnego mają powodzie tylko wiosenne, niektóre (nawet większe) wysychają. Osuszanie błot poleskich powoduje opadanie wodostanu na Dnieprze. Antropogeograficzne znaczenie rzek polskich nie jest wielkie, ponieważ państwa zaborcze rzek nie regulują i poprowadziły wzdłuż nich granice.

Jeziora dzielą się na 1. karpackie, które mogą być karowe lub morenowe, 2. nizinne a) „mniej lub więcej sztuczne stawy“, b) jeziora błotne. c) jeziora dolinne, 3. jeziora na bałtykiem pojezierzu, 4. jeziora nadbrzeżne.

Ze źródeł mineralnych (*Radziszewski B.*: Wody i źródła mineralne, str. 156—160) należy wymienić solanki, szczawy, wody siarczane. Jedyna cieplica istnieje w Zakopanem.

## 8. Flora.

Historia prastarej roślinności w Polsce [*Raciborski M.*: Dzieje rozwoju roślinności Polski, str. 312—323], dzieli się na trzy epoki.

1. Epoka rodniowców obejmuje czas od syluru do dolnego diasu, kiedy to w bujnych wiecznie zielonych, lecz

bezkwiecistych lasach rosły rodziny pokrewne paprociom, skrzypom, widłakom. Szczególnie bogata była flora warstw węglowych saogenaryi i sygillaryi, której wyspy zaścielają zagłębie śląsko-krakowskie.

2. Epoka nagonasiennnych, znamieną rozwojem nowszych paproci, drzew szpilkowych, a zwłaszcza sagowców. Obejmuje ona wszystkie resztki flory od triasu. aż do dolnej kredy (lepiej u nas zachowana formacja kajprowa i retycka).

3. Epoka okrytonasiennnych sięga aż po czasy dzisiejsze. Wykazuje zmiany odpowiadające obecnym skrajnym przeciwieństwom termicznym na ziemi, pełna roślin kwiecistych. Ubogie resztki zachowały się z cenomanu, turonu i senonu. Wspaniałe zaś ślady paleogeńskiej flory spotykamy w bursztynach Sambii i słodkowodnych kwarcytach Wołynia. Z florą bursztynową stoi w związku mało zbadana flora mioceńska.

Nowoczesna pleistocieńska flora oddzielona od mioceņu epoką lodową przeszła dzieje następujące. Flora pliocieńska zachowała się w zabytkach w Karpatach i na płycie Czarnomorskiej, w części na Wołyniu. Z lądolodem przybyła flora arktycznej tundry. Z tundrą, która na niżu podkarpackim pokryła się lasem modrzewiowym, zmieszala się roślinność górska u podnóża Karpat. Z ociepleniem i osuszeniem klimatu ruszają z Podola rośliny stepowe, a z Węgier południowe i docierają aż do Bałtyku, porozrywane następnie w swych zasięgach przez klimat wilgotny, który spycha rośliny stepowe ku wschodowi i posuwa granice cisu, jodły, buka w tym kierunku. W końcu człowiek zaorywa step, trzebi las, sprowadza chwasty.

W obecnej roślinnej szacie Polski [*Rehman A.*: Roślinna szata ziem polskich, str. 324—341], dadzą się rozróżnić następujące skupienia:

1. Lasy polskie, w których skład wchodzi 24 gatunków drzew, zmieniające często swój wygląd. Polskie niziny piaszczyste zarasta sosna, tworząca bory, w towarzystwie brzozy lub olszy, na piaskach gliniastych widzimy bór mieszany, na glebie gliniastej grabiny, świerczyny.

2. Łazy są to skupienia ziemnowodne, które powstały przez zespolenie następujących składników: drzew, krzewów,

traw słodkich i kwaśnych. Znane są w Karpatach, lecz po większej części wygasłe.

3. Skupienia krzewiaste są nieliczne jak kosodrzew, krzewy stanowiące podszycie lasów, łożyny, wikliny, stepowe czahary itp.

4. Łąki, zespolenia zielne, istniały pierwotnie tylko w nadrzecznych inundacyjnych obszarach, oraz w górach (polany, carynki). Od górskich polan należy odróżnić pastwiska górskie (hale, połoniny) w krainie kosodrzewu. Szczyty i stoki gór pokrywa roślinność alpejsko-arktyczna.

5. Step południowo-wschodniej Polski reprezentuje mieszanina form roślinnych środkowo-europejskich ze wschodnimi i południowymi. Pierwotny step należy już do przeszłości.

6. Rośliny ziemnowodne — to torfowiska, o wodzie czystej i chłodnej z przewagą mchów, i błota o wodzie zanieczyszczonej, w której rosną zioła i trawy, obfitujące w krzemionkę.

7. Roślinność wód stojących zależy w zupełności od głębokości i właściwości dna i wody.

Roślinność polska składa się [*Raciborski M.*: Rozmieszczenie i granice drzew, oraz ważniejszych krzewów i roślin na ziemiach polskich, str. 349—355, 2 mapki] z elementów wszelakich: środkowo-europejskich, europejsko-azyatyckich, arktycznych, górskich, wschodnich i południowo-wschodnich, zachodnich, wreszcie rozpowszechnionych umyślnie przez człowieka. Roślin endemicznych ma Polska niewiele. Następstwem zmieszania jest zjawisko krzyżowania się wzajemnego granic zasięgu pewnych roślin. Np. bluszcz i cis mają swój kres wschodni na linii Zatoka Rygska-Seret karpacki. Sosna znajduje w Polsce swój kres południowy i wschodni, wymijając zaś Płytę Czarnomorską, biegnie od Karpat po Dniepr. którego doliną na południe się zapuszcza. Jodła nie wychodzi na północ poza linię, łączącą Karpaty wschodnie przez Roztocze poza Góry średnie polskie do Odry. Buk nie sięga na wschód poza granicę Zalew Świeży-Roztocze-Podole zachodnie i t. d.

Ze względu na glebę [*Raciborski M.*: Mapa geobotaniczna ziem polskich i jej objaśnienie, str. 356—359, 1 mapka] odróżnić należy obszary zlodowacone od niezlodowaconych, oraz

tereny wpływów, idących od Bałtyku lub od Morza Czarnego i z południa. Tym ostatnim wpływom opierały się Karpaty i Sudety, z wyjątkiem Bramy Morawskiej i Pienin.

I. Geobotaniczne krainy górskie, których jest 8, obejmują Karpaty i Sudety; II. krainy bałtyckie, których jest również 8, sięgają od Bałtyku po Sudety, Karpaty, Roztocze, Wołyń; III. krainy czarnomorskie (3) obejmują Wołyń, Podole i Dzikie Pola czyli stepy Ukrainy.

Statystyka nie zdołała jeszcze policzyć całej flory polskiej [*Raciborski M.*: Statystyka flory polskiej, str. 342—348], podaje tylko najważniejsze. Z 2.285 gatunków wykazują:

	w Polsce:	w Europie:
Compositae	289	1.336
Gramineae	173	837
Papilionaceae	126	570
Cyperaceae	126	543
Cruciferae	122	500

W Polsce niżowej najwięcej gatunków mają główkózrosłe i trawy; ku północy wzrasta ilość turzyc, ku wschodowi i południowi ilość groszkowych, wargowych i krzyżowych. Ilość gatunków ku górze maleje n. p. w Tatrach (Kotula) znaleziono w wysokości 1.000—1.100 m 617 gatunków

” ” ” 2.500—2.600 m 16 ”

9. Fauna. [*Niezabitowski E.*: Świat zwierzęcy na ziemiach Polski, str. 360—382]. Pod względem fauny należy Polska do strefy paleoarktycznej, której granice wyznacza izoterma zero na północy, oraz linia Kaukaz-Bałkan-Alpy-Pirenejskie na południu. Ze względu na formy charakterystyczne i ich rozmieszczenie dzieli się fauna polska na następujące części:

1. Fauna bałtycka obejmuje Wielkopolskę, Litwę i Polesie. Ma charakter fauny środkowo-europejskiej, w części wschodniej, posiada wiele właściwych sobie form zwłaszcza z pośród owadów. Zachowały się tu zwierzęta stare jak żubr, łoś i ryby łososiowate.

2. Fauna karpacko-sudecka obejmuje formy z fauny bałtyckiej i czarnomorskiej, wiele form północnych z epoki lodowcowej, pewne formy południowe, być może resztkowe plio-

ceńskie. Najbardziej charakterystyczny świat zwierzęcy mają Tatry (kozica, świstak).

3. Fauna czarnomorska wykazuje formy wschodnie (stepowe) i południowe. Ssawce reprezentuje suseł perełkowaty i ślepiec, dawniej suhak, bobak, skoczek, które żyją obecnie na wschód od Dniepru, ryby jesiotrowate i kolcopromienne, oraz kilka gadów i bogate bezkręgowce.

4. Fauna Bałtyku obejmuje kilka gatunków fok, 46 gatunków ryb morskich, 16 ryb wędrujących, 69 gatunków pierwotniaków.

5. Fauna Morza Czarnego jest uboga z powodu siarkowodoru. Z przeszło 1008 gatunków (bez pierwotniaków 2500) 77% są to formy śródziemnomorskie, które po utworzeniu się Bosforu tu się dostały, 14% są to formy czarnomorskie typowe, reszta jest właściwa także innym morzom. Limany, im słodsza mają wodę, tem więcej form, przeważają jednak pierwotniaki.

Historia fauny w Polsce nie jest znana z wyjątkiem zwierząt ssących, u których przedstawia się tak.

Fauna pliocenńska (mastodonty, słonie, dinotherium, nosorożce, jelenie itd.) zaczęła się za zbliżeniem się mas lodowych w dyluwium cofać na południe aż do Afryki, ginąc lub zostając na miejscu i ustępując z wolna przed lodami. Pozostające w tyle formy mieszały się z formami, które nadchodziły z północy (mamut, włochaty nosorożec, tur, żubr, jeleni olbrzymi i zwykły, łos, lew jaskiniowy, pantera, ryś, niedźwiedź jaskiniowy, hyena, wilk, wydra, kuna, bóbr, wewiórka, zając itd., wreszcie rosomak, polatucha, ren, wół piżmowy). Gdy klimat stał się suchym i stepowym, a kraj pokrył się skąpą roślinnością, nadciągnęły ze wschodu suhak, kozice, susły, świstaki, bobaki, zające, chomiki, ślepce, skoczki. W miarę, jak klimat ze suchego stawał się wilgotniejszym i gdy puszcze zajmowały tu i ówdzie miejsce stepów, wymarły pewne formy (słonie, hipopotamy, pantery, machajrodusy, mamuty, nosorożce itd.), ren i wół piżmowy cofnął się na północ za lodami, suhak, bobak, suseł, ślepiec cofają się za znikającymi stepami na wschód, kozica i świstak chronią się w góry. Na ich miejsce przychodzi z północnego wschodu nietoperz, żbik, tchórz, dzik, sarna, zając, mysz, foka do Bałtyku itd.

Statystyczne bogactwo naszej fauny przedstawia się tak, że z 81 gatunków zwierząt ssących przypada na nietoperze 17, gryzonie 28, z innych zwierząt liczą gatunków: ptaki 323, gady 15, płazy 17, ryby słodkowodne 74, mięczaki 225 i t. d.

10. Człowiek. [*Krzywicki L.*: Charakterystyka fizyczna ludności ziem polskich i dzielnic ościennych. str. 465—654, 22 mapek].

Rozmieszczenie cech fizycznych nie uwzględnia ani politycznych ani etnicznych granic. Cechy te stoją ze sobą w związku często na dalekich przestrzeniach.

Wzrost ludzi rozważając, zaznaczyć musimy, że dwa są centra wysokorosłości (powyżej 1661 *mm*) t. j. Żmudź i Inflanty polskie na północy, kraje nad Donem i nad Morzem Azowskim na południu. Od tych centrów bałtyckiego i czarnomorskiego wysokość wzrostu ku Wiśle maleje. W południowej części Płyty Czarnomorskiej aż po Karpaty wynosi 1651 do 1660 *mm*, na Wołyniu i Podolu wschodniem 1641—50, na Polesiu 1631—1640, na Litwie 1641—1650, nad Wisłą i na Podolu zachodnim mniej niż 1630. Śląsk zaś wykazuje znowu wysokość znacznieszą 1641—1650. Pozornie kształtują się stosunki wzrostu zależnie od granic etnicznych. Tak jednak nie jest. Po bliższem zbadaniu pokaże się, że pas wzrostu średniego sięga od Odry aż po Wołgę i rozgradza oba pasy wysokorosłe. Wzrost mierny obserwujemy także w Bawaryi, Łużycach, Bretonii, Francyi środkowej. Średniorosłość nie jest zwyrodnieniem lub następstwem domieszki, lecz jest istotną cechą fizyczną.

Nie da się jednak zaprzeczyć, że jak z północy i z południa wciskały się żywiły wysokorosłe między średniorosłe, a w stosunku do siebie niskorosłe, tak na odwrót te ostatnie parły na wysokorosłe. Wysokorośli posuwali się wzdłuż Wisły od północy i wzdłuż Buga od południa. Odpowiada to nawet rozmieszczeniu gwar. Szczególną niskorosłość wykazują Mazowsze i Polesie.

Barwa oczu, skóry i włosów, rozważana jako cecha fizyczna, doprowadza do niemniej ciekawych wniosków. Oto w Polsce ilość blondynów powiększa się w kierunku z południowego zachodu ku północnemu wschodowi, w tymże sa-

mym kierunku ilość brunetów maleje. Najobfitsze w pierwiastek blondynowy są Prusy wschodnie i zachodnie (40%), które równocześnie wykazują zaledwie 9% brunetów. Ku wschodowi ilość blondynów również maleje (przeszło 20% na Śląsku, 18,3% na Podolu).

Większe odsetki brunetów spotykamy wzdłuż dróg wodnych i osiedleńczych Wisły i Odry. Przewagę jednak w Polsce mają typy średniokie, ciemnowłose o białej barwie skóry. Średnioki typ uważa Virchow za typ mieszany blondyna i bruneta i za bardzo częsty u Polaków. W każdym razie ów mieszany typ jest raczej ciemno- niż jasnowłosy, tem bardziej, że dzieci polskie wykazują z wiekiem dążność do zmiany barwy włosów z jasnej na ciemną i oczu z błękitnych na średnie.

Badania nad budową czaszki wykazują, że istnieją dwa ogniska krótkogłowości, t. j. Karpaty (Beskid zachodni i Czarnohora) oraz Polesie. Jednostajny wskaźnik (83) spotykamy na wielkim obszarze Polski (Góry Kieleckie, Lubelskie, południowa Polska, Ukraina). Podole i Wołyń — to obszar o wskaźniku głównym niskim. Ku północy krótkogłowość się zmniejsza, tak że u Kaszubów i Łotyszów jest już najmniejsza.

Polskiego typu antropologicznego niema, są natomiast typy polskie, z których skrzyżowania się powstał naród polski. Kaszub jest długogłowcem i blondynem, Ślązak krótkogłowcem, o ciemnych włosach, niekiedy oczach, Estowie — to wysokorośli długogłowcy, huculi — to rośli, krótkogłowcy, bruneci.

Dzieła o tak bogatej i różnorodnej treści nie sposób w szczupłe ująć ramy. Niejeden ciekawy szczegół wypuszczone, niejednej myśli nie oddano tak, jak na to z innych zasługiwała względów. Sam jednak fakt, że z luźnych zdawałoby się artykułów złożyć się da jednolity obraz geografii fizycznej Polski, uchodzić musi za świadectwo oczywiste wysokiej wartości owej wspólnej, zasłużonej pracy. Wszystko, czem Polska jako kawałek ziemi zaciekawic może, znalazło tu swój wyraz. Zbudowano naukowe podwaliny pod całokształtne gmach przyrodniczej wiedzy o Polsce. Nazwano gmach ten „geografią fizyczną”. Zaszedł zatem rzadki, lecz bardzo dodatni w swych następstwach wypadek, że geografię fizyczną kraju stworzyli niewątpliwi przyrodnicy.

Słuszność jednak przyznać każe, że nie jest to pierwsza zbiorowa geograficzna praca o Polsce. Przecież w takim dziele, jak „Słownik geograficzny“, którem chlubić się w każdym razie możemy, policzyliśmy się niejako i daliśmy również bardzo szczegółową geografję wszystkich ziem i zakątków Polski. Lecz podczas gdy dzieło tamto praktyczną wiedzę naszą o Polsce zamyka, tu tymczasem teoretycznych dociekań niesłychane kryje mnóstwo, czy to w nowych i po raz pierwszy czynionych studyach oryginalnych (Raciborski, Romer, Niezabitowski) czy to podanych krótko i zwięźle wynikach prac lat i trudów wielu (Rehman, Siemiradzki, Dunikowski, Górczyński), czy to w zebraniu tego, co nauka w danej gałęzi zawiera (Kulczycki). Nie zamknięto jednak księgi! Na zaczętej jej stronie wpisują będą potomni badacze swych myśli wątek i uzupełniać budowlane ideje o jednej i w przyrodzie swej niepodzielnej Polsce.

Widocznie jednak za mało dzieł zbiorowych w Polsce się pisze, kiedy nie posiadamy potrzebnej ku temu wprawy. Stąd cały szereg niedomagań, których jak najogólniej dotknąć wypadnie, tem bardziej, że je wcale fachowo i po obywatelsku już na innem podniesiono miejscu (Ziemia IV, 3. 4. 5. 6.). Pewna bezplanowość wychodzi przedewszystkiem na jaw 1. w układzie, którego bynajmniej szczęśliwym nazwać nie można, 2. w nierównowomniernem traktowaniu pewnych rozdziałów geografji (morfologia), 3. w niezawsze wyczerpującem zreferowaniu danych ustępów (hydrografia), 4. braku pewnych wiadomości z przyrody Polski (dyluwium, skały, lasy).

Ale nawet wówczas, gdy o czysto zewnętrzną stronę chodzi, troski widzimy mniej, niżby to charakterowi i celowi dzieła odpowiadało. Nie brak błędów i usterek drukarskich, pełna swobody dowolność w tytułowaniu ustępów (w tekście, w środku, różnym drukiem itp.), dowolność w podawaniu literatury (na początku, na końcu, w środku, wogóle nigdzie), zupełny brak ilustracyj (jedna jedyna fotografia), co w dziele tego pokroju i tematu wydaje się wprost niesłychane. Nie potrafi też owych braków zastąpić śliczna warstwicowo-barwna mapa Romera.

Lecz jeszcze smutniejsze uwagi natury ogólnej cisną się mimowoli pod pióro. Oto pokazuje się, że nie posiadamy ustalonej nomenklatury geograficznej i nie mo-

żemy się wskutek tego często porozumieć ze sobą. Czytamy w rozprawach rozliczne nazwy na oznaczenie jednej i tej samej geograficznej krainy. I tak nie wiemy, jak dzielić fliszowe Karpaty, czy na Karpaty wschodnie i zachodnie, czy na zachodnie, niskie i wschodnie (po Tatarską przełęcz) Beskidy, oraz pokuckie i marmaroskie Karpaty itp.

Wspominamy o wyżynie Małopolskiej, Śląsko-polskiej, i o Górach średnich polskich. Mówimy na sąsiednich często stronnicach o Górach Kieleckich, Górach Kielecko-sandomierskich, Górach Świętokrzyskich, Łysogórach, Górach Sandomierskich, o Wyżynie Kielecko-Sandomierskiej. Wyrażamy się: „Podole wschodnie“ i „Podole rosyjskie“, dzielimy Galicyę na wschodnią i zachodnią, często nswet na środkową, Śląsk na austriacki i pruski, piszemy o niżu galicyjskim, o zagłębiu „górnno-szląskiem“ i śląsko-krakowskiem, wspominamy o lössie, loessie i loesie, o płycie Ukraińskiej i Czarnomorskiej albo Pontyjskiej itd.... błędne koło. A powtóre, jak strasznie jest skrzepowana szczupła i tak wiedza nasza o Polsce, jak ogromny jest wpływ politycznych granic na naukową pracę naszą! Najlepiej zbadana jest fauna pogranicznych ziem polskich, a w szczególności Galicyi i Śląska, z florą nie jest lepiej, dyluwium poza zaborem pruskim i austriackim ledwie tknięte, statystyka górnicza ułamkowa i niezupełna, nawet gdy chodzi o człowieka jako takiego, widzieć musimy... kordony.

Są wielkie trudności, gdy się zbiorowe tworzą dzieła, ale stokroć są większe, gdy o rozdrapanej traktują ojczyźnie.

---

#### R É S U M É.

Les professeurs de la faculté de Léopol et de Cracovie ainsi que les savants polonais de Varsovie ont travaillé à un superbe ouvrage collectif intitulé comme en haut. Le contenu de cet ouvrage a été donné selon les chapitres: la situation géographique, régions géographiques, le relief du sol, géologie, climat, végétaux, animaux, l'homme etc.

Après „le Dictionnaire géographique“ c'est la seconde synthèse de la géographie physique de la Pologne, partagée entre trois états.

---

## Amonity górnego Dewonu Kielc.

Wiadomość tymczasowa.

(Les ammonites du Dévonien supérieur de Kielce en Pologne. Note préliminaire),

(z 2 tablicami)

p o d a ł

TADEUSZ DYBCZYŃSKI.

Już przed dwoma laty zamieściłem na łamach „Kosmosu“ (zesz. 3—6 z r. 1911) krótki „Przyczynek do fauny górnego Dewonu Kielc“, w którym podałem wykaz znalezionych i określonych wówczas przezemnie kilkudziesięciu skamielin. W wykazie tym 14 gatunków przypało na amonity. Tegoż roku jednakże, czyniąc poszukiwania w tej samej odkrywce (położonej na wschodnim krańcu miasta Kielc), miałem sposobność zgromadzić o wiele bogatszy materiał. Już nie 88 okazów lecz przeszło pięć tysięcy znalazło się w moim zbiorze, z czego więcej niż połowa amonitów. Z tak znacznej jednak ilości amonitów, udało mi się zbadać i określić zaledwie 667 egzemplarzy, pozostałe bowiem ze względu na stan zachowania nie umożliwiały dokładnego określenia. Zanim będę miał sposobność ogłosić szczegółowsze dane o tych głowonogach <sup>1)</sup>, spieszę tymczasem podać choć tę krótką wzmiankę, znalazło się bowiem w moim materiale tyle i tak ciekawych nowych form, że opublikowanie ich jaknajspieszniejsze, sądzę, jest rzeczą pożądaną.

Z form znanych dotąd zebrałem:

Z rodziny: *Clymeniidae*.

1. *Clymenia laevigata* Mü n s t. (3 egz.).
2. *Rectoclymenia plicata* Mü n s t. (6 egz.).
3. „ *protracta* Wedek. (1 egz.)

---

<sup>1)</sup> W monograficznej pracy p. t. „Amonity Dewonu polskiego“.

4. *Genuclymenia hexagona* Wedek. (2 egz.)
5. *Oxyclymenia striata* Münst. (1 egz.)
6. „ *undulata* Münst. (4 egz.)

Z rodziny: *Aphyllititidae*.

7. *Gyroceras gracile* H. r. Mey (7 egz.)
8. *Aphyllites Vanuxemi* Hall. var. *nodiger* Hall. (4 egz.)
9. *Anarcestes nuciformis* Whidb. (2 egz.)
10. „ *vittiger* Sandb. (4 egz.)
11. *Tornoceras auris* Quenst. (14 egz.)
12. „ *bilobatum* Wedek. (15 egz.)
13. „ *Haugi*. Frech. (1 egz.)
14. „ *Holzapfeli* Frech. (1 egz.)
15. „ *simplex* L. v. B. (ogółem 50 egz.)
  - a) mut. *typus* Holz. (5 egz.)
  - b) „ *angustelobata* Holz. (1 egz.)
  - c) „ *ovata* Holz. (10 egz.)
  - d) „ *nova?* (34 egz.)
16. „ *undulatum* Sandb. (57 egz.)

Z rodziny: *Cheiloceratidae*:

17. *Cheiloceras łagowiense* Eür. (40 egz.)
18. „ *planilobum* Sandb. (1 egz.)
19. „ *subpartitum* Münst. var. *amblyloba*  
Sandb. (1 egz.)
20. *Centroceras curvispina* Sanb. (10 egz.)
21. „ *sacculum* Sanb. (15 egz.)
22. „ *umbilicatum* Sandb. (13 egz.)
23. „ *umbilicatum* Sandb. var. *nehdensis*  
Keyserling (13 egz.)
24. *Aganides sulcatus* Münst. (2 egz.)
25. *Sporadoceras biferum* Phill. (152 egz.)
26. „ *Münsteri* L. v. B. (31 egz.)
27. „ „ L. v. B. var. *brachyloba*  
Frech (2 egz.)

Ogółem 452 okazy w 27 odmianach i gatunkach, 12 rodzajach i 3 rodzinach.

Formy nowe są następujące:

Z rodziny: *Aphyllitidae*:

Nowy rodzaj: *Protornoceras* — *nov. genus*.

Z ogólnej liczby określonych przezemnie amonitów więcej niż piąta część (146 egz.) przypada na postacie, które już z pierwszego rzutu oka musimy wydzielić w odrębną grupę. Naogół przypominają one najbardziej *Tornocerasy*. Prof. Sobolew, posiadający zbiór ich z tej samej odkrywki, uważa je nawet za uwstecznione *Tornocerasy* <sup>1)</sup>. Zdanie to, poniekąd mogące być uzasadnionem warunkami środowiska w jakim głowonogi te żyły (w „Przyczynku“ swoim wspominałem już, że środowisko to było prawdopodobnie silnie wysładzającą się odciętą zatoką morską), nie da się jednak według mnie utrzymać. Cały posiadany materiał skrupulatnie przejrzałem i nigdzie nie zauważyłem ani śladu uwstecznienia, o którym wspomina cytowany profesor. Szew tych postaci, u rozwiniętych, dorosłych okazów istotnie nieskomplikowany, przypominający szwy *Anarcestesów* z jednej, *Aphyllitesów* z drugiej strony, na okazach młodych i wewnętrznych zwojach osobników dojrzałych zawsze okazuje jeszcze większą prostotę budowy, nigdy stadjum *tornocerasowe*. Z właściwych *Tornocerasów* podobny szew posiadają: *Tornoceras dorsatum* Wedek, *T. Weissi* Wedek i *T. Holzapfeli* Frech. Dwa pierwsze gatunki uważałbym nawet za należące do grupy, którą opisuję, i całokształtem bowiem swego wyglądu są dość zbliżone, mają tylko nieco silniejsze skrzywienie skorupy. *T. Holzapfeli* Frech, jakkolwiek posiada szew identyczny niemal z jednym z moich nowych gatunków tej grupy (*Protornoceras polonicum*), różni się bardzo zupełnym brakiem pępka. Jeżeli weźmiemy pod uwagę tę prostotę szwu przedstawicieli omawianej grupy, zawsze silne stosunkowo rozkręcenie ich skorupy, wreszcie swoistą, niezmiernie urozmaiconą w poszczególnych gatunkach rzeźbę ich powierzchni, tem charakterystyczniejszą, że bardzo silnie na niektórych osobnikach występującą, mimo iż są za-

---

<sup>1)</sup> D. Sobolew. „Zamietka o kieleckom i rejnskom diewonie i o tektonikie Jewropy“. Warszawa 1912. Odbitka z III. zeszytu „Izwiestji warszaw. politechniczeskawo Instituta“, str. 7.

chowane tylko w postaci zlimonityzowanych jąder, uznanie w tej ciekawej grupie nowego rodzaju jest, zdaje się, dostatecznie umotywowane. Ponieważ występuje on w górnym dewonie Kielec współrzędnie tak w czasie jak i pod względem ilościowego rozprzestrzenienia z *Tornocerasami* (146 egzemplarzy na 181 *Tornocerasów* mojego zbioru), będąc jakby formą zastępczą ostatnich, nadaje mu nazwę *Protornoceras*. W rodzaju tym rozróżniam aż 8 odrębnych gatunków.

1. *Protornoceras aphyllitiforme* n. sp. (Tab. II. fig. 1.) <sup>1)</sup> 3 egzemplarze, z których jeden ma około 16 mm średnicy, 10 mm wysokości ostatniego zwoju, 6·5 mm szerokości i 1·2 mm średnicy pępka. Skręcenie skorupy stosunkowo silne; wewnętrzny zwój zachodzi do połowy wysokości zewnętrznego. Boki prawie zupełnie płaskie. Grzbiet zaokrąglony, z zarysem spłaszczenia. Pępek wyjątkowo w tym rodzaju mały, o krawędzi daszkowatej. Komory mieszkalnej brak. Na bokach ślad przewężeń, oraz pręg koło grzbietu, dość silnie wstecz skręconych. Szew (Tab. I. fig. 1.) bardzo zbliżony do *Aphyllites bicanaliculatus* Sandb. <sup>2)</sup> ale nie ma tak głębokiej zatoki grzbietowej, przytem siodło boczne jest bardziej płaskie i dłuższe.

2. *Protornoceras bilobatiforme* n. sp. (Tab. II. fig. 2.) 1 egzemplarz zaledwie i do tego w małym ułamku, ale dobrze zachowanym. Z rozmiarów dały się określić: średnica — około 20 mm, oraz szerokość koło pępka (największa) blisko 6 mm. Boki płaskie. Grzbiet zaokrąglony z silnym zarysem spłaszczenia. Pępek stosunkowo duży, o krawędziach zaokrąglonych, dość płytki. Komora mieszkalna niewidoczna. Koło grzbietu ślady pręg, zagiętych nieco wstecz. Najbardziej charakterystycznym jest szew (Tab. I. fig. 2.) Zatoka grzbietowa krótka i wązka, siodło grzbietowe wązko zaokrąglone, opadające w linii prostej przeszło do połowy boku, w miarę wzrostu osobnika coraz stromiej. Siodło boczne wznosi się raptownie silnym półkolem, ku pępkowi opadając w ten sposób, jakby miało tworzyć drugą

---

<sup>1)</sup> Tablica II. uwzględnia tylko wygląd form w bocznej powierzchni. Kształt przekrojów podany jest na Tab. I-iej przy każdym rysunku szwu odnośnego goniatyta.

<sup>2)</sup> 1850—56. G. u. E. Sandberger. „*Versteinerungen d. rheinischen Schichtensystems in Nassau*“. Str. 122. Tab. 11. fig. 5 c.

boczną zatokę; przypomina to kształt szwu *Tornoceras bilobatum* Wedek<sup>1)</sup>.

3. *Protornoceras kielcense* n. sp. (Tab. II. fig. 3.) Również tylko 1 egzemplarz ułamkowy, o średnicy około 20 mm, szerokości zaś 5 mm. Boki płaskie, na zwojach późniejszych równoległe do siebie. Grzbiet zaokrąglony, z zarysem spłaszczenia, na wewnętrznych zwojach zaostrzony. Zwój wewnętrzny zachodzi tylko na  $\frac{1}{3}$  wysokości zwoju zewnętrznego. Pępek średniej wielkości (5 mm), o zaokrąglonej krawędzi. Komory mieszkalnej brak. Rzeźba ledwie widoczna w postaci słabych, od pępka promienisto rozchodzących się pręg, nieco łukowato ku przodowi skręconych. Szew (Tab. I. fig. 3.) przedstawia małą i wąską zatokę grzbietową, prawie zupełnie płaskie, do połowy boków sięgające siodło grzbietowe, wreszcie bezpośrednio z niego wznoszące się delikatnym łukiem i słabo tylko ku pępkowi opadające siodło boczne.

4. *Protornoceras mirabile* n. sp. (Tab. II. fig. 4.) 3 egzemplarze, z których największy ma blisko 17 mm średnicy, około 8 mm wysokości ostatniego zwoju, 6 mm szerokości i 4 mm średnicy pępka. Kształt skorupy płaski, skręcenie słabe, zwój wewnętrzny zachodzi na  $\frac{1}{3}$  wysokości zewnętrznego. Grzbiet zaokrąglony z zarysem spłaszczenia, coraz silniejszym w miarę wzrostu osobnika. Pępek duży, o krawędzi zaokrąglonej. Komora mieszkalna częściowo widoczna i zajmuje co najmniej połowę zwoju; otworu gębowego nie znać. Rzeźba nadzwyczaj silna (zważywszy, że ujawniona wyraźnie na jądrach) i charakterystyczna, występuje w postaci wyraźnych pręg, idących przez całą szerokość boków, koło pępka zaczynających się guzami, skośnie ku przodowi wysuniętych, a przy grzbiecie silnie sierpowato wstecz zakręconych i szybko niknących. Szew ma charakter wybitnie gyrocerasowy (Tab. I. fig. 4.): mała grzbietowa zatoka, ledwie widoczne płaskawe, zlewające się z szeroką boczną zatoką siodło grzbietowe, nakoniec siodło boczne, również ledwie dające się wyróżnić, prawie bez skrętu nikające w pępku.

---

<sup>1)</sup> 1908. R. Wedekind. „Die Cephalopodenfauna des höheren Oberdevon am Enkeberge“. Beil. Bd. XXVI. d. Neuen Jahrb. f. Min. etc., str. 579. Tab. XXXIX. fig. 35.

5. *Protornoceras ornatum* n. sp. (Tab. II. fig. 5.) 14 egzemplarzy rozmaitej wielkości. Rozmiary w milimetrach <sup>1)</sup>

7·2	—	3	—	2·7	—	1·3	—	1·2
9	—	3·3	—	3	—	2	—	1·3
13	—	6	—	5	—	3	—	1·5.

Kształt skorupy dość płaski. Skręcenie stosunkowo dość silne, wewnętrzny zwój zachodzi do połowy wysokości zewnętrznego zwoju. Grzbiet zaokrąglony, z zarysem spłaszczenia na wewnętrznych zwojach przechodzącego w wyraźne nawet. Pępek niezbyt wielki, dość głęboki, o spadzistej zaokrąglonej krawędzi. Komora mieszkalna, zachowana na kilku okazach, zdaje się nie przewyższać połowy długości zwoju. Rzeźba bardzo ozdobna. Od pępka promienisto rozchodzą się bardzo wyraźne i dość grube pręgi, słabnące na połowie szerokości boków, bliżej grzbietu zaś znowu silniej się uwydatniające, ale zakrzywione wstecz i silnie wysunięte ku przodowi. Wokoło pępka znać też kilka bardzo delikatnych współśrodkowych rowków. Szew (Tab. I. fig. 5.) stanowi: mała, trójkątna zatoka grzbietowa, zupełnie płaskie, do połowy szerokości boków dochodzące siodło grzbietowe, oraz lekko zeń wznoszące się siodło boczne.

6. *Protornoceras polonicum* n. sp. (Tab. II. fig. 6.) 57 egzemplarzy. Rozmiary niektórych:

5	—	2	—	2	—	1	—	0·5
10·5	—	5	—	4	—	?	—	1·2
13	—	6·5	—	5·5	—	3·2	—	2
20·2	—	11	—	7	—	?	—	3
25	—	?	—	7	—	?	—	5.

Skorupa średnio wypukła. Skręcenie silne. Zwoje obejmują się do połowy wysokości, ze wzrostem jednak coraz słabiej. Grzbiet zaokrąglony. Pępek średnio szeroki, stosunkowo szybko zwiększający się w miarę rozrostu osobnika, o krawędzi zaokrąglonej, z zarysem daszkowatości. Komora mieszkalna, widoczna tylko na niewielu okazach, zajmuje więcej niż połowę zwoju. Rzeźba delikatna, w postaci skośnie do szwu idących pręg, esowato zagiętych i wyraźniej rysujących się tylko przy pępku.

<sup>1)</sup> W porządku następującym: średnica okazu, wysokość ostatniego zwoju, największa szerokość ostatniego zwoju, wysokość komory mieszkalnej, średnica pępka.

Szew (Tab. I. fig. 6.) prawie identyczny z szwem *Tornoceras Holzapfeli* Frech.<sup>1)</sup>: mała zatoka grzbietowa, siodło grzbietowe płasko zaokrąglone, nieznacznie przechodzące w zatokę boczną, zajmującą znaczną część boków i z której równie delikatnie wznosi się siodło boczne, opadające dość płasko ku pępkiowi. Wspomniany *Torn. Holzapfeli* Frech. niema zupełnie pępka, różni się też rzeźbą zupełnie.

7. *Protornoceras Siemiradzkiej* n. sp. (Tab. II. fig. 7 a i 7 b) 45 egzemplarzy rozmaitej bardzo wielkości, przeważnie jednak mających więcej niż 10 mm średnicy. Rozmiary kilku:

7.5	—	3.2	—	2.6	—	1.5	—	1.5
8	—	3.6	—	2.7	—	1.6	—	1.6
11	—	5.5	—	4	—	3	—	1.8?
18.5	—	10	—	6	—	6	—	3.2.

Ogólny kształt skorupy dość płaski. Skręcenie dość silne, u okazów młodszych słabsze stosunkowo; wewnętrzny zwój zachodzi u okazów jeszcze nie rozrosłych na przeszło połowę, u starszych zaś na  $\frac{1}{3}$  nawet wysokości zewnętrznego zwoju. Przyrost zwojów na wysokość bardzo silny, podwaja się przeszło na przestrzeni jednego skrętu. Grzbiet zaokrąglony, z wyraźnym rysem spłaszczenia. Pępek stosunkowo niewielki, o krawędzi zaokrąglonej, z śladem daszkowatości. Komora mieszkalna, widoczna tylko na paru egzemplarzach, zdaje się nie przewyższać połowy zwoju. Rzeźba przedstawia wyraźne, promienisto od pępka rozchodzące się dość grube pręgi, słabnące na połowie szerokości boków, oraz równoległe brózdki na grzbiecie, wygięte łukowato i prawdopodobnie sięgające na boki muszli. Koło grzbietu na niektórych okazach widać lekkie esowate wgłębienia, na grzbiecie zaś samym, wyraźne prostolinijne przewężenia. Na jednym z lepiej zachowanych okazów naokoło pępka znać ślad współśrodkowych bardzo delikatnych rowków; również na jednym okazie grzbiet odgraniczony jest od boków dość wyraźnym szerokim wgłębieniem. Szew bardzo charakterystyczny (Tab. I. fig. 7). Zatoka grzbietowa mała, o prawie równoległych bokach i zaokrąglonym spodzie. Siodło grzbie-

<sup>1)</sup> 1902. Fr. Frech.: „*Ueber devonische Ammonoiten*“. Beitr. zur Pal. u. Geol. Öst.-Ung. u. d. Orients. str. 46. Tab. IV. fig. 7.

towe dość wąskie, zaokrąglone, na młodych okazach i wcześniejszych częściach zwojów prawie płaskie, ale ze wzrostem osobnika bardzo silnie podnoszące się i przypominające siodło grzbietowe *Aphyllitesów*. Na połowie przeszło szerokości boków nieco esowatym łukiem rozpoczyna się bezpośrednio siodło boczne, płaskopółkuliste, o połowę krótsze od siodła grzbietowego.

8. *Protornoceras Zuberi* n. sp. (Tab. II. fig. 8.)

22 egzemplarze. Rozmiary niektórych:

6	—	2	—	2	—	1	—	1·2
10	—	4	—	3	—	2·8	—	2·6
13·5	—	6	—	4	—	3	—	2·7.

Ogólny kształt skorupy dość płaski, z śladami jednak kańciaści wskutek rzeźby powierzchni. Skręcenie dość słabe, zwoje wewnętrzne zachodzą mniej więcej na połowę wysokości zewnętrznych. Grzbiet nieco zwężony i słabo spłaszczony. Pępek stosunkowo szeroki, niezbyt głęboki, z spadziastą, zaokrągloną o wyraźnej daszkowatości krawędzią. Komora mieszkalna, widoczna na wielu okazach, zajmuje przypuszczalnie około połowy zwoju. Rzeźba, bardzo charakterystyczna, przedstawia ślady dość grubych pręg, idących od pępka, na połowie szerokości boków słabnących, potem przy grzbiecie zaginających się ku przodowi i delikatnie rozwidlających. Na jednym z najlepiej zachowanych okazów pręgi te przy pępku w paru miejscach na tej samej linii obwodowej formują dość wyraźne okrągławe guzy. Szew (Tab. I. fig. 8.) również charakterystyczny: zatoka grzbietowa mała, o prawie równoległych bokach, siodło grzbietowe płaskie, ciągnące się przez  $\frac{2}{3}$  szerokości boków; za nim maleńka, płytka, ale widoczna zatoka boczna, wreszcie słabo łukowate siodło boczne, w większej części leżące już po za linią owych guzów. Wogóle, szew przypomina *P. Siemiradzki*, jest jednak naogół stale płaski, nie zaś tylko w młodym wieku osobników, różni się też ową małą, ledwie dającą się wyróżnić zatoczką boczną, oraz stosunkiem długości siodła, u *P. Siemiradzki* bowiem siodła są prawie jednakowo długie. Wogóle, jedna to z najciekawszych postaci rodzaju *Protornoceras*.

Rodzaj: *Tornoceras* Hyatt. em. Frech.

9. *Tornoceras lateroconcaum* n. sp. (Tab. II. fig. 9.).

Zaledwie 3 egz. Rozmiary dwóch:

7 — 3·2 — 2 — 1·6 — 1?

9 — 4·6 — 2·5 — 1·8 — 0·7.

Skorupa naogół płaska. Charakterystyczne w pobliżu grzbietu delikatne, ale wyraźne zupełnie wklęsnięcie boków. Grzbiet płaski wyraźnie, z krawędziami zaokrąglonemi. Pępek mały, zmniejszający się wskutek silniejszego skrećenia muszli z wiekiem, o ostrej spadzistej krawędzi. Komory mieszkalnej brak. Rzeźby widoczne są jakieś ślady zaledwie, nadzwyczaj jednak słabe, nie pozwalające rozpoznać kształtów. Szew (Tab. I. fig. 9.) przedstawia wązką a głęboką zatokę grzbietową, wązkie zaokrąglone siodło grzbietowe, dość stromo opadające na boki i tworzące dość szeroką, wązko u spodu zaokrągloną zatokę boczną, z której nieco niżej poziomu wysokości siodła grzbietowego delikatnym łukiem załamuje się i ku pępkowi opada siodło boczne, na długość zajmujące połowę szerokości boków.

10. *Tornoceras Lewiński* n. sp. (Tab. II. fig. 10.).

3 egzemplarze ułamkowe, skutkiem czego nie pozwalające określić bliżej wymiarów; największy ma około 18 mm średnicy, przy 4·6 mm grubości. Kształt skorupy równomiernie płaski, jak u *T. dorsatum* Wedek. Skrećenie zupełne; wewnętrzny zwój zachodzi na  $\frac{1}{3}$  wysokości zewnętrzne. Grzbiet wązki, płasko zaokrąglony. Pępka brak, bądź bardzo mały (na okazach posiadanych wskutek zdeformowania zupełnie nie widać). Komora mieszkalna nie znana. Rzeźba przedstawia ślady silnych pręg przez całą szerokość boków, zakrzywionych półkuliście i jedna w drugą zlekka zachodzących. Szew (Tab. I. fig. 10.) przedstawia wązką i dość głęboką zatokę grzbietową, dość wązkie, bo prawie głównie na grzbiecie położone, płasko zaokrąglone siodło grzbietowe, opadające stosunkowo stromo na boki i tworzące szeroką, o płaskim dnie zatokę, za którą wznosi się silnym łukiem na połowę jednak wysokości siodła grzbietowego, siodło boczne, zajmujące więcej niż połowę szerokości boków.

11. *Tornoceras pseudobilobatum* n. sp. (Tab. II. fig. 11).  
37 egzemplarzy. Rozmiary niektórych :

6·5	—	4	—	3	—	1·2	—	0
10	—	5·2	—	4·5	—	2	—	0
13	—	7·5	—	6·1	—	2·5	—	0
16	—	8	—	6·5	—	4	—	0
20	—	13	—	8	—	6	—	0

Kształt skorupy średnio wypukły. Skręcenie zupełne; wewnętrzne zwoje objęte do połowy wysokości zewnętrznych. Grzbiet zaokrąglony z śladem spłaszczenia, wyraźniejszego na okazach większych rozmiarów. Pępka brak zupełnie. Komora mieszkalna widoczna tylko na niewielu okazach i zajmuje co najmniej połowę zwoju. Istnienie przewężeń wskazuje, że otwór gębowy był zacieśniony i od strony grzbietowej wycięty nieco. Rzeźba ujawnia słabe ślady jakichś pręg, skośnie promienisto rozchodzących się od pępka, które jednak bliżej rozpoznać niepodobna. Szew (Tab. I. fig. 11.) przedstawia: małą, o trójkątnym zarysie zatokę grzbietową, siedło grzbietowe płaskie, zlekka tylko opadające do niecałej połowy szerokości boków, załamujące się tu w małą i płytką zatoczkę boczną, za którą wznosi się stromym i silnie wygiętym łukiem siedło boczne, esowato opadające ku centrum pępkowemu, tworząc jakby drugą boczną zatokę, czem właśnie przypomina *T. bilobatum* W e d e k. Od tej ostatniej formy gatunek opisywany różni się głównie płaskością siedła grzbietowego. Nie ulega wątpliwości, że zarówno ta postać, jak i wyżej opisany *Protornoceras bilobatiforme* n. sp. są w pewnym i bliskim nawet powinowactwie z *T. bilobatum* W e d e k.

Nowy rodzaj: *Polonoceras* nov. genus.

18 okazów w moim zbiorze przypada na ten nowy i godny uwagi rodzaj. Ogólnym wyglądem wszystkie przypominają najbardziej *Protornocerasy*, ale główną cechą, która zmusza wydzielić je w nową zupełnie grupę afyllitidów, jest niezmiernie charakterystyczny szew, cechujący się prócz wogóle, swojej formy budową w szczegółach, ostrym kątem załamania bocznego siedła. Cecha ta jest tak wybitna już na pierwszy rzut oka, że nie można jej uważać za objaw zmienności indywidualnej lub gatunkowej; nie występuje ona w żadnej innej

znanej formie goniatytów zarówno dewońskich jak i późniejszych. W rodzaju tym udało mi się rozróżnić dwie zaledwie postacie gatunkowe.

12. *Polonoceras latum* n. sp. (Tab. II. fig. 12).

17 egzemplarzy. Rozmiary kilku:

5·6	—	2·5	—	2·5	—	1·1	—	0·5
7·5	—	4·2	—	3·2	—	2	—	0·6
10·5	—	5·5	—	4·8	—	2·2	—	0·7
14	—	7·2	—	6	—	4	—	1·2

Kształt skorupy średniowypukły. Skręcenie silne; wewnętrzne zwoje zachodzą na  $\frac{1}{3}$  wysokości zewnętrznych. Grzbiet zaokrąglony. Pępek dość mały, słabo wzrastający, o krawędzi zaokrąglonej, z wyraźnym jednak zarysem daszkowatości. Komora mieszkalna widoczna na jednym tylko egzemplarzu i tylko częściowo; przypuszczalnie zajmuje około połowy długości zwoju. Rzeźba ujawnia słabe ślady pręg, przy pępku silniej występujących i słabo skośnych. Na niektórych okazach ślady niezbyt silnych łukowatych przewężeń grzbietowych. Szew (Tab. I. fig. 12): zatoka grzbietowa mała i ostra, siedło grzbietowe wraz z zatoką boczną tworzy poziomo leżące odwrotne płaskie *s*, zajmujące połowę boków muszli; drugą połowę szerokości zajmuje lekkim łukiem opadające ku pępkowi siedło boczne, ostro, pod prostym niemal kątem odcinające się od ściany zatoki bocznej.

13. *Polonoceras planum* n. sp. (Tab. II. fig. 13). Jeden tylko egzemplarz, lecz nadzwyczaj charakterystyczny, o rozmiarach: 9·2 — 5 — 1·7 — 3 — 0?. Skorupa bardzo płaska, z lekkim tylko wzniesieniem boków ku pępкови. Skręcenie zupełne; wewnętrzny zwój zachodzi na blisko połowę wysokości zewnętrznego. Grzbiet zupełnie płaski, ostro odcinający się od boków. Pępka brak, a raczej jego ślad tylko. Komora mieszkalna nie znana. Rzeźby żadnej nie widać na okazy. Szew (Tab. I. fig. 13.) przedstawia: zatokę grzbietową trójkątną, dłuższą niż szerszą, siedło grzbietowe wązko zaokrąglone, opadające słabym gotyckim łukiem i tworzące szeroką stosunkowo zatokę boczną, za którą ostro odcinając się na tej samej wysokości co poziom siedła grzbietowego, prawie płasko biegnie ku centrum pępkowemu siedło boczne.

Z rodziny: *Gephyroceratidae*.

Rodzaj: *Gephyroceras* (Hyatt) Holzapfel.

14. *Gephyroceras Niedzwiedzki* n. sp. (Tab. II. fig. 14.)

4 egzemplarze. Rozmiary dwóch 10 — 6 — 5 — 4 — 0  
18 — 10·5 — 8 — 6 — 0.

Kształt skorupy średnio wypukły. Skręcenie zupełne; wewnętrzny zwój zachodzi do połowy wysokości zwoju zewnętrzno. Grzbiet zaokrąglony, na wewnętrznych zwojach bardziej ostrawy. Pępka brak. Komora mieszkalna nieznana. Rzeźby ślady nie dające odcyfrować kształtów. Szew (Tab. I. fig. 14.) przedstawia największe podobieństwo do szwu *G. superstes* Wed.<sup>1)</sup>. Posiada: ostrą i dosyć głęboką zatokę grzbietową, szerokie, o lekko opadającym płaskim grzbiecie siodło grzbietowe, głęboką, ostrawo zakończoną pierwszą zatokę boczną, o połowę węższe od siodła grzbietowego, zaokrąglone kulisto pierwsze siodło boczne, za nim dość szeroką, również ostrą u spodu drugą boczną zatokę, wreszcie drugie niskie siodło boczne, prostopadle prawie opadające i tworzące ślad zatoki pępkowej (trzeciej bocznej).

Rodzaj: *Beloceras* Hyatt.

15. *Beloceras acutodorsatum* n. sp. (Tab. II. fig. 15 a i 15 b.)

Dwa ułamkowe egzemplarze o rozmiarach przewyższających znacznie rozmiary wszystkich innych okazów mojego zbioru, mianowicie mniejszy ma 31 — ? — 5? — ? — 12 mm; większy zaś około 50 mm średnicy i 20 mm szerokości pępka. Skorupa zupełnie prawie płaska, o nierównomiernie wypukłych bokach, słabo skręcona, o grzbiecie zupełnie ostrym. Pępek stosunkowo wielki. Komora mieszkalna nie znana. Charakterystyczną jest rzeźba skorupy, na okazach obydwu, choć tylko jądrach, silnie występująca w postaci wyraźnych, zwłaszcza na bokach bliżej grzbietu, słabo łukowatych żeber. Szew (Tab. I. fig. 15.) widoczny pod silną dopiero lupą i jedynie ułamkowo, przedstawia typowo belocerasową łamaną wielozatokową linię, w ogólnym zarysie najbardziej przypominającą szew *Beloceras praecursor* Frech.<sup>2)</sup>. Ten ostatni gatunek jest jednak z naj-

<sup>1)</sup> 1908. Wedekind l. c. str. 575. Tab. XXXIX fig. 38. Tab. XL fig. 5a.

<sup>2)</sup> 1902. Frech. l. c. str. 61. Tabl. IV. fig. 11.

bardziej dolnego Dewonu. Pewne podobieństwo w skręceniu muszli okazuje też *Bel. Kayseri* Holz. <sup>1)</sup>

Z rodziny *Cheiloceratidae*.

Rodzaj: *Dimeroceras* Hyatt.

16. *Dimeroceras Kontkiewiczzi* n. sp. (Tab. II. fig. 16).

Dwa egzemplarze o rozmiarach: 17 — 9 — 13 — ? — 1·5  
20 — 11 — 15 — ? — 2.

Kształt skorupy pękato-kulisty. Skręcenie zupełne; wewnętrzny zwój zachodzi do połowy wysokości zewnętrznego. Grzbiet okrągły. Pępek małeńki, o zaokrąglonej krawędzi. Komora mieszkalna zajmuje prawie cały zwój, jak to widać na mniejszym z okazów. Rzeźba niewidoczna. Przewężenie znać tylko jedno. Szew (Tab. I. fig. 16.) stanowi: dosyć głęboka, zaokrąglona u spodu i niezbyt szeroka zatoka grzbietowa, dwa razy szersze od niej płasko zaokrąglone siedło grzbietowe, za nim wązka, dwa razy głębsza niż zatoka grzbietowa, nieco niesymetryczna zatoka boczna, wreszcie za nią przeszło połowę szerokości boku zajmujące, dość płasko zaokrąglone siedło boczne i ślad drugiej bocznej zatoczki, niknący przy pępku. Najpodobniejszy szew spotykamy u *Dimeroceras Gumbeli* Wedek. <sup>2)</sup> i *D. Beneckeii* Wedek. <sup>2)</sup>

Dla ogólnej orientacji w stosunkach liczbowych mojego całego materiału podaję na str. 523 stosowną tabliczkę.

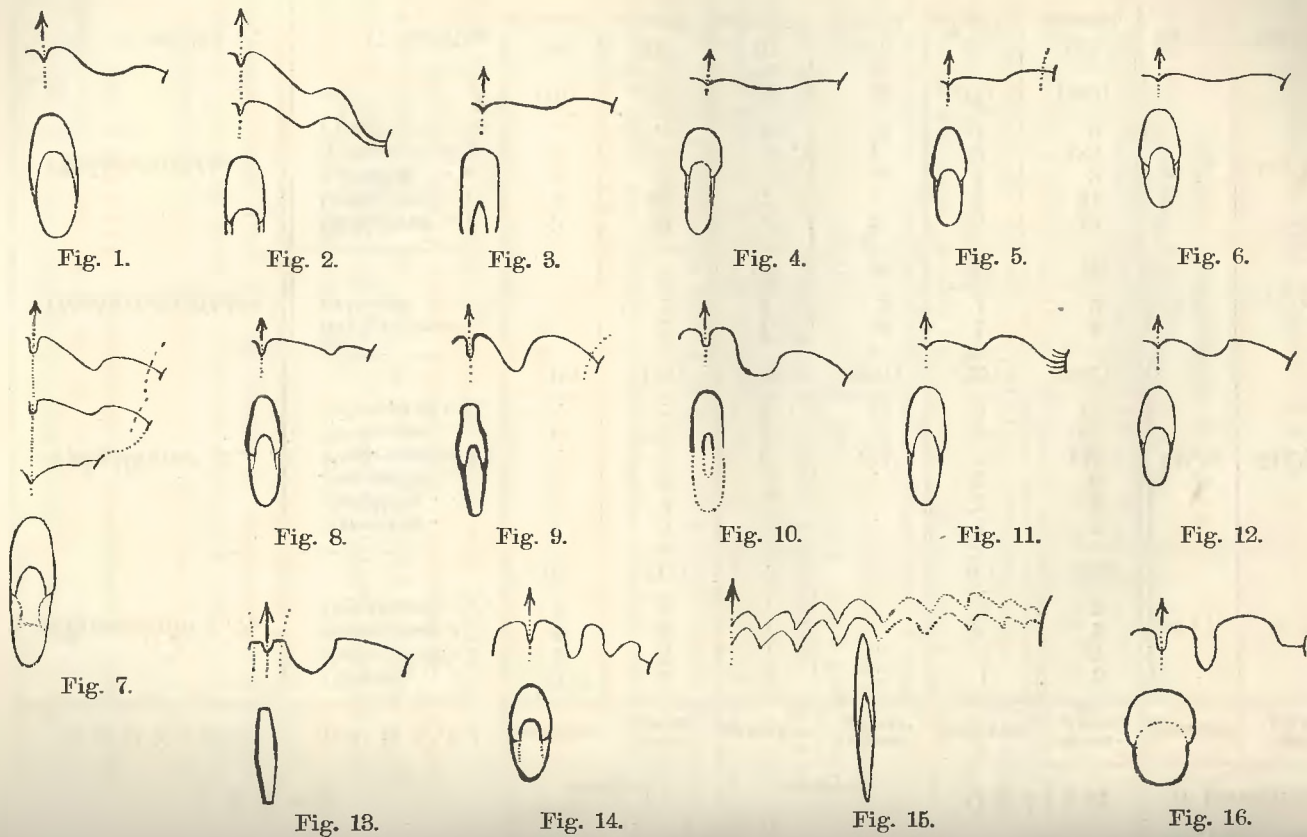
Z ogólnej liczby form przezemnie posiadanych gatunki nowe stanowią 38% (16 gat. na 42). Odsetka ich brana odnośnie do ilości egzemplarzy jest nieco mniejsza, wynosi mianowicie 32% (215 egz. na 667).

Poczuję się w tem miejscu do obowiązku złożenia podziękowania panu Prof. Dr. R. Zuberowi, dyrektorowi Zakładu, w którym pracę tę miałem możność wykonać, oraz panu Prof. Dr. J. Siemiradzkiemu za wielokrotną życzliwą radę i pomoc.

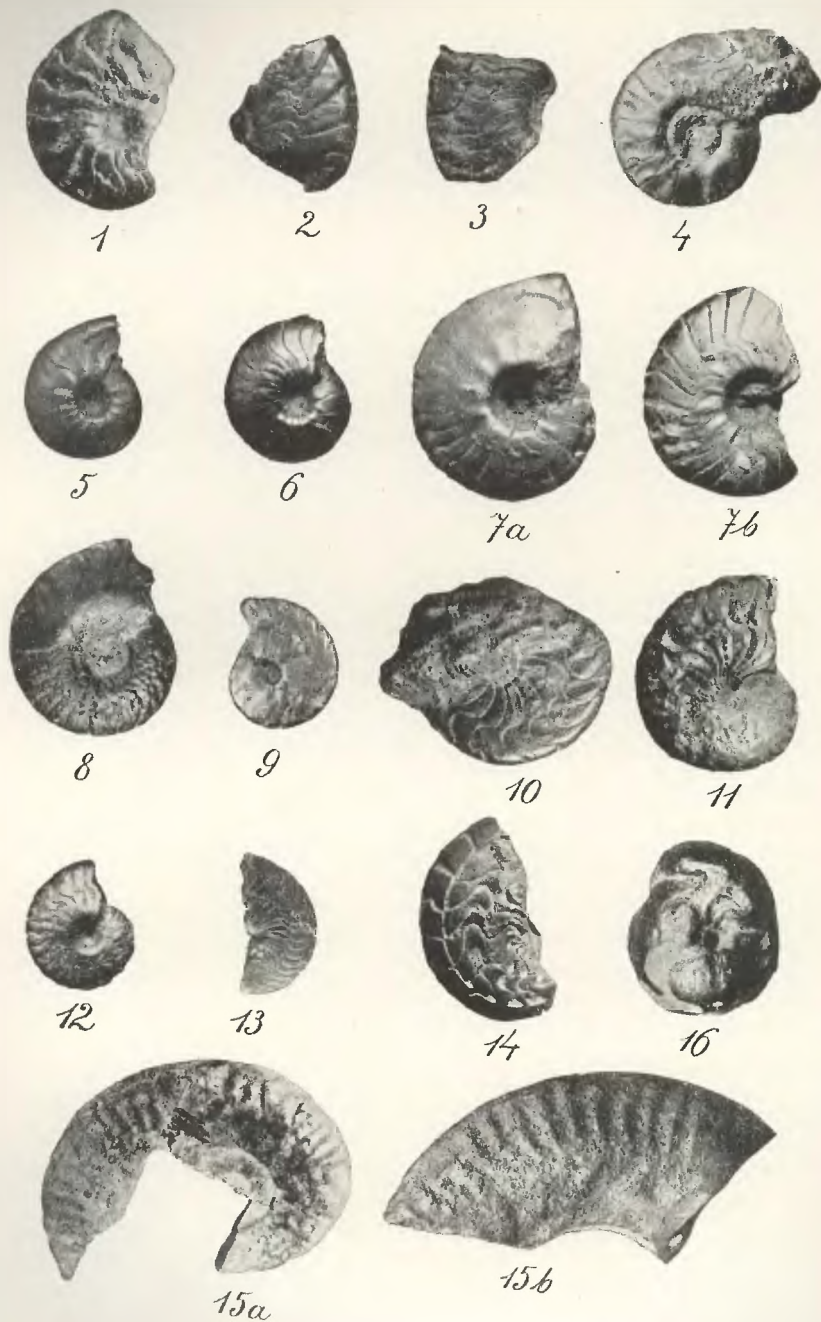
<sup>1)</sup> 1882. Holzappel: „*Goniatitenkalk d. Martenberges b. Adorf*“. Paläontographica Bd. 28. str. 238. t. 65. fig. 7—10.

<sup>2)</sup> 1908. Wedek. l. c. str. 601. Tab. XXXIX. fig. 42. i str. 602. Tab. XXXIX. fig. 31.

N a z w a		I l o ś ć				O g ó l e m		W p r o c e n t e	
		znanych		nowych					
R O D Z I N A	R O D Z A J	gatunków	egzem- plarzy	gatunków	egzem- plarzy	gatunków	egzem- plarzy	gatunków	egzem- plarzy
<i>Clymeniidae</i> . . . .	<i>Clymenia</i> . . . .	1	3	.	.	1	3	} 14 $\frac{1}{3}$ %	} 2 $\frac{1}{5}$ %
	<i>Rectoclymenia</i> . .	2	7	.	.	2	7		
	<i>Genuclymenia</i> . .	1	2	.	.	1	2		
	<i>Oxyclymenia</i> . . .	2	5	.	.	2	5		
	(6)	(17)	.	.	(6)	(17)			
<i>Aphyllitidae</i> . . . .	<i>Gyroceras</i> . . . .	1	7	.	.	1	7	} 54 $\frac{1}{7}$ %	} 54 $\frac{1}{2}$ %
	<i>Aphyllites</i> . . . .	1	4	.	.	1	4		
	<i>Anarcestes</i> . . .	2	6	.	.	2	6		
	<i>Protornoceras</i> ng.	.	.	8	146	8	146		
	<i>Tornoceras</i> . . .	6	138	3	43	9	181		
	<i>Polonoceras</i> ng..	.	.	2	18	2	18		
(10)	(155)	(13)	(207)	(23)	(362)				
<i>Gephyroceratidae</i> . .	<i>Gephyroceras</i> . .	.	.	1	4	1	4	} 5%	} 0 $\frac{1}{9}$ %
	<i>Beloceras</i> . . . .	.	.	1	2	1	2		
	.	.	(2)	(6)	(2)	(6)			
<i>Cheiloceratidae</i> . . .	<i>Cheiloceras</i> . . .	3	42	.	.	3	42	} 26%	} 42 $\frac{1}{4}$ %
	<i>Centroceras</i> . . .	4	51	.	.	4	51		
	<i>Aganides</i> . . . .	1	2	.	.	1	2		
	<i>Sporadoceras</i> . .	2	185	.	.	2	185		
	<i>Dimeroceras</i> . . .	.	.	1	2	1	2		
	(10)	(280)	(1)	(2)	(11)	(282)			
4 rodziny . . .	17 rodzajów	26 gatunków	452 egzempl.	16 gatunków	215 egzempl.	42 gatunków	667 egzempl.	100%	100%



Tablica II.



R É S U M É.

L'auteur donne une liste des ammonites trouvées dans les schistes du Dévonien supérieur de Kielce en Pologne et décrit 16 espèces nouvelles, parmi lesquelles 10 appartiennent à deux genres nouveaux (*Protornoceras* et *Polonoceras*). La collection entière contient 667 échantillons généralement de petite taille.

Objaśnienia tablicy II-ej \*).

Fig. 1.	<i>Protornoceras</i>	<i>aphyllitiforme</i>	n. sp.	2:1	wielk. natur.
Fig. 2.	„	<i>bilobatiforme</i>	n. sp.	3:2	„ „
Fig. 3.	„	<i>kielcense</i>	n. sp.	3:2	„ „
Fig. 4.	„	<i>mirabile</i>	n. sp.	3:2	„ „
Fig. 5.	„	<i>ornatum</i>	n. sp.	3:2	„ „
Fig. 6.	„	<i>polonicum</i>	n. sp.	3:2	„ „
Fig. 7 a i 7b	„	<i>Siemiradzki</i>	n. sp. 2 osobniki	3:2	„ „
Fig. 8.	„	<i>Zuberi</i>	n. sp.	2:1	„ „
Fig. 9.	<i>Tornoceras</i>	<i>lateroconcaum</i>	n. sp.	2:1	„ „
Fig. 10.	„	<i>Lewiński</i>	n. sp.	3:2	„ „
Fig. 11.	„	<i>pseudobilobatum</i>	n. sp.	3:2	„ „
Fig. 12.	<i>Polonoceras</i>	<i>latum</i>	n. sp.	3:2	„ „
Fig. 13.	„	<i>planum</i>	n. sp.	2:1	„ „
Fig. 14.	<i>Gephyroceras</i>	<i>Niedźwiedzki</i>	n. sp.	3:2	„ „
Fig. 15 a i b	<i>Beloceras</i>	<i>acutodorsatum</i>	n. sp. 2 osobniki	4:3	„ „
Fig. 16.	<i>Dimeroceras</i>	<i>Kontkiewiczi</i>	n. sp.	4:3	„ „

\*) Ta sama numeracya odnosi się do tablicy I-ej, należy tylko pamiętać, że na niej rysunki są w innej zupełnie, bardzo zresztą rozmaitej w stosunku do naturalnej wielkości okazów skali.

## Przyczynek do metodyki pomiarów długości linii krzywych na kartach

[Beitrag zur Methodik der Längenmessung krummer Linien auf geographischen Karten],

napisał

Dr. MAURYCY GOLDSCHLAG.

Zadanie mierzenia długości na kartach geograficznych jest dość dawne. Prawie w każdym podręczniku kartografii znajdujemy rozprawę o metodach kartometrycznych i o ich usterkach, zawsze jednak bez dostatecznego materiału cyfrowego. Dyskutują więc o tem W. Hammer <sup>1)</sup>, A. Penck <sup>2)</sup>, C. E. M. Rohrbach <sup>3)</sup>, Zöppritz-Bludau A. <sup>4)</sup>, E. Zondervan <sup>5)</sup> i inni.

Zachęcony przez prof. dra E. Romera, zająłem się metodą instrumentalną mierzenia długości linii krzywych, a więc kartometrem (kurwimetrem) i cyrkiem, pomijając metody inne,

---

<sup>1)</sup> Hammer W. E.: Die Fortschritte der Kartenprojektionslehre der Kartenzeichnung und Kartennmessung, nebst Einleitung über neue Arbeiten zur Geschichte der Kartographie. Geogr. Jrb. hrsg. v. H. Wagner, 17, 41—90, specyalnie 80—88 (1894).

<sup>2)</sup> A. Penck: Morphologie der Erdoberfläche. 1, 82—89. Stuttgart (1894). (Bibl. geogr. Handbücher hrsg. v. F. Ratzel).

<sup>3)</sup> Rohrbach C. E. M.: Zur mathematischen Behandlung geographischer Probleme Festschr. für Frhr. v. Richthofen, pag. 345—462. Berlin (1893).

<sup>4)</sup> Zöppritz K.: Leitfaden der Kartenentwurfslehre. In zweiter neu bearbeiteter Auflage hrsg. von A. Bludau. 2, 85—90. Leipzig (1908).

<sup>5)</sup> Zondervan E.: Allgemeine Kartenkunde. pag. 161—178. Leipzig (1901).

które nie dają ścisłych rezultatów, jak n. p. metoda W. Halbfassa <sup>1)</sup> lub K. Peuckera <sup>2)</sup> i in.

**Zasada pomiaru.** — Kartometrów mamy bardzo wiele typów. Już Hammer W. <sup>3)</sup>, który zajął się najskrupulatniej kartometrem, wspomina w r. 1894 o 10 typach, zaznaczając, że nie sili się na zebranie kompletu. Ich konstrukcyja różni się wprawdzie w szczegółach niekiedy bardzo znacznie, zasada jest jednak ta sama. Mierzymy długość danej linii krzywej kółkiem zębataem lub gładkiem, którego obwód dokładnie znamy. Obroty kółka przenosi się śrubą na wskazówkę, posuwającą się po podziałce, bądźto milimetrowej, bądźto, jak u kurwimetrów t. zw. zegarowych, po podziałce przeliczonej już na kilometry czy metry. W tym drugim przypadku przyrząd jest specjalnie przystosowany do jednego rodzaju podziałki karty.

Jeżeli podziałka karty jest milimetrowa, natenczas długość rzeczywistą danej linii znajdujemy ze zwykłego wzoru:

$$L = l \cdot p \quad (1)$$

w którym L jest długością szukaną, l równa się długości odczytanej na podziałce kurwimetru, p wreszcie równa się podziałce karty.

Pomiary cyrklem uskutecznia się z zachowaniem dobrze znanej i niezmiennej rozwartości cyrkla. Przez posuwanie cyrkla wzdłuż danej linii i liczenie ilości zrobionych kroków cyrklowych, znajdujemy szukaną długość za pomocą wzoru:

$$L = N \cdot x \cdot p, \quad (2)$$

gdzie N oznacza ilość kroków, x rozwartość cyrkla, a L i p ma to samo znaczenie, jak we wzorze (1).

Atoli rezultaty takich pomiarów, wykonanych z grubsza, odbiegają często od rzeczywistości. Każdy pomiar jest obarczony szeregiem błędów, których wielkość i źródło musimy poznać, abyśmy je mogli później wyeliminować.

---

<sup>1)</sup> Halbfass W.: Die Morphometrie der europäischen Seen. Ztf. Ges. f. Erdk. Berlin (1903), 592—622.

<sup>2)</sup> Peucker K.: „Mittlerer Böschungswinkel“ und „wirkliche Oberfläche“ topographischer Formen. C. R. Congrès intern. Géogr. Berne (1891). 5, I 543—557.

<sup>3)</sup> Hammer l. c. pag. 81.

**Błędy pomiaru.**— Przyczyna błędów pomiarów kartometrycznych może być w instrumencie, w karcie, na której pomiary przeprowadzamy i wreszcie w osobie pomiaru dokonywującej.

Zaczynam od błędów instrumentu<sup>1)</sup>. Tkwią one w konstrukcji przyrządu, w jego mechanizmie i w jego podziałce.

Kółko zębate kartometru, którego obwodem mierzymy długość danej linii, jest podstawą stożka ściętego którego karbowana pobocznica stoi w związku ze śrubą, na której umieszczona jest wskazówka. Zęby na podziałce i pobocznicy są na razie rzeczą obojętną, gdyż chodzi nam o obwód podstawy, który jest znany. Ważniejszą natomiast częścią jest śruba wskazówkowa. Nietylko jej krok musi mieć jednakową wysokość, ale i obwód jej musi być ilością stałą, gdyż tylko w tym przypadku mutra, na której umieszczona jest wskazówka, może do niej mocno przylegać. Nierówny krok jest powodem, że rezultaty pomiarów równych długości są różne; zmienna grubość śruby powoduje t. zw. martwy krok, przez to, że między mutrą a śrubą wciska się powietrze.

Wszystkie błędy konstrukcyjne instrumentu sumują się w rezultacie pomiaru — w liczbie. Liczbę odczytujemy na podziałce kurwimetru, w której wykonaniu technicznym leży także pewne źródło błędu. Instrument dobry powinien mieć kreski podziałki bardzo subtelne. Tymczasem instrumenty, t. zw. ołówkowe, mają kreski grubości nieraz stosunkowo znacznej, nie mówiąc już o kresce na wskazówce, która nieraz dochodzi do  $\frac{1}{4}$  mm grubości. Bardzo wadliwe pod tym względem są t. zw. kurwimetry zegarowe, których wskazówka jest niekiedy 0.5 mm gruba. Grubość wskazówek i kresek podziałki jest znaczną przeszkodą w ścisłym odczytywaniu instrumentu.

Z powodu tych błędów linia prosta, możliwie dokładnie zmierzonej długości, posiada w różnych odstępach kurwimetru, rozmaitą długość. A więc dla linii 100 mm odczytałem na kurwimetrze cyfry następujące: (Tab. I).

---

<sup>1)</sup> Wszystkie pomiary w niniejszej pracy wykonano jednym kartometrem ołówkowym.

**Tabela I.**

Pomiary 100-milimetrowej linii prostej w różnych odstępach podziałki.

Odstępy podziałki	Położenie wskazówki		Długość linii	
	1.	2.	1.	2.
0 - 100	98	98	98	98
100 - 200	198	197	100	99
200 - 300	297	295	99	98
300 - 400	395	393	98	98
400 - 500	493	491	98	98
500 - 600	593	592	100	101
600 - 700	692	690	99	98
700 - 800	791	789	99	99
800 - 900	890	888	99	99
900 - 1000	990	988	100	100

Z tabeli I wynika, że jednostka miernicza użytego instrumentu zmienia się w przytoczonych odstępach podziałki. Aby ten błąd wyłączyć, musimy obliczyć, jakiej średniej wartości rzeczywistej odpowiada jednostka kurwimetru, to znaczy, musimy znaleźć stałą instrumentu. Rzecz naturalna, że stała ta dla każdego instrumentu jest inna, a dla kurwimetrów zegarowych, mających kilka podziałek, stała ta dla każdej podziałki ma inną wartość.

Metodę obliczenia stałej podaje Zöppritz-Bludau <sup>1)</sup>. Rysuje on linje różnego kształtu, których długość doskonale zna, i mierzy je kurwimetrem. Iloraz sumy długości otrzymanych w pojedynczych pomiarach i sumy wartości rzeczywistych, daje nam stałą, przez którą musimy pomnożyć wszystkie nasze pomiary, aby otrzymać wartość długości, zbliżoną do rzeczywistości. Przy obliczeniu stałej posługiwałem się jedynie liniami prostymi, a to z tego względu, że w łukach lub kołach duże znaczenie ma obwód koła (zob. niżej).

Opierając się na pomiarach, podanych w powyższej tabeli, obliczam stałą mego instrumentu z wyników kolumny 1.  $k_1 = 1.0101$ , z kolumny 2.  $k_2 = 1.0121$  czyli średnio:

$$k = 1.0111$$

<sup>1)</sup> Zöppritz-Bludau l. c. 2, pag. 85-90.

W cyrkle błąd instrumentu jest nieznaczący. Posługujemy się bowiem przyrządem, którego ramiona są połączone poprzecznicą przyśrubowaną. W takim tylko razie ramiona cyrkla dadzą się utrzymać w niezmiennącej się rozwartości. Obliczenie stałej rozwartości cyrkla przeprowadza się w ten sam sposób, jak obliczenie stałej kurwimetru, tylko że empirycznie znaną długość linii dzieli przez ilość kroków cyrklowych, zrobionych na danej linii. Iloraz jest stałą cyrkla. Należy jednak zwrócić uwagę, że „stała“ cyrkla ma jedynie znaczenie chwilowe, odpowiadające każdorazowej rozwartości. Dla kontroli należy zawsze obliczyć stałą przed rozpoczęciem i ponownie po zakończeniu jednej seryi pomiarów.

**Wpływ karty.**— Błąd w pomiarze tkwić może także w karcie, w skutek kształtu krzywicy, którą mamy zmierzyć.

Linie, składające się z szeregu łuków, możemy zmierzyć dokładnie kartometrem tylko wtedy, gdy promień krzywizny łuków jest większy od promienia koła kurwimetrowego. Przy łukach o promieniu mniejszym kurwimeter nie posuwa się po linii właściwej, ale po ich cięciwie, rezultat więc zawsze będzie mniejszy. Z linii lekko falistych, a więc składających się z szeregu łuków o długości nieznaczącej, ale o promieniu krzywizny zbliżającym się do  $\infty$ , kurwimeter robi linię prostą. Linie proste dają się kurwimetrem zmierzyć dokładnie. Dla dokładności pomiarów linii krzywicy mamy więc określone granice, które najlepiej uwydatnić się dają na linii liczbowej. Dokładny pomiar rozpoczyna się od punktu uzmysławiającego wielkość promienia koła kurwimetru, a kończy się w pewnym punkcie niezbyt odległym od  $\infty$ . Od  $\infty$ , a więc od początku linii prostej rozpoczynają się znowu pomiary dokładne. Mamy więc w ten sposób oznaczone trzy punkty, między którymi możemy zmierzyć dokładnie dane odległości, z tych dwa są dokładnie oznaczone, trzeci tylko jakościowo.

Dokładność wartości uzyskanych przy pomiarach linii łamanych prostych zależy od tego, czy kąt, jaki dwa odcinki między sobą zawierają, posiada wierzchołek ostry spiczasty, czy okrągły łukowaty. — W przypadku pierwszym następuje przedłużenie, albo skrócenie, zale-

źnie od tego, gdzie kurwimeter obrócimy. Jeżeli zatrzymamy go przed samym wierzchołkiem kąta, następuje skrócenie, gdyż przez zwrot przyrządu odcinamy wierzchołek kąta. Jeżeli natomiast instrument zatrzymamy na samym wierzchołku, to przy obrocie przyrządu musimy bardzo często zboczyć z linii mierzonej, zakreślając odległość równą długości odstępu dwóch ząbków koła. W przypadku drugim, jeżeli łuczek ma promień nieznacznej krzywizny, następuje zawsze skrócenie.

W pomiarach cyrklem długość łuków mierzymy cięciami. Dokładność pomiaru jest zależna od rozwartości cyrkla i od stosunku, w jakim rozwartość cyrkla pozostaje do wielkości średnicy koła, do którego dany łuk należy. — Dokładność jest tem większa, im mniejszym ułamkiem długości średnicy jest rozwartość cyrkla. Załóżmy, że mierzę długość jakiegoś łuku cyrklem o rozwartości 2 mm. W takim razie błąd, jaki popełniam w pomiarze łuku, którego koło posiada średnicę w stosunku do rozwartości cyrkla bardzo dużą, jest minimalny, rozkładam bowiem to koło na wielobok wpisany. Jeżeli natomiast tą samą rozwartością mierzę łuk, albo półkoło należące do koła  $2r=2\text{ mm}$ , to otrzymuję dla półkoła rezultat o 1.57 razy mniejszy od długości rzeczywistej, gdyż tutaj otrzymuję przez pomiar tego łuku długość równą długości średnicy! — Łuków mniejszych od półkoła taką rozwartością już wogóle zmierzyć nie można <sup>1)</sup>.

W pomiarach długości, o których porównanie chodzi, np. brzegu lewego i prawego jakiejś rzeki, musi się zwrócić uwagę na bieg sekcyi. W wielu atlasach odbija się, dla lepszej orientacyi, krawędziowe boczne partye jednego arkusza na arkuszu przyległym. Tak dzieje się np. na kartach atlasu Siegfrieda, gdzie partye graniczne na sekcyach przyległych powtarzają się. Nieuwzględnienie tego szczegółu może spowodować znaczne błędy w rezultacie. Analogiczny przypadek zachodzi w pomiarach długości na jednej sekcyi, np. brzegów rzeki. Serpentynty rzek mogą nieraz biegiem sekcyi tak być

---

<sup>1)</sup> Niektórzy radzą, aby przy pomiarach używać więcej cyrkłów o rozmaitej rozwartości, aby i łuki mniejsze można zmierzyć. Jest to możliwe, ale ma swoje granice.

ucięte, że wartości otrzymane przy pomiarze są zgoła niedoporównania. Klasycznym przykładem takiego ucięcia serpentyny jest sekcyja 1507: Messtischblätter z r. 1908, wyd. 1910, gdzie prawy brzeg Wisły wynosi 6 mm, a lewy 62 mm!

**Zniekształcenie karty.** — Znaczenie deformacyi w pomiarach na karcie podniósł G. Schweizer <sup>1)</sup>. — W nowszych czasach zajął się dokładnie wielkością deformacyi Roncagli <sup>2)</sup>, a praktycznie oznaczył i uwzględnił przy obliczeniu długości Nilu G. H. Lyons <sup>3)</sup>. Karta ulega przy druku wzdłuż jednej osi rozciągnięciu, wzdłuż drugiej ściągnięciu. Skutek jest taki, że podana podziałka się zmienia. Aby więc długość módz dokładnie zmierzyć, należy obliczyć podziałkę karty na nowo, z możliwie największej ilości miejsc i podać jej wartość średnią. Znaczenie ma też gatunek papieru karty, jednak tylko przy pomiarach kurwimetrem.

**Wpływ podziałki.** — Wielkość podziałki jest w pomiarach długości czynnikiem prawie najważniejszym. Ta sama przestrzeń, zmierzona na kartach o różnej podziałce, posiada rozmaitą długość. Cyfry, jakie podaje A. Penck <sup>4)</sup>, różnią się w krańcowych wypadkach o przeszło 50%, mniejsze różnice, chociaż także bardzo znaczne, wykazują pomiary, jakie podali E. Romer <sup>5)</sup> i H. Wagner <sup>6)</sup>.

Dla wykazania wpływu podziałki, przeprowadziłem pomiar Wisły <sup>7)</sup> na karcie 1 : 25000 i 1 : 200000 Dniestru i Sanu <sup>8)</sup> na karcie 1 : 75000 i 1 : 200.000. Pomiary wykonywałem tylko cyrklem, albo tylko kurwimetrem, na karcie 1 : 25000 dla brzegu lewego i prawego zosobna. Średnią z otrzymanych wartości porównywan z wartością otrzymaną na kartach 1 : 75000

<sup>1)</sup> Schweizer G.: Bull. Acad. Imp. des sciences de St. Petersburg Cl. mat. phys. 4, pag. 250, (1845).

<sup>2)</sup> Roncagli: L'Ingenieria civile. 19, Turin (1893).

<sup>3)</sup> Lyons G. H.: Dimensions of the Nile and ito Basin. Geographical Journal. 26, pag. 198—201. London (1905).

<sup>4)</sup> Penck A.: Morphologie, 1, 87.

<sup>5)</sup> Romer E.: O potrzebie pracowni geograficznej na naszych uniwersytetach. Kosmos, 36, 525—536, spec. 526—527. Lwów (1911).

<sup>6)</sup> Wagner H.: Lehrbuch der Geographie. 1, 417. §. 180. 2. Hannover u. Leipzig (1903).

<sup>7)</sup> Messtischblätter 1 : 25000.

<sup>8)</sup> Spezial-Karte von Oesterreich-Ungarn 1 : 75000 i Generalkarte v. Oest.-Ung. 1 : 200000.

lub 1 : 200000, albo 1 : 300.000. Przytoczone cyfry są średniami z przynajmniej dwu pomiarów.

**Tabela II.**  
Dniestr od Maryampola do Zaleszczyk.

Sekcja 1:75000	Długość w metrach		Różnica	
	1:75000	1:200000	w metrach	w ‰
9.XXXII. Monasterzyska .	15900	15120	780	4·3‰
10.XXXII. Tyśmienica-Tłumacz . . . . .	85275	84800	475	0·5‰
10. XXXIII. Jagielnica-Czernelica . . . . .	42975	42800	175	0·4‰
11. XXXIII. Zaleszczyki .	35625	34600	1025	2·9‰

**Tabela III.**  
San od Muniny (Jarosław) do Krzeszowa.

Sekcja 1:75000	Długość w metrach		Różnica	
	1:75000	1:300000	w metrach	w ‰
4. XXVII. Leżajsk . . . . .	26550	<b>26600</b>		
5. XXVII. Jarosław . . . . .	46050	40800	5250	11·4‰
Munina-Krzeszów . . . . .	72600	67400	5200	7·1‰
6. XXVII. Przemyśl . . . . .	70350	65800	4560	6·4‰

**Tabela IV.**  
Wisła.

Przestrzeń	Długość w metrach		Różnica	
	1:25000	1:300000	w metrach	w ‰
Bienkowko do ujścia pow. Neufahr . . . . .	167450	152919	14531	8·6‰
Bienkowko do ujścia pow. Schiewenhorst . . . . .	150037·5	137619	12418·5	8·2‰
Bienkowko do początku Weichseldurchstich . . . . .	142375	130650	11725	8·2‰
Weichseltal-Topolno . . . . .	44231·25	41250	2981·25	6·7‰
Rudak-Weichseltal . . . . .	25500	25452	48	0·1‰
Rudak-Topolno . . . . .	69731·25	67702	2029·25	3·0‰
Bienkowko-Kl. Schlanz . . . . .	105712·5	96750	8962·5	8·4‰
Bienkowko-Neuenburg W.F. . . . .	57275	52500	4775	8·3‰
Neuenburg-Kl. Montau . . . . .	48437·5	44250	4187·5	8·6‰
Neuenburg-ujście p. Neufeld	102512	93450	9062·5	8·8‰
Neuenburg-początek Weichseldurchstich . . . . .	85100	78150	6950	8·1‰
Neuenb.-ujście p. Schiewenh.	92762·5	85119	7643	8·2‰

Różnica, spowodowana podziałką karty, jest dla pomiaru długości Wisły prawie stała. (Fig. 1.). Waha się ona, jeżeli

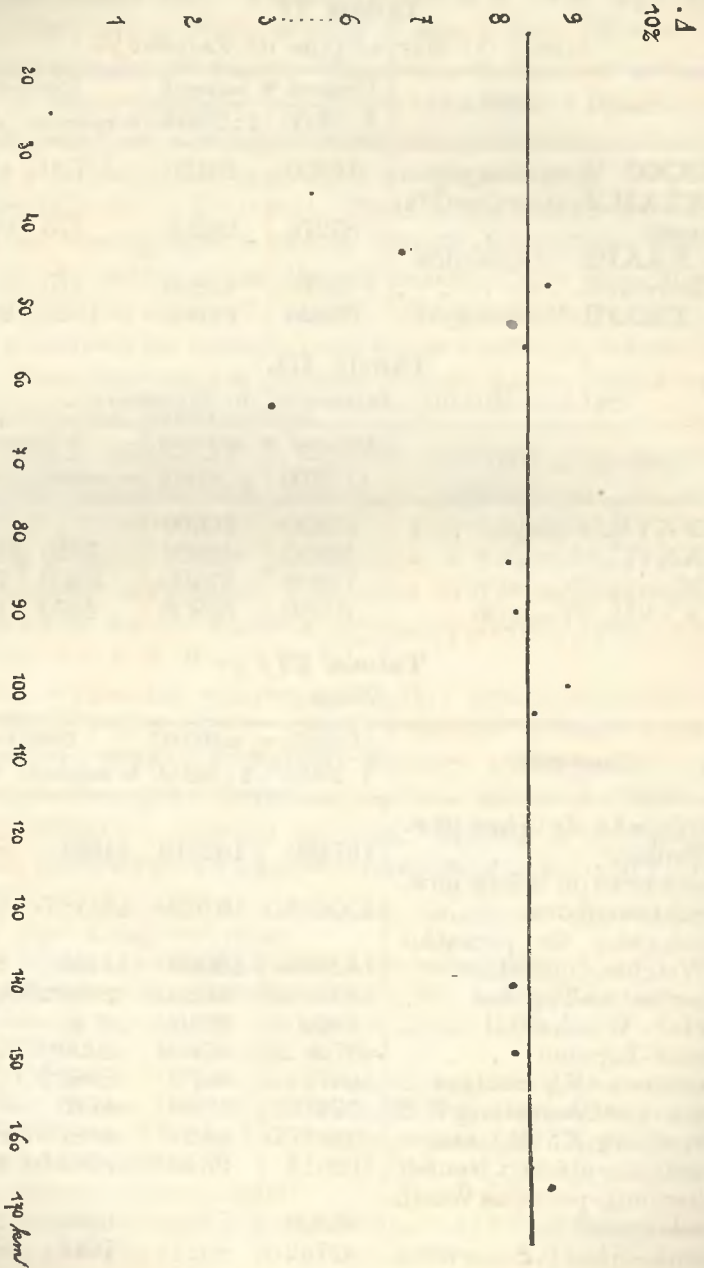


Fig. 1.

nie uwzględnimy wartości 0·1%, 3·7% i 6·7% między 8·1 a 8·6%. — Inaczej na kartach austriackich. Tutaj błędy wahają się między 0·4% a 11·4%, ba nawet jedna przestrzeń na karcie 1 : 200000 jest większą, aniżeli na karcie 1 : 75000. (San na sekcji Leżajsk). Klasycznym przykładem jest długość Wisłoki, kóra na karcie 1 : 300000 (Übersichtskarte von Mitteleuropa) jest stale większa, aniżeli na karcie 1 : 75000. (Tabela V.), a co ciekawsze, wielkość błędu karty niemieckiej jest ilością stałą. (Fig. 1). Świadczy to o niejednolitości i niejednostajności generalizacji na kartach austriackich, podczas gdy na kartach pruskich generalizacja jest po największej części jednolita, to znaczy szczegóły równorzędne, równej wielkości, zostały w równej mierze zgeneralizowane. Nasuwa się więc i tutaj postulat jednolitości generalizacji, postulat przez wielu kartografów często wygłaszany. I tak E. Romer <sup>1)</sup> skarży się na niejednolitość w przeprowadzeniu generalizacji, mówiąc, że w niej „schwollen die Fehlerquellen zu ganz ungeahnter Grösse und in ganz ungeahnten Richtungen an, es kommen da nicht mehr nur die individuellen Auffassungen, sondern auch in Ermanglung einer exakten Anweisung... und als Begleiterscheinung der mühsamen und langatmigen Arbeit der verschiedenartigen seelischen Stimmung zur Geltung“. Łączy się zaś z postulatem jednolitości generalizacji i drugi, po największej części w praktyce niewykonalny i już częściej stawiany, przeprowadzania pomiarów długości na karcie oryginalnej lub na płycie.

**Tabela V.**

Wisłoka od Kądzierza do ujścia.

Przeźrzeń	Długość w metrach			Różnica w m.			Różnica w %		
	a 1 : 25000	b 1 : 75000	c 1 : 300000	a-b	a-c	c-b	a-b	a-c	c-b
Kądzierz-Dąbie .	14850	13875	13938	975	912	63	6·5%	6·1%	0·45%
Przeclaw-Książnice	14400	12075	12120	2325	2280	45	16·1%	15·9%	0·37%
Książnice Ujście .		24300	24422			122			0·49%

<sup>1)</sup> E. Romer: Kritische Bemerkungen zur Frage der Terrain-darstellung. Mitteilungen der Geogr. Ges. in Wien. 52, H. 9 u. 10, pag. 507—538. (1909). Tu też cały szereg przykładów niejednolitej generalizacji.

**Błąd indywidualny.**— Wielka część autorów przypisuje indywidualności bardzo wielkie znaczenie. Tak np. E. Romer <sup>1)</sup>, który rozporządzał szeregiem pomiarów, przez rozmaitych swoich uczniów dokonanych, czyni indywidualność odpowiedzialną za rozbieżność i niezgodność rezultatów pomiarów jednej i tej samej długości. Jest to rzecz naturalna, gdyż nawet nieskontrolowanie przyrządów mierniczych należy położyć na karb indywidualności. Często bardzo zdarza się, że mierzący ustawia cyrkiel na linijce na daną rozwartość tylko „na oko“, sądząc, że kontrola rozwartości cyrkla jest zbędna.

Do błędów indywidualnych zaliczam tylko te, które są wynikiem niedokładnego lub nieumiejętnego obchodzenia się z instrumentem. Tu więc należy: nastawianie wskazówki na punkt zerowy, odczytanie kurwimetru, trzymanie przyrządu, zaczęcie i zakończenie pomiaru. Pierwsze dwie usterki dają się naturalnie zmniejszyć do minimum przy większej wprawie. Kurwimeter musi się trzymać możliwie prostopadle, szczególnie, na który dotychczas w literaturze zwrócił uwagę Krümmel i Eckert <sup>2)</sup>. Co do reszty, to nie trzeba wspominać, że każdy pomiar, jeśli się go powtarza, musi się zacząć zawsze od tego samego punktu i też na jednym i tym samym punkcie zakończyć. (Przy kurwimetrze trudniej, aniżeli przy cyrkle).

Niezgodność rezultatów u różnych autorów pochodzi najczęściej stąd, że nie tylko nie podają oni, na jakiej karcie i jakim instrumentem pomiary przeprowadzali, ale też nie znajdujemy wzmianki, jakiej zasady trzymali się przy pomiarze. A więc niektórzy mierzą długość brzegów, włączając w bieg wszystkie ławice przybrzeżne a pomijając ławice środkowe <sup>3)</sup>, inni nie wliczają ławic przybrzeżnych, ale trzymają się ściśle brzegów, inni wreszcie, jak np. wspomniany G. H. Lyons <sup>4)</sup>,

---

<sup>1)</sup> Romer E.: O potrzebie pracowni geograficznej etc. Kosmos, 36, 527 (1911).

<sup>2)</sup> Krümmel T. und Eckert M.: Geographisches Praktikum für den Gebrauch in den geographischen Übungen an Hochschulen. pag. 47. Leipzig (1908).

<sup>3)</sup> Tej zasady trzymałem się przy wszystkich tutaj podanych pomiarach.

<sup>4)</sup> G. H. Lyons: l. c. Geogr. Journal, 26, pag. 198—201 (1905).

mierzą długość rzeki, idąc jej nurtem, a tam, gdzie rzeka znacznie się rozszerza, brzegiem wypukłym.

Wszystkie błędy, popełniane w pomiarze, odbijają się naturalnie na rezultacie końcowym. Przy pomiarze nie da się pociągnąć granicy, gdzie leży błąd indywidualny, gdzie instrumentalny, a gdzie błąd karty. Różnica leży właśnie w tem, że możemy z pojedynczych rezultatów sobie zdać sprawę z wielkości błędu instrumentalnego czy mapowego, podczas gdy wielkość błędu indywidualnego pozostaje dla nas wielkością nieznaną. Staranne wykonanie pomiaru jest z tego właśnie względu nieodzowne, gdyż (zależnie od podziałki) pomyłka o 1 *mm* powoduje błąd wielkości kilku kilometrów.

Jak znacznie mogą od siebie odbiegać rezultaty pomiarów, wykonanych tymi samymi instrumentami i na tych samych kartach, to najlepszym przykładem cyfry przytoczone przez E. Romera <sup>1)</sup>.

Jeżeli nadto zważymy, że długość rzeki jest wartością zmienną, zależną od jej wieku <sup>2)</sup>, to dochodzimy do ostatecznego wniosku, że nawet przy najskrupulatniejszym wykonaniu pomiaru otrzymujemy zawsze wartość do rzeczywistości zaledwie zbliżoną.

### Stosunek pomiarów kartometrycznych do cyrklowych.—

Z kolei rzeczy musimy dać odpowiedź na pytanie, jaki zachodzi stosunek między rezultatami, otrzymanymi cyrklem, a wartościami, uzyskanymi za pomocą kurwimetra. Czy ten stosunek jest stały, czy też ulega tylko pewnym znaczniejszym wahaniom? Jeżeli ulega wahaniom, to jak je wytłómaczyć? Odpowiedź na te pytania mogłoby nam dać zestawienie otrzymanych wartości, gdyby nie to, że każda linia uzmysławiająca nam bieg rzeki czy drogi, jest linią, która istnieje raz tylko i nie powtarza się, przeto każdy pomiar poszczególnym instrumentem nie powtarza się i jest do pewnego stopnia indywidualny. To źródło błędów, jakim jest sam kształt krzywej, którą mierzymy, nie powtarza się. Z tego względu nie może nam takie

---

<sup>1)</sup> Romer E.: l. c. pag. 527.

<sup>2)</sup> Por. Pawłowski S.: Przyczynek do historii doliny Dniestru. Kosmos, 33, 170—179. Lwów (1918).

zestawienie dostarczyć materiału do wyciągnięcia wniosków ogólnych, może ono nam ewentualnie potwierdzić wnioski, wyciągnięte z rezultatów pomiarów przeprowadzonych i cyrklem i kurwimetrem, na krzywych jednego i tego samego typu.

Do tego celu najstosowniejsze jest koło. Jeżeli wykreśliśmy koło, o empirycznie dokładnie znanym promieniu, a więc i o znanym obwodzie, to porównanie rezultatów, otrzymanych cyrklem i kurwimetrem, daje nam miarę ścisłości metody. Wykreśliłem przeto cały szereg kół, o rozmaitych promieniach, których obwód zmierzyłem cyrklem i kurwimetrem. Niektóre przykłady zawarte są w następującej tabeli:

Tabela VI.

Rzeczywisty		Kurwimeter (średnie)			Cyrkiel		
2 r.	2 r. π	2 r. π	Δ w mm	Δ w ‰	2 r. π	Δ w mm	Δ w ‰
5·6 mm	17·58	15·5	2·08	11·7‰	16	1·58	8·9‰
10 mm	31·4	29·5	1·9	6·5‰	30	1·40	4·45‰
15·5 mm	48·67	49·49	0·83	1·68‰	48	0·67	1·37‰
24·3 mm	76·30	77·26	0·96	1·24‰	76	0·30	0·39‰
14 mm	45·53	45·45	0·08	0·17‰	45	0·53	1·16‰

Jeżeli porównamy otrzymane rezultaty, to okaże się, że wyniki otrzymane kurwimetrem są po części mniejsze, po części większe od wartości rzeczywistej. Rezultaty cyrklowe są natomiast stale mniejsze:

2 r.	Rezultat		
	cyrklem	kurwimetrem	
5·6	<	<	} od rzeczywistości
10	<	<	
14	<	<	
15·5	<	<	
24·3	<	<	

Niezgodność rezultatów z rzeczywistością można wytłómaczyć wpływem użębenia koła kurwimetru. Przy pomiarze kurwimetrem rozkładamy koło na wielobok, o długości boków równej odległości dwóch ząbków na kółku. A więc wynik będzie zależał od wielkości odstepu. Przy kołach o małym promieniu stosunek

obwodu wieloboku do obwodu koła będzie się zmieniła tak długo, aż dojdzie do pewnego punktu, w którym stosunek ten osiąga najwyższą wartość, będącą zarazem i *optimum*, tak, że różnica między rzeczywistym obwodem koła a zmierzonym obwodem będzie mniej więcej stała. Wynika więc dalej, że dla każdego kurwimetru, zależnie od odstępu ząbków *optimum* będzie się znajdowało w różnym miejscu. Im odstęp ząbków będzie większy, tem dalej od początku osi rzędnych będzie to *optimum* miało swe miejsce, czyli, że krzywa ta będzie miała amplitudę w kierunku poziomym. Dla mego przyrządu ołówkowego stosunek, o którym mowa, osiąga swą najwyższą wartość przy obwodach 40 — 60 mm, jak o tem świadczy pomiar koła o  $2r=14$  mm.

W pomiarach cyrklowych rezultaty są stale mniejsze. Błąd jest tem większy, im mniejszy jest promień mierzonego koła i im większa jest jednostka miernicza. Błąd bowiem, jaki popełniamy w pomiarze jednostką większą, jest przy kole o obwodzie mniejszym większy, aniżeli błąd popełniony tą samą jednostką przy pomiarze obwodu koła większego. Wynika z tego to, cośmy powiedzieli wyżej o pomiarach cyrklem. Najlepiej ilustruje te stosunki krzywa, wyrażająca w % zależność błędu od wielkości obwodu. (Fig. 2). Dla kurwimetru krzywa podnosi się gwałtownie, osiąga swoje *optimum* i biegnie odtąd równolegle do osi x. Analogicznie krzywa cyrklowa podnosi się z początku gwałtownie, następnie bardzo powoli. Spadek krzywej należy zupełnie analogicznie tłómaczyć jak u kurwimetra tem właśnie, że stosunek jednostki mierniczej do obwodu jest niekorzystny, znajduje natomiast w dalszym biegu obszar, w którym stosunek ten się znacznie poprawia i od tego punktu krzywa zbliża się statecznie do osi x, zachowując niemal kierunek asymptotyczny. Zachodzi więc między cyrklem a kurwimetrem daleko idąca analogia: różnice, jakie można tutaj skonstatować nie są natury jakościowej, ale jedynie ilościowej. Wynikiem tego jest ta okoliczność, że podczas gdy krzywa kurwimetra poza *optimum* znak swój zmienia (naj-

pierw jest jej wartość ujemna, poza *optimum* dodatnią), to krzywa cyrklowa jest stale ujemną.

Jasne więc jest dalej, że z wielkością jednostki cyrklowej rezultaty muszą się zmieniać. Ilustruje

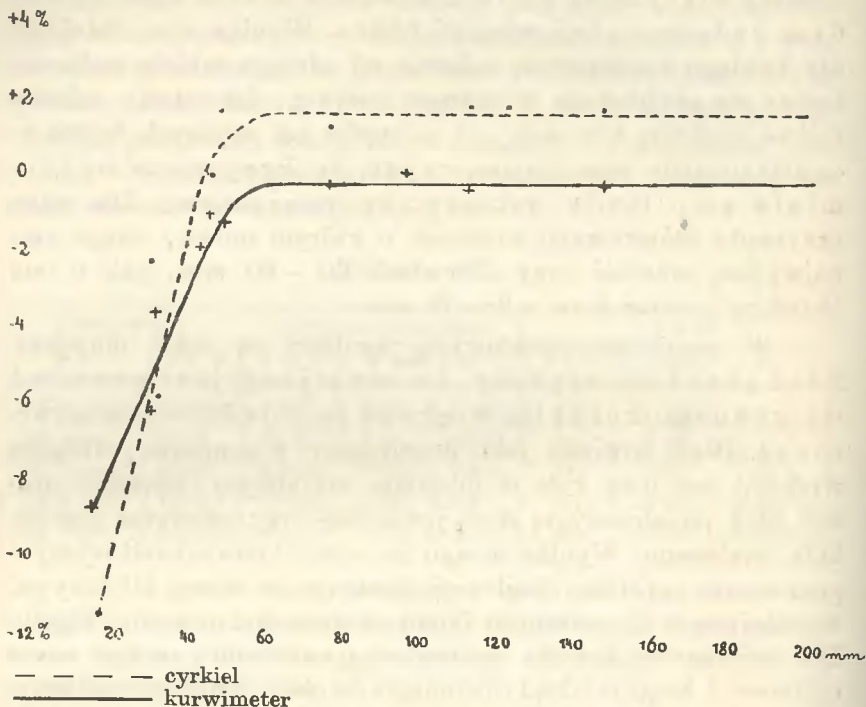


Fig. 2.

to najlepiej tabela VI, uzyskana z pomiarów długości Dniestru między Maryampolem a Czahor las mały, na karcie generalnej 1 : 200000 <sup>1)</sup>.

Tabela VI.

Dniestr od — do	Długość w metrach		Różnica w metrach
	zmierzona jednostką		
	8·078 mm	4·204 mm	
Maryampol-Filipiny Haj	15360	14700	660
Filipiny-Haj-Nawale . .	84800	82800	2000
Nawale - Czahor las mały	42700	40600	2100

<sup>1)</sup> Karty o podziałkach większych do tego naturalnie się nie nadają.

Przy obliczeniu stałej kurwimetra powiedziałem, że koło nie nadaje się do takiego obliczenia, gdyż wchodzi tu w rachubę jego obwód. Im mniejszy obwód koła, tem mniejsza jest stała instrumentu. Z większymi obwodami stała przyrządu zbliża się do wartości stałej. Kształt krzywej (Fig. 3.), ilustru-

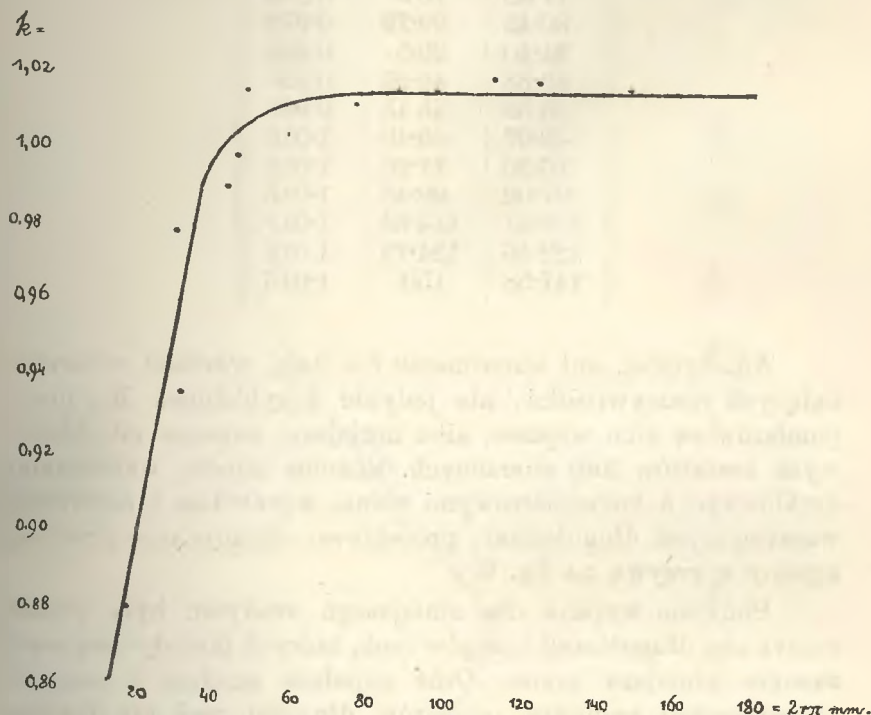


Fig. 3.

jącej zmianę tej stałej, musi się naturalnie w zupełności pokrywać z kształtem fig. 2. (Zobacz tabelę na stronie następnej).

Obliczona stała waha się między 0.880 a 1.019. Widzimy jednak z powyższego zestawienia, że koło o obwodzie małym do obliczenia stałej stanowczo się nie nadaje, gdyż tutaj z każdym kołem stała się zmienia, natomiast przy kołach większych osiąga ona pewną stałość. Przyjmijmy jako granicę wartość 0.998. Jest to punkt *optimum*. Otrzymujemy wtedy średnią stałą 1.009, która to wartość zupełnie dobrze się zgadza z stałą obliczoną z pomiarów linii prostych 1.0111.

Tabela VII.

2 r π		s =
rzeczywisty	zmierzony kurwimet.	
17·58	15·5	0·880
30·45	29·79	0·978
31·40	29·5	0·936
43·33	42·92	0·990
45·53	45·45	0·998
48·67	49·49	1·016
76·30	77·26	1·012
97·02	98·48	1·015
112·41	114·64	1·019
122·46	124·73	1·018
147·58	150	1·016

Ani cyrkiel, ani kurwimeter nie dają wartości odpowiadających rzeczywistości, ale jedynie przybliżone. Rezultaty pomiarów są albo większe, albo mniejsze, zależnie od składowych kształtów linii mierzonych. Różnica między wartościami cyrklowymi a kurwimetrycznymi rośnie wprawdzie z absolutnie wzrastającymi długościami, procentowo okazuje ona przebieg zgodny z krzywą na fig. 2.

Punktem wyjścia dla niniejszego studium były pewne studia nad długościami brzegów rzek, których metodyczną część zawiera niniejsza praca. Otóż zupełnie zgodnie z naszymi twierdzeniami rezultaty pomiarów długości rzek nie okazują jednostronności, czyli nie zachodzi tu ten przypadek, że jeden instrument daje rezultaty stale mniejsze a drugi większe. — Pomiedzy pomiarami cyrklem a kurwimetrem istnieje różnica, której wielkość ilustruje załączona krzywa. (Fig. 4.). Krzywa ta zawiera rezultaty kurwimetra większe, aniżeli cyrklowe. Takich rezultatów jest też najwięcej. Zgodnie z przebiegiem krzywych na fig. 2. początkowa różnica maleje, osiąga pewne *minimum*, następnie wzrasta do pewnego punktu, od którego przybiera już mniej więcej wartość stałą. Zwrócić należy uwagę, że według fig. 2. powinien być punkt, gdzie różnica równałaby się 0, otóż w praktyce osiągnięcie tego jest rzeczą niemożliwą, gdyż przy każdym pomiarze błędy, zwłaszcza in-

dywidualne się sumują, i to nie jednakowo w cyrku i kurwimetrze, tak więc, że w najlepszym razie możemy osiągnąć jedynie *minimum*. Punkt 0 osiągnąć będzie można jedynie tylko przy pomiarach długości nieznacznych.

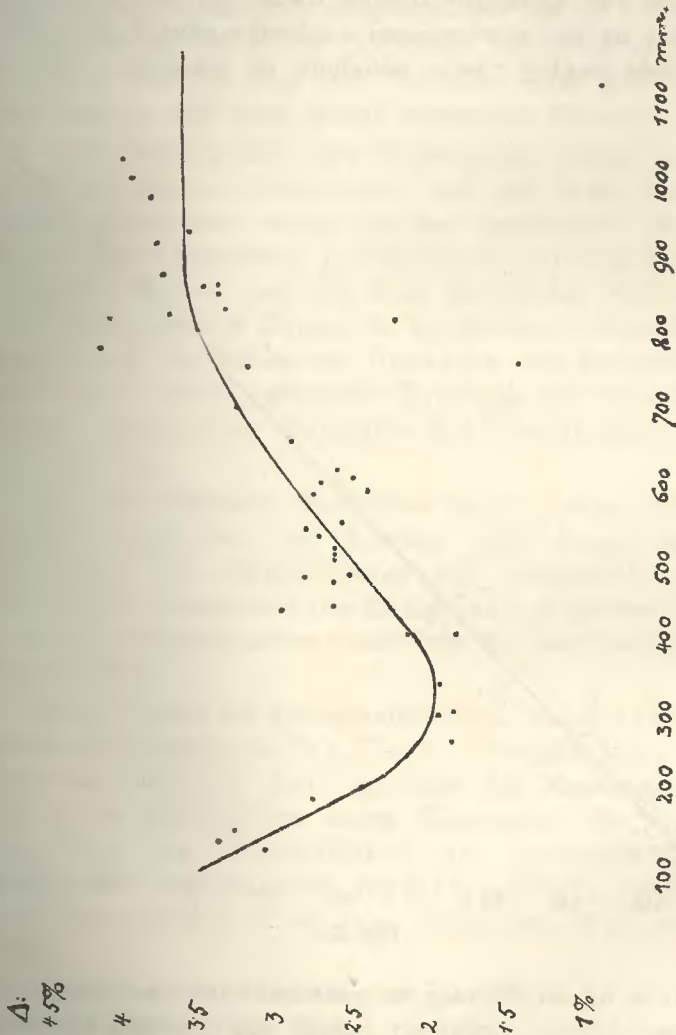


Fig. 4.

Jednakowoż mimo to, że rezultaty cyrklowe nie zgadzają się z pomiarami kurwimetrowymi, to przecież obie metody są do pewnego stopnia ściśle. Najlepiej uwydatnia się ta przybliżona ścisłość w tych pomiarach, w których chodzi nam o zna-

leżenie różnicy dwóch danych długości. Jeżeli te obie metody są ściśle, to różnica długości (bez względu na absolutną wartość tej długości) oznaczona czy kurwimetrem czy cyrklem powinna być taka sama. W przedstawieniu graficznem muszą się punkty, wyrażające owe absolutne różnice dwóch mierzonych długości, skupiać się na linii zawierającej z osiami rzędnymi  $45^\circ$ , gdyż na tej linii leżą punkty równo oddalone od swej osi. Ten stan

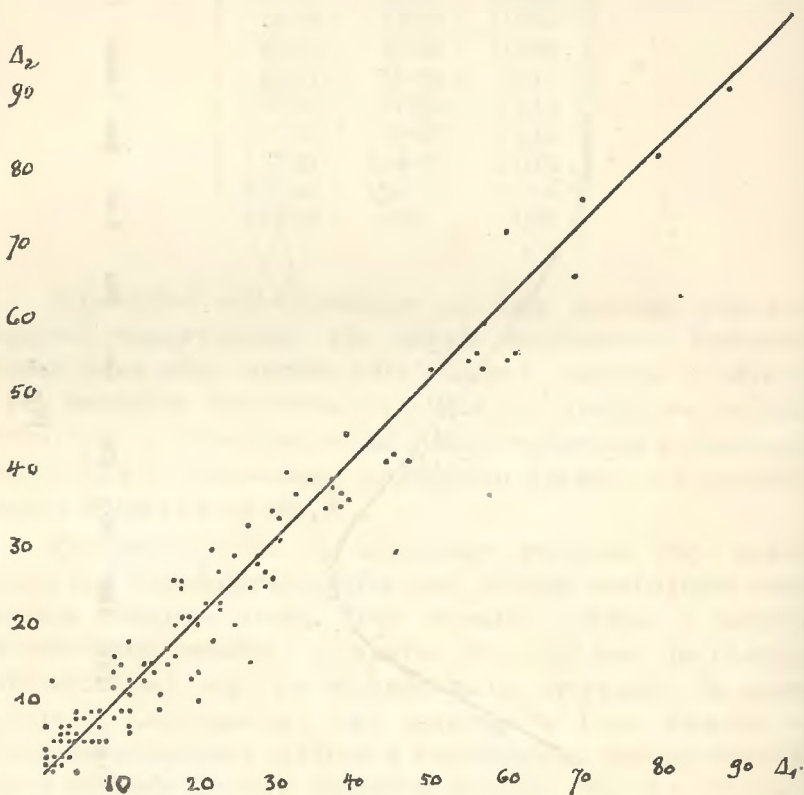


Fig. 5.

przedstawia fig. 5. W niej to przedstawione są różnice długości brzegu lewego i prawego całego szeregu rzek mierzonych cyrklem i kurwimetrem.

ZUSAMMENFASSUNG.

Es wurde eine Reihe von Längenmessungen mittels des Kurvimeters und Zirkels vorgenommen, um die Genauigkeit und Übereinstimmung beider Methoden feststellen zu können. Zur Messung bediente sich der Verfasser eines gewöhnlichen Stiftkurvimeters und eines präzis arretierten Zirkels.

1. Die Fehlerquellen des Kurvimeters liegen in seiner Konstruktion, seinem Mechanismus und der Skala. Um diese Fehler zu eliminieren wurde für das Instrument eine Konstante ( $=1.0111$ ) berechnet, jedoch nicht nach dem Verfahren von Zöpplitz-Bludau, also mit Hilfe zahlreicher Kurven, sondern mit Hilfe gerader Linien, da bei Kreisen, wie ausführlich dargelegt wird, die Grösse des Umfanges von Bedeutung ist. Nachher wurde die so gefundene Konstante mit der aus Kreismessungen gewonnenen Konstante-Zahl verglichen und als richtig befunden.

2. Die Fehlerquellen des Zirkels liegen in seiner Öffnungsweite. Die Genauigkeit der Messung einer Länge kann als eine Funktion der Zirkelöffnungsweite dargestellt werden. Je geringer die Massenheit des Zirkels und je grösser der Umfang einer gegebenen Kurve (besonders Kreises) desto genauer ist das Resultat.

3. Den Einfluss der Kartendeformation und der Grösse des Masstabes illustrieren die Tab. II—V. Es ergab sich, dass je geringer der Masstab, desto geringer das Messungsergebnis. Jedoch ist die Fehlergrösse keine Konstante. Sie schwankt abhängig von der Einheitlichkeit der Generalisation, bei österreichischen Generalkarten von  $0.4\%$ — $11.40\%$ , behält aber bei den preussischen einen fast konstanten Wert von  $8.1$  bis  $8.8\%$ .

4. Das Verhältniss der Messungsergebnisse, die mittels des Kurvimeters und Zirkels erhalten wurden, erklären die Tab. VI—VIII. Um Einheitlichkeit zu erzielen, wurden die Resultate verglichen, die durch die Messung von Kreisen, deren Umfang empirisch genau gemessen wurde, erzielt wurden. Die Resultate mit Hilfe des Kurvimeters können kleiner

oder grösser sein vom wirklichen Wert. Es hängt dies von der Entfernung der einzelnen Zähnchen des Rädchens von einander, ab. Die Zirkelresultate sind stets geringer, können auch nie grösser sein. Die Genauigkeit hängt von der Öffnungsweite des Instrumentes ab. — Es bestehen demnach zwischen dem Kurvimeter und dem Zirkel nur quantitative, aber keine qualitativen Verschiedenheiten.

5. Zum Schlusse wurden die durch Messung der Uferlängen von Flüssen erhaltenen Resultate mit den bereits besprochenen Ergebnissen verglichen und in Übereinstimmung gefunden. (Fig. 4. 5.).

*Z Instytutu geograficznego Uniwersytetu lwowskiego pod kierunkiem prof. dra Eug. Romera.*

*Lwów, dnia 27. maja 1913.*

## Notatki naukowe.

Marchlewski Leon. — *Chlorofil i kauczuk. [Chlorophyl und Kautschuk]*.

Do nader cennego odczytu p. K. Klinga o budowie i syntezie kauczuku, pragnę uczynić jedną uwagę.

Zdanie p. Hofmanna, przez prelegenta cytowane, jakoby na mocy prac Willstättera nad chlorofilem, można się domyślać związku pomiędzy chlorofilem a terpenami może stać się źródłem wielkich nieporozumień. Chlorofil, jak wiadomo, odgrywa rolę w procesie asymilacyjnym dzięki jego właściwościom barwnym, ten przeto barwny układ jest główną charakterystyką cząsteczki chlorofilu, układ pyrrolowy przezemnie w chlorofilu stwierdzony. Układ fytolowy, w danym razie da się porównać z alkoholem metylowym, który również w cząsteczce chlorofilu jest obecny.

Gdyby więc schemat: terpeny → izopren → chlorofil, miał jakikolwiek głębszy sens, to możnaby też napisać: metan → alkohol metylowy → chlorofil albo: aldehyd mrówkowy → glukoza → kwas ruberytrynowy (glukozyd alizaryny).

Ze u roślin zachodzi koordynacja pomiędzy wszystkimi składnikami w pewnej mierze, to wiadomo oddawna, ale schematy takie, jakie podaje p. Hofmann nie mają wartości naukowej.

Ugruntowany jest natomiast schemat, który podałem z p. Grabowskim, opierający się na syntezie  $\beta_1\beta_2$ -metylo-etylopyrrolu, otrzymanym przezemnie z chlorofilu: kwasy dwuzasadowe alifatyczne (jak jabłkowy) → kw. metylo-etylo-jabłkowy → metylo-etylopyrrol → dwumetylo-etylopyrrol → chlorofil.

Kraków, 31. maja 1913.

## Polemika.

J. Tokarski. — *W sprawie sprawozdania p. Goldschlaga z mej pracy p. t. „Beiträge zur Petrographie des Sichota-Alin“ kilka uwag ostatnich.*

Ponieważ p. M. Goldschlag swoją odpowiedzią na moje uwagi w sprawie Jego sprawozdania z mej pracy [Kosmos (1913) 251 — 255], a zwłaszcza jej końcowym ustępem, utwierdził mnie w przekonaniu, iż wszelka dalsza poważna dyskusja z Nim staje się niemożliwa, ograniczę się jedynie do przytoczenia kilku faktów stwierdzających, jakimi metodami posługuje się p. G. w prowadzeniu dyskusji.

1. Dla stwierdzenia „braku danych krystalograficznych, na podstawie których dałby oznaczyć się porządek krystalizacji składników magmy“, cytuje p. G. jako „fakta“ 8 stron mej pracy. Stwierdzam, iż z tych „faktów“ 5 odnosi się do prakryształów (o czym p. G. przemilcza), których wiek już samem stwierdzeniem struktury porfirowej jest określony, zaś 3 albo do ziarenek w cieście skalnem, o których piszę: „Die Erzgemengteile der Grundmasse... bilden opake, unregelmässig sitzende und zum Teil in limonitische Flaser umgebildete Körner“ (590 w., 4 z d.) lub do biotyту, o którym referent znowu przemilcza, że jest zwietrzały, więc posiada formę wtórną.

2. Jeżeli p. G., mimo przyznania się mego do przeoczenia (przy oznaczeniu współczynników załamania skaleni) porządku liter  $\alpha$  i  $\gamma$ , chce koniecznie w mówić we mnie inny rodzaj pomyłki, polegający na stosowaniu jakiejś tabelki dla nefelinu i skalenia do kwarcu-skalenia, trudno mi takie postępowanie nazwać odpowiednim wyrazem.

3. Szło o dacytu z Zarodu, czy jest w nim felzyt, czy niema. P. G. utrzymywał, że niema, gdyż w masie którą oznaczyłem jako felzyt, znalazł rzekomo wyraźne kryształki kwarcu. W odpowiedzi na moją notatkę w tej sprawie skręca Pan G. dyskusję na zupełnie inny temat, mianowicie, czy

w felzycie mogą występować kryształki wogóle i stwierdza, iż mogą. Więc jest felzyt ale z kryształkami.

4. Najlepiej charakteryzuje metody p. G. następujące postępowanie. Utrzymawał p. G., że skały przezemnie badane są ściśle ze sobą spokrewnione. Na moją odpowiedź, iż taki wniosek jest przedwczesnym, gdyż brak analizy chemicznej i t. p. danych, p. G. powołuje się na pracę dra Nowaka, który ma twierdzić to samo co On. Podaje atoli referent jedynie stronę pracy p. Nowaka. Przytoczę dosłownie co na tej stronie (614) p. Nowak pisze: „Einige Bemerkungen will ich noch der Eruptivgesteinen, welche von Dr. Tokarski untersucht wurden wiedmen. Sie zeichnen sich aus (1) durch das Zurücktreten des Kalifeldspats, (2) durch das Fehlen der Nefelins, (3) durch das Fehlen des rombischen Pyroxen. Sie können in zwei Reihen eingeteilt werden: die südwestliche und nordöstliche. Die ersten sind gekennzeichnet durch einen erheblichen Gehalt an Quarz, die letzteren durch Fehlen desselben; die einen sind sauer die anderen ausgesprochen basisch. Ob dies vielleicht eine Übergangsstelle zwischen dem pacifischen und dem atlantischen Typus darstellt, muss freilich erst durch chemische Analyse entschieden werden“. Ten ustęp ma stwierdzać ściśle pokrewieństwo opisywanych skał! — Sądzę wobec przytoczonych faktów, iż uwolnionym od prowadzenia dalszej dyskusji z p. Goldschlagiem.

---

M. Goldschlag. — *Odpowiedź na „kilka uwag ostatnich“ p. Tokarskiego.*

---

Z odpowiedzi mojej wyciągnął p. Tokarski tylko kilka szczegółów, co do których nie chce absolutnie przyznać mi słuszności. Muszę przypuścić, że uznaje p. Tokarski słuszność reszty uwag, skoro je pomija milczeniem. W odpowiedzi niniejszej ograniczam się jedynie do tych punktów, o które p. Tokarskiemu jeszcze chodzi.

Ostatnie sprostowanie p. Tokarskiego odznacza się tem, że ono właściwie nic nie prostuje.

1. Myli się bowiem p. Tokarski, jeżeli sądzi, że stwierdzenie struktury porfirowej zwalnia go od bliższego oznaczenia i opisanie morfologii prakryształów. Określić wiek jakiegoś składnika mineralnego możemy jedynie tylko na podstawie jego własności morfologicznych. Samo określenie „struktura porfirowa“ niczego nam jeszcze nie mówi, gdyż morfologia kryształów jest właśnie tym czynnikiem bliżej strukturę oznaczającym. Jeżeli p. Tokarski ten właśnie czynnik zupełnie opuszcza, w takim razie brak w jego rozumowaniu jednego ogniwa — rozumowanie więc jest nieściśle. Że autor jeszcze pojęciem „struktury“ niezupełnie do-

brze operuje, świadczy o tem przykład „porfiru granitowego“ (l. c. pag. 247—248. i 252—253.). W jaki sposób p. Tokarski stara się mię przekonać, to najlepiej wskazuje urywek o biotycie, który posiada formę wtórną. P. Tokarski nie chce zrozumieć, że nie chodzi tu o to, czy forma jest wtórna czy nie, lecz o jej wykształcenie morfologiczne, o którem w pracy oryginalnej niema wzmianki.

2. Ja tłumaczę pomyłkę we wzorze Beckego, pobieżnością autora. P. Tokarski odpowiada na to w sposób, który już sam przez się zmusza mię do przejścia nad tą uwagą do porządku dziennego. P. Tokarski chce mię takiego rodzaju tonem zmusić do tego, abym wierzył w coś, w co ja wierzyć nie mogę.

3. P. Tokarski świadomie czy nieświadomie przypisuje mi, iż „skręcam“ dyskusję na inny temat, zastanawiając się, czy w „felzycie mogą występować kryształki wogóle“. Oświadczam, iż tego w mojej odpowiedzi nikt a nikt znaleźć nie może! Sprawa tyczy się tego, jak należy tłumaczyć dwójłomne indywidua kwarcu znajdujące się w „felzycie“ dacytu z Zarodu: Ja tłumaczę dwójłomne kwarcy, w myśl elementarnych zasad kryystalografii jako kryształki. Jeżeli one są w „felzycie“ dacytu z Zarodu, w takim razie ten „felzyt“ (autora) nie jest felzytem. Zresztą odsyłam p. Tokarskiego jeszcze raz do cytowanego Rosenbuscha.

4. P. Tokarski nie chce aby skały Sichota Alinu były ze sobą pokrewne. A na poparcie tego przytacza szereg cech wspólnych wszystkim skałom, które właśnie na coś wręcz przeciwnego wskazują. Zapomina p. Tokarski, że jeżeli skały tworzą tylko „grupę przejściową“ (Übergangsstelle) to mimo to są one ściśle pokrewne. Zresztą sprzeczka jest tu zupełnie bezprzedmiotowa, słuszność okaże się dopiero po zapowiedzianej przez autora dalszej publikacji.

Lwów, d. 19. czerwca 1913.

---

## Sprawozdania i oceny.

Nusbaum-Hilarowicz J. prof. dr. — *Rozwój świata zwierzęcego*. [Tom pierwszy. Embryologia ogólna. Nakład Henryka Lindenfelda. Warszawa (1912). Str. XVI+392. Skład główny w księgarni G. Centnerszvera i Ski].

I znowu pracowite a utalentowane pióro prof. Nusbauma zapełniło jedną dotkliwą lukę w literaturze biologicznej polskiej. Od lat kilkunastu mamy na polu embryologii porównawczej wielu pracowników, których prace specjalne cieszą się zasłużonym uznaniem, ale książki traktującej o całokształcie tej gałęzi morfologii zwierzęcej w jej stanie współczesnym nie posiadaliśmy dotychczas. Prócz przed pół-wiekami niemal wydanego kursu embryologii ś. p. prof. Henryka Hoyerera, oraz wydanej w r. 1886 i w swoim czasie cennej a nawet w pewnym zakresie prześcigającej podobne wydawnictwa w literaturach obcych — „Embryologii“ również prof. Nusbauma — dziś, oczywiście przestarzałej — nie mieliśmy nic. Wobec tego nowa książka prof. N. zjawiała się ogromnie na czasie i niewątpliwie znaczne odda usługi nie tylko przyrodnikom, lekarzom, rolnikom-hodowcom i t. p., lecz i szerszemu wykształconemu ogółowi.

Tom pierwszy wydawnictwa na szeroka zakreszonego skalę (całość wyjdzie w 3-ach tomach) obejmuje oprócz historii embryologii — przedewszystkiem naukę o budowie i powstawaniu produktów płciowych, ich dojrzewaniu, zapłodnieniu. Poza tem, druga połowa książki jest poświęcona zagadnieniom natury ogólnej z fizyologią rozmnażania się związanym, jako to: płciowość, spółkowanie, czas rozwoju, wreszcie — w kilku obszernie opracowanych rozdziałach — sprawę dziedziczności i zmienności, z uwzględnieniem najnowszych w tej dziedzinie badań i kierunków (metody statystyczne, genetyka).

Rozbiór szczegółowy bogatej treści książki przekroczyłby znacznie rozmiary zwykłego sprawozdania, to też ograniczę się tutaj do paru tylko punktów. Wobec w rozdziałach, poświęconych opisowi produktów płciowych i zapłodnienia, znajdujemy bardzo obfity materiał porównawczy, przeważnie dotyczący zwierząt bezkręgowych, z uwzględnieniem badań uczonych polskich i z oryginalnymi rysunkami. Nie-

zupełnie tylko zgodziłbym się tu z Szan. Autorem, że (str. 75) u ssaków zona radiata stanowi jedyną osłonę jaja, powstaje ona bowiem wtórnie; również trudno jest nazywać za błoną żółtkową — błoną powstającą na powierzchni jaj szkarłupni po zapłodnieniu.

Rozdziały o płciowości, spółkowaniu, składaniu i pielęgnowaniu jaj, czasie rozwoju, stanowią nader szczęśliwą inowację, w podręcznikach bowiem dziś rozpowszechnionych sprawy te nie są zazwyczaj wcale poruszane, a luźnie rozrzucony i nader ciekawy materiał został tu ugrupowany w sposób wysoce pouczający.

W sprawie paru ustępów z rozdziału o dzieworódtwie (str. 331—346) dodałbym tutaj, że zasługi Loeba w tej niezwykle ciekawej dziedzinie naogół przesłoniły uwadze biologów prace Ives Delege'a, którego badania na większe zasługują uwzględnienie, a pojawiły się współcześnie z publikacjami Loeba.

W końcu książki znajdujemy wykaz najważniejszej literatury, oraz nader starannie ułożony spis alfabetyczny rzeczowy (prócz spisu rysunków i autorów). Spisy takie u nas podają się bardzo rzadko, a przecież znakomicie ułatwiają oryentowanie się w książce.

O jasności i ścisłości wykładu, zaletach stylu i języka prof. Nusbauma, niema chyba potrzeby wspominać, wszak od lat trzydziestu całe pokolenia biologów i nie-biologów w Polsce brały z pism prof. N. nie tylko bogaty a zawsze tak umiejętnie zestawiony materiał faktyczny, lecz i wzór, jak się po polsku w sprawach naukowych pisać winno. Mamy tu i kilka nowych terminów, jak zawsze bardzo trafnie utworzonych.

Wreszcie na podkreślenie zasługuje strona zewnętrzna książki: papier, druk, odbicie rysunków (to ostatnie tak ważne w wydawnictwach przyrodniczych a tak rzadko udatne!), — nie tylko stoi na poziomie odpowiednich wydawnictw na zachodzie, lecz je nawet przewyższa. Bogata treść otrzymała tu szatę wprost wykwintną.

Dr. Jan Tur.

Nusbaum J. — *Die entwickelungsmechanisch-metaplastischen Potenzen der tierischen Gewebe*. [Vorträge und Aufsätze über Entwicklungsmechanik der Organismen, Leipzig (1912)].

Pośród nowoczesnych zdobyczy mechaniki rozwojowej zajmuje niepoślednie miejsce metabolizm tkanek, stwierdzony w niektórych przypadkach regeneracji. Zauważono bowiem, że niektóre tkanki mogą wytwarzać pod wpływem pewnych czynników tkankę odmienną, nie tylko pod względem anatomicznym, lecz także i genetycznym.

W powyższej pracy autor rozpatruje owe metaplastyczne potencje tkanek zwierzęcych ze stanowiska anatomo-porównawczego, przyczem uwzględnia i tkanki zwierząt niższych, które dotychczas nie były rozpatrywane pod tym względem. Przedewszystkiem autor

podaje dokładne definicje owych potencji tkanek. Metaplazja czyli metabolizm, to zdolność pewnej określonej tkanki dojrzałego organizmu do wytworzenia nowej tkanki, która nie tylko pod względem budowy histologicznej, lecz także i rozwoju, t. j. genetycznie jest zupełnie odmienna.

Potencja zaś mechaniczno-rozwojowo-metaplastyczna to zdolność tkanek do metaplazji tylko w szczególnych warunkach, t. j. pod wpływem pewnych określonych bodźców. Pojęcie tej potencji mechaniczno-rozwojowej zgadza się z atypową potencją Roux'a, a jeszcze bardziej z Driescha wtórną prospektywną potencją.

Z kolei autor przechodzi do przedstawienia całego szeregu przypadków wyraźnego metabolizmu przy regeneracji. U robaka *Lineus lacteus* Nusbaum i Oxner zauważyli tworzenie się nabłonka jelita z komórek mięszu (parenchyma), zatem z poszczególnych komórek wędrujących pochodzenia łączno-tkankowego. U tych samych zwierząt tworzą się komórki mięśniowe ze zróżnicowanych komórek mięszu. W innych przypadkach zauważono tworzenie się elementów mięśniowych, łącznotkankowych jakoteż nerwowych ze zróżnicowanych komórek nabłonkowych pochodzenia ektodermalnego.

Metabolizm tkanek przypomina nieraz stosunki rozwojowe, lecz należy wziąć pod rozwagę, że w powyższych przypadkach idzie o tworzenie się tkanek z określonych tkanek, bardzo zróżnicowanych, które muszą naprzd uleść uwstecznieniu, zanim podlegają metabolizmowi.

W drodze porównania przytoczonych licznych przykładów metabolizmu autor dochodzi do rozróżniania dwóch typów metabolizmu: neocytyczny, przy którym to procesie naprzd pojawia się bujanie tkanki, a w następstwie dopiero różniczkowanie się nowowytworzonej tkanki, i metacytyczny metabolizm, obejmujący przypadki, w których stare komórki gromadzą się w jednym miejscu i przekształcają się bezpośrednio w nową tkankę, bez wytwarzania neocytów. W ostatnim przypadku między pozostałymi komórkami wytwarza się walka o byt, a te komórki, które w drodze fagocytozy lub polifagocytozy opanowały słabsze, ulegają znacznym przekształceniom, zanim się w nich pojawią potencje metaplastyczne.

Według autora możnaby postawić zasadę, że metaplastyczna potencja tkanek pozostaje w odwrotnym stosunku do stopnia ich różnicowania.

Zgodnie też z tą zasadą w całym świecie zwierzęcym nie ma ani jednego przykładu ujawnienia się potencji metaplastycznej komórek nerwowych, stanowią one bowiem najbardziej zróżnicowane elementy komórkowe ciała i dlatego są pod względem mechaniczno-rozwojowym tylko jednopotencjalne (unipotent). Nabłonki i tkanka mesenchymatyczna posiadają natomiast najwybitniejszą potencję metaplastyczną, a w niektórych przypadkach, jak n. p. *parenchyma Lineusa* są one wielopotencjalne (polipotent). Następnie autor wykazuje, że owa potencja metaplastyczna zależy również w wysokim stopniu od stanowiska danego zwierzęcia w systemie. Fakty bowiem pouczają,

że potencya metaplastyczna tkanek zmniejsza się w miarę jak przechodzimy do zwierząt o wyższej organizacyi. Równocześnie zauważyć należy, że potencya tkanek nie jest zjawiskiem ciągłym, gdyż często bardzo blisko spokrewnione zwierzęta wykazują wielką różnicę w potencyi swych tkanek.

Przyczyną wyzwolenia się owej potencyi metaplastycznej jest według autora ustanie korelacyi między poszczególnymi składnikami organizmu. Klasycznym wprost dowodem istnienia owej korelacyi są przypadki regeneracyi *Lineusa* w doświadczeniach *Nusbauma* i *Oxnera*. Komórki parenchymatyczne *Lineusa* tak długo nie przekształcają się w nabłonek jelita i mięśnie, dopóki istnieje pewna liczba starych komórek nabłonkowych albo mięśniowych; dopiero w przypadkach, gdy one całkowicie zostały usunięte, wyzwala się w komórkach parenchymatycznych metaplastyczna potencya do wytwarzania komórek nabłonkowych jelita i komórek mięśniowych.

N. przypuszcza, że poszczególne tkanki wydzielają pewne chemiczne substancje (hormony), które hamująco działają na potencje metaplastyczne innych tkanek, a dopiero brak danej tkanki, tamsamem owej substancyi wydzielonej przez nią wyzwala w tkankach ukryte potencje.

Po przeczytania powyższej pracy nasuwa się mimowoli pytanie, jakie znaczenie mają powyżej opisane zjawiska metabolizmu tkanek dla teoryi listków zarodkowych. Autor nie uważa metabolizmu tkanek za dowód przeciw swoistości listków zarodkowych, jak przypuszcza *Brachet* w rozprawie napisanej z powodu pracy *Nusbauma* (*Archives Sociologiques* 1913), gdyż zaznacza kilkakrotnie z naciskiem, że owe metaplastyczne potencje wyzwala się tylko pod wpływem pewnych bodźców, jak n. p. braku pewnego rodzaju tkanki. W normalnym zaś rozwoju odpadają te szczególne warunki, to też wytwarzanie tkanek odbywa się w myśl teoryi listków zarodkowych, może się wytworzyć morfologicznie różna, lecz zawsze pokrewna tkanka należąca do zakresu danego listka zarodkowego.

W innej pracy autor rozpatruje bezpośrednio tę kwestyę (*Księga pamiątkowa ku uczczeniu 250-tej rocznicy założenia uniwersytetu lwowskiego przez króla Jana Kazimierza Lwów 1911*) i stwierdza, że metabolizm tkanek nie popiera teoryi listków zarodkowych, ale też jej nie podkopuje, gdyż w normalnym procesie rozwojowym potencje metaplastyczne pozostają w utajeniu, a wyzwala się dopiero pod wpływem podnieć zakłócających wzajemną równowagę składowych części organizmu.

Przytoczone fakta metabolizmu tkanek, wykazujące, że różnicowana tkanka pod wpływem pewnych czynników może wytworzyć tkankę zupełnie odrębną pod względem genetycznym, posiadają ogólniejsze znaczenie i jak przypuścić należy, przyczynić by się mogły do wyjaśnienia powstawania niektórych nowotworów.

*Dr. K. Reisowa.*

R. Weigl. — *Vergleichend-zytologische Untersuchungen über den Golgi-Kopsch'schen Aparat und dessen Verhältnis zu anderen Strukturen in den somatischen Zellen und Geschlechtszellen verschiedener Tiere.* (Z instytutu Zoolog. Uniwersytetu we Lwowie). [Bull. de l'Acad. d. sciences de Cracovie (1912)].

W powyższej pracy przeprowadza autor studia porównawcze nad budową i zachowaniem się aparatu Golgi-Kopscha u zwierząt kręgowych i bezkręgowych. Aparat ten występuje w tak zupełnie odmiennej formie u zwierząt bezkręgowych, że dopiero po uzyskaniu całego szeregu form przejściowych zdołał autor wykazać identyczność tego aparatu z aparatem Golgi-Kopscha zwierząt kręgowych.

Różnorodność form, w jakich aparat występuje, wyjaśnia autor na obfitym materiale, zebranym przez siebie i innych badaczy i wykazuje, że przez porównawcze zestawienie aparatu w różnych komórkach i u różnych zwierząt bezkręgowych można wykazać analogię tegoż aparatu z aparatem Golgi-Kopscha kręgowców. Jednakże nietylko kryterium morfologiczne, lecz i histochemiczne stwierdzone w czasie studyów nad zwierzętami kręgowymi nie może być użytkowane dla bezkręgowych. Metoda porównawcza zastosowana przez autora oddała niezmiernie usługi, albowiem przy jej pomocy wykazał autor cały szereg form przejściowych od typowego aparatu Golgi-Kopscha kręgowców do aparatu charakterystycznego dla zwierząt bezkręgowych.

U zwierząt kręgowych aparat Golgi-Kopscha ma kształt mniej lub więcej wyraźnej sieci a składa się z substancji, której głównym składnikiem jest połączenie lecytynowe, czerniące się kwasem osmowym. Zwyczajne barwiki, jak karmin, hematoksylina, nie barwią aparatu nawet utrwalonego w kwasie osmowym. U niektórych zwierząt bezkręgowych, n. p. u pijawek, znajdują się we wszystkich zbadanych komórkach aparaty o bardzo wyraźnej sieci, które zachowują się względem odczynników i barwików jak aparat siateczkowy kręgowców. U małżów natomiast napotykamy wyraźne sieci w jednych komórkach (jelito, wątroba), zaś w innych (komórki nerwowe) krótkie zakrzywione niteczki podobne do bakterii, które nie są ograniczone do pewnego miejsca komórki, lecz rozrzucone są w całej komórce. Zmodyfikowany ten aparat zachowuje się względem odczynników jak aparat siateczkowy kręgowców.

Większe zboczenie napotykamy w komórkach nerwowych głowonogów, skorupiaków i owadów. Aparat składa się z krótkich, krętych niteczek rozproszonych w całej komórce a co najważniejsze, zachowuje się zupełnie odmiennie względem odczynników, barwi się bowiem po krótkim osmowaniu zwykłymi barwikami (hematoksyliną, karminem etc.).

Fakty te dowodzą, że substancja wchodząca w skład tych aparatów komórkowych musi być nieco odmienna od substancji aparatu

kregowców; lecytyna niewątpliwie jest związana z innymi składnikami silniej, nie ulega zatem tak łatwo rozkładowi jak u kregowców. Brak kryteriów morfologicznych i histochemicznych, dotyczących przyrody tego aparatu komórkowego, utrudnia w wielu przypadkach odróżnienie tegoż od mitochondriów. W szczególności w komórkach płciowych u owadów są te utwory komórkowe (aparat Golgi-Kopscha i mitochondria), tak do siebie podobne, że jedynie za pomocą obfitego materiału porównawczego zdołał autor wyróżnić aparat, który dotychczas był uważany za mitochondria. Dalsze przemiany, jakim ulegają te dwie różne struktury komórkowe w czasie przekształcenia spermatydy, potwierdzają przypuszczenia autora, gdyż mitochondria skupiają się i tworzą przyjądrze, podczas gdy aparat nie bierze w tem udziału.

Ten rodzaj aparatu zdaje się, jest zdaniem autora, formą przejściową od aparatu do mitochondriów, gdyż zatracił charakter sieci typowego aparatu Golgi-Kopscha i charakterystyczne właściwości histochemiczne, a zarazem jest tak podobnym do mitochondriów, że go trudno od nich odróżnić.

Stwierdzone w wielu przypadkach podobieństwo aparatu Golgi-Kopscha i mitochondriów, jakoteż trudność odróżnienia tych utworów w komórkach, nasuwa autorowi przypuszczenie, że muszą pozostawać w związku filogenetycznym lub ontogenetycznym.

Jedną z zasadniczych kwestyi, która najbardziej zajmowała autora, jest zbadanie powstania aparatu Golgi-Kopscha w komórkach rozrodczych, jego zachowanie się podczas spermatogenezy i oogenezy. Badania te dały rezultaty w części odmienne od innych badaczy. Autor bowiem stwierdza istnienie aparatu Golgi-Kopscha we wszystkich fazach dojrzewania plemnika i jaja. U spermatydy przesuwa się aparat ku tyłowi komórki, rozpada się na tarczowate pierścienie, ułożone w około nici osiowej, przyczem część niteczek lub tarczek pozostaje w plazmie pasemka części środkowego, zaś pozostała część ścięncza się znacznie wraz z osłoną złożoną z mitochondriów i znika pozornie, ulegając zdaniem autora silnemu zagęszczeniu. U świnki morskiej stwierdził autor aparat w dojrzałym plemniku w nabrzmienu plazmatycznym pasemka w części środkowej plemnika.

Analogicznie i w czasie dojrzewania jaja stwierdził autor istnienie aparatu we wnętrzu komórek, nie ulega on bowiem degeneracyi, jak niektórzy badacze opisują, lecz rozpada się na drobne cząsteczki, które się rozpraszają w całym jaju.

Ta różnorodność pod względem kształtu i rozmieszczenia aparatu Golgi-Kopscha w komórkach zwierząt bezkregowych, jakoteż jego mała zmienność w czasie różnorodnych czynności komórki, wskazują, że ten aparat nie jest biernym stałym narządem komórki, ani też narządem odżywczym. Stanowi on, zdaje się, narząd właściwy wszystkim komórkom, któremu przypada pewien udział w przemianie materii, albo też tylko pośrednictwo, gdyż substancja jego nie ulega znacniejszym zmianom i nie zużywa się nigdy.

*Dr. K. Reisowa.*

W. Schleip. — *Das Verhalten des Chromatins bei Angiostomum (Rhabdonema) nigrovenosum*. [Arch. f. Zellfor. 7, (1912)].

Z przyczyn natury technicznej autor bada proces dojrzewania komórek rozrodczych tylko u osobników obupłciowych *An. nigrovenosum*.

Owoogeneza. Oogonje liczą 12 chromozomów w jądrach owocytów 1-go rzędu występuje pod koniec okresu wzrostu 6 chromozomów podwójnych, niekiedy 6 typowych tetrad; ogromnie zbity kłębek chromatynowy w okresie „Synapsis“ nie pozwala na bliższe określenie sposobu w jaki dokonuje się redukcya ilości chromozomów. Po wytworzeniu dwu ciałek kierunkowych dojrzałe jajo zawiera 6 chromozomów pojedynczych.

Spermatogeneza. Spermatoocyty powstają z tych samych komórek znajdujących się w stadyum „Synapsis“ co i owocyty, tak, że przez czas dłuższy przewidzieć nie można, w jakim kierunku rozwój pójdzie.

W spermatoocytach 1-go rzędu znajdujemy 5 chromozomów podwójnych i dwa pojedyncze (heterochromozomy). Pierwszy podział dojrzewania przebiega normalnie tak, że każdy z dwu spermatoocytów 2-go rzędu otrzymuje po 5 chr. zwykłych i 2 heterochromozomy. Przy drugim podziale chromozomy zwykle zachowują się normalnie; co się tyczy heterochromozomów, to jeden z nich w całości przechodzi do jednej z dwu potomnych spermatyd, drugi nie bierze udziału w podziale i zostaje usunięty wraz z tak zwanym „Restkörper“. Z powyższego wynika, że istnieje dwa rodzaje spermatyd (a tem samem i plemników): jedne o 5 zwykłych chromozomach, drugie o 5 zwykłych + 1 heterochromozom. Przez analogię ze stosunkami panującymi u innych zwierząt, Schleip przypuszcza, że z jaj zapłodnionych plemnikami pierwszej kategorii powstaną samice, zaś plemnikami drugiej — samce pokolenia rozdzielno-płciowego.

Dr. W. Wietrzykowski (Lwów).

I. Schiller. — *Vorversuche zu der Frage nach der Vererbung erworbener Eigenschaften*. [Arch. f. Entw.-Mechan. 34, (1912)].

Wyniki badań (1909) nad wpływem czynników chemicznych i mechanicznych na zachowanie się chromatyny w dojrzewających lub brózdających jajach *Cyclops'a* doprowadziły autora do postawienia sobie następującego pytania: czy i w jaki sposób wpływ podnieć mechanicznych przeniesiony za pośrednictwem somy na komórki rozrodcze odbić się może na potomstwie, zrodzonym z tych elementów.

W pracy niniejszej autor powyższego zagadnienia nie rozwiązuje, na razie ograniczając się do wykazania, że u kijanek i u żań stosunkowo dość słabe uszkodzenia cieleśne (amputacya ogona lub

kończy) powodują pewne określone i wybitne zmiany w zachowaniu się chromatyny podczas procesu dojrzewania elementów rozrodczych (mitozy wielobiegunowe, pseudoamitozy i inne). Te ostatnie na żywotności swej nic nie tracą; rzadko tylko zauważyć się daje degeneracja poszczególnych komórek, a jeszcze rzadziej nekroza całego gruczołu płciowego. Okazuje się nadto, że powyższemu wpływowi ulegają li tylko elementy płciowe; w komórkach somatycznych żadnych widocznych zmian zauważyć nie można.

Szybko, ostrym nożem dokonana amputacja nie wywiera żadnego wpływu; podnieta jest zbyt krótkotrwała i o niewystarczającej intensywności.

Dr. Wietrzykowski (Lwów).

J. Seiler. — *Das Verhalten der Geschlechtschromosomen bei Lepidopteren*. [Zool. Anz. Bd. Nr. 6, 41. (1913)].

Dotychczas nie udało się stwierdzić istnienia u motyli heterochromozomu płciowego. Jednakowoż badania nad mendlowaniem tych owadów zdawały się wykazywać jego obecność i to w komórkach rozrodczych żeńskich, a nie męskich, jak to zachodzi u innych zwierząt. Powyższy wynik mendlowania został cytologicznie stwierdzony u *Phragmatobia fuliginosa*.

Spermatocyty tego gatunku zawierają 28 chromozomów, w których jeden znacznie różni się od innych swą wielkością. Wszystkie jednak zachowują się jednakowo i ich podział przebiega normalnie. Inaczej nieco ma się rzecz w komórkach żeńskich. Tu również występuje 28 chromozomów, z których jeden znacznie większy; od niego jednak, pod koniec (anaphaza) procesu pierwszego podziału dojrzewania, odrywa się chromozom dodatkowy 29-ty, bądź to w jądrze mającym należeć do pierwszego ciała kierunkowego, bądź w jądrze wchodzącym w skład owocytu 2-go rzędu. W tym ostatnim przypadku, podczas drugiego podziału dojrzewania, ów heterochromozom podlega normalnemu przepołowieniu. W ten sposób otrzymujemy dwa rodzaje jaj: jedne o 28 zwykłych chromozomach, drugie zaś ponadto zawierają jeden chromozom dodatkowy (heterochromozom płciowy).

Dr. W. Wietrzykowski (Lwów).

Ot. Zacharias. — *Über Variationen der Chromozomenzahl im Mutterstern des Eier von Ascaris megaloccephala*. [Zool. Anzeig. T. 41. Nr. 4, (1913)].

Wiadomo, że istnieje dwie odmiany *A. megaloccephala*: *bivalens* i *univalens*, różniące się jedynie tylko liczbą chromozomów komórek płciowych. Pierwsza z tych odmian zawiera 4, druga 2 chromozomy w zapłodnionem jaj. Otóż autor znalazł trzecią odmianę o 3 chromozomach. W jajach zapłodnionych, przed zlaniem się dwu pronuclei, jeden z nich, znacznie większy, dostarcza 2, drugi mniejszy 1 chromozom. Autor zastrzega się, że fakt ten niema nic wspólnego z wypadkiem opisanym przez Boveri'ego (1904) a obserwowanym u *A. megaloccephala* var. *univalens*, gdzie na skutek wadliwego położenia

wrzeciona wytworzyć się mogło jedno tylko ciało kierunkowe, tak, że pronucleus ♀ zawierał 2, a jajo zapłodnione 3 chromozomy.

Ta zmienność ilości chromozomów u jednego i tego samego gatunku jest ciekawa z tego względu, że zdaje się ona nie wpływać zupełnie na morfologiczne cechy organizmu, ani też na jego autogenezę.

Dr. W. Wietrzykowski.

W. Harms. — *Überpflanzung von Ovarien in eine fremde Art.*  
(Przeszczepianie jajników obcego gatunku). [Arch. f. Entw. mech. d. Org. 35, (1913)].

Za materiał służyły Harms'owi w jego pracy samice traszek *Triton alpestris*, *Tr. cristatus*, *Tr. taeniatatus* i *Amblystoma*. Obok zwykłego przenoszenia jajnika z jednego zwierzęcia na drugie, Harms stosował również metodę więcej skomplikowaną. Polegała ona na tem, że wykastrowanej samicy przyszywano do otrzewnej jeden koniec jajnika, podczas gdy drugi jego koniec pozostawał jeszcze nieodcięty w jamie brzusznej pierwotnego właściciela; następnie zeszywano oba zwierzęta, a po 3—4 dniach szwy i jajnik przecinano. W ciągu tego czasu jajnik przszyty do otrzewnej kastrata miał możliwość wejść w bliższą łączność z nowym organizmem, będąc jednocześnie odżywiany przez organizm macierzysty, od którego tylko częściowo był odcięty.

Przeniesiony jajnik rozwijał się na nowem podłożu wówczas tylko, gdy nabłonek jego i nabłonek otrzewnej szczelnie do siebie przylegały. Wszystkie starsze jaja ulegały po pewnym czasie rozpadowi. Natomiast najwcześniejsze stadya jaj już po 3—4 tygodniach od dokonanej operacji zaczynały się dzielić, regenerując nowy jajnik. Najlepiej udawały się transplantacje jajników traszki czarnej na traszkę górską.

Koniecznym warunkiem dla składania jaj przez traszki jest normalnie odbyty sen zimowy. Zachowując ten warunek, Harms otrzymał kilka jaj złożonych przez samicę traszki górskiej (*Triton alpestris*), której implantowano jajnik traszki czarnej (*Triton cristatus*). Złożone jaja posiadały cechy pośrednie między normalnym jajem obu gatunków. Mianowicie, posiadały one wielkość jaj gatunku *Tr. alpestris*, zaś barwą podobne były do jaj gatunku *Tr. cristatus*. Zadne z otrzymanych w ten sposób jaj nie wyszło poza pierwsze stadya brudzkowania. Autor podsreśla z naciskiem zachowanie charakterystycznej pigmentacji jaj *Tr. cristatus* pomimo, że cały swój rozwój odbyły w organizmie obcym. Opierając się przy tem na analogicznych doświadczeniach, dokonanych nad dżdżownicami, gdzie jaja transplutowanego jajnika zapłodnione przez plemniki, należące do gatunku nowego gospodarza, dały pośrednie bastardy, Harms przypuszcza, że transplutowane jajniki nie podlegają wpływowi organizmu, do którego zostały przeniesione, lecz zachowują cechy właściwe ich gatunkowi macierystemu.

M. Bogucki.

Shibata. — *Untersuchungen über die Chemotaxis der Pteridophyten-Spermatozoiden*. Badania nad chemotaksis plemników pterydofytów. [Jahrb. f. wiss. Bot. 49, 1 (1911)].

W pracy niniejszej badał autor wpływ bardzo wielkiej liczby różnorodnych ciał chemicznych na plemniki roślinne *Isoetes*, *Equisetum* i *Salvinia*.

Metoda służąca do uwidocznienia działania chemotaktycznego tych ciał, była zaczerpnięta z prac Pfeffera. Polega ona na tem, że substancją chemiczną, której wpływ chemotaktyczny chcemy ujawnić, wypełniamy włoskowate rurki, otwarte tylko z jednej strony, a następnie umieszczamy je otwartym końcem w kropli wody destylowanej, na szkiełku podstawowym, w której znajdują się badane plemniki.

Autor badał następujące grupy ciał chemicznych:

1. Kwasy organiczne. Względem kwasów chemotaktycznie czynnych zachowywały się wszystkie plemniki topochemotaktycznie, to znaczy, że reakcja na nie polegała na nagłym zwrocie długiej osi ciała, ustawieniu jej w promieniu pierścieni dyfuzji i następowem szybkim zżądaniu wprost do źródła podniety.

Działanie chemotaktyczne dodatnie na plemniki *Isoetes* okazywały bardzo różnorodne kwasy jak: bursztynowy, jabłkowy, winowy, d-winowy, mezowinowy, jednobromobursztynowy, fumarowy, izokamforowy etc. etc., jak również i ich sole. Na plemniki *Salvinia* działały chemotaktycznie dodatnio kwasy: jabłkowy, mezowinowy, jednobromobursztynowy, maleinowy i cytrakonowy, inne zaś były nieczynne. Wreszcie co do plemników *Equisetum* działały na nie w podobny sposób kwasy: jabłkowy i mezowinowy. Z tych danych wynika, że bynajmniej nie wszystkie kwasy działają jednakowo na różnogatunkowe plemniki. Różnice ich działania chemotaktycznego sprowadza autor do różnic w konfiguracji przestrzennej tych kwasów. Uważa mianowicie położenie grup karboksylowych (COOH) w tych kwasach za czynnik rozstrzygający o ich działaniu chemotaktycznym. Kwasy, których grupy karboksylowe znajdują się w położeniu trans, działają wyłącznie na plemniki *Isoetes*, jak np. kw. fumarowy, mezakonowy, izokamforowy. Natomiast na plemniki *Salvinia* działają tylko te kwasy, których grupy karboksylowe znajdują się w położeniu cis, jak np. kw. maleinowy cytrakonowy. Co się tyczy kwasów jabłkowego, jednobromobursztynowego i mezowinowego, działających przyciągająco i na plemniki *Isoetes* i na plemniki *Salvinia*, autor nie ma dowodu bezpośredniego, ale przypuszcza, że i w tym przypadku położenie grup karboksylowych jest momentem decydującym i sądzi, że drogą oscylacji, grupy te zajmują raz położenie trans, drugi raz cis. Jakże wreszcie położenie grup COOH określa działanie chemotaktyczne kwasów na plemniki *Equisetum*, stwierdzić się jeszcze nie udało.

2. Jony metali. Działają one przyciągająco na wszystkie rodzaje plemników, mimo, że już w słabych roztworach są szkodliwe dla nich. Ciekawym wysoce jest fakt, że działanie to stoi w pewnym związku z układem peryodycznym tych ciał. A mianowicie: siła przyciągania jonów metali, należących do tego samego rzędu układu peryodycznego, zmniejsza się ze wzrostem ich ciężarów atomowych.

3. Jony H i OH. Plemniki *Equisetum* i *Salvinia* są przyciągane tylko przez jony wodoru, natomiast obojętne względem niego plemniki *Isoetes* wykazują dodatnią chemotaktyczność do jonów OH.

4. Działanie alkaloidów i zasad organicznych. I tu tylko niektóre z nich działają na pewne plemniki; np. z grupy chinolinowej chinina i chinidyna działa najsilniej ze wszystkich badanych związków, przytem na wszystkie trzy rodzaje plemników. Dla plemników *Isoetes*, grupa metoksylowa ( $\text{OCH}_3$ ) okazała się silnie wznagającą działanie chemotaktyczne alkaloidów np. w chininie, tebainie i brucynie. Wszystkie te ciała chemotaktycznie czynne podlegają w działaniu swem prawu Webera-Fruchnera, które mówi, że ze wzrostem podniety w postępie geometrycznym reakcja wzrasta w postępie arytmetycznym, t. j. reakcja jest proporcjonalna do logarytmu podniety.

Aby to prawo wykazać, należy określić tak zwany próg rozróżniania każdego rodzaju plemników względem ciał chemotaktycznie czynnych. Progiem rozróżniania nazywamy najmniejszą liczbę, otrzymaną na drodze doświadczalnej, która wskazuje, ile razy silniejszą musi być każda następna podnieta, aby reakcja na nią badanego ustroju już mogła się ujawnić. Dla określenia progu rozróżniania, używamy tej samej kapilarnej metody, z tą jednak różnicą, że umieszczamy plemniki nie w wodzie destylowanej, ale w roztworze badanego ciała określonej koncentracji, a następnie, wstawiając doń rurki włoskowate, wypełnione tym samym roztworem, w coraz to silniejszych koncentracjach, badamy, kiedy plemniki zaczną reagować na te roztwory. W ten sposób, znając stopień rozcieńczenia badanego ciała w płynie otaczającym plemniki i w kapilarze, możemy łatwo obliczyć ile razy ten ostatni jest silniejszy od pierwszego.

Próg rozróżniania jest liczbą stałą, nietylko dla każdego gatunku plemnika, ale i dla różnych ciał, ewentualnie ich grup. Dla plemników *Isoetes* próg rozróżniania wynosi: względem jonów kw. jabłkowego i innych kwasów dwukarboksylowych, jakoteż ich soli — 400, względem jonów OH = 400 — 500, względem alkaloidów = 50. U plemników *Equisetum* tenże = względem pierwszej grupy ciał 40, względem jonów metali, wodoru i alkaloidów 30—40; wreszcie próg rozróżniania plemników *Salvinia* względem jonów malatów i dwukarboksylowych kwasów = 50, względem jonów metali i wodoru = 30, a alkaloidów = 20—50.

Ta mnogość ciał chemotaktycznie czynnych z jednej strony, a z drugiej podobieństwo w działaniu pewnych grup chemicznych,

naprowadziły autora na pytanie: czy istnieje jedna tylko wrażliwość chemotaktyczna, czy też więcej, a jeżeli kilka rodzajów, to ile.

Ścisłe badania przeprowadzone w tym kierunku wykazały, że wrażliwości tych jest rzeczywiście więcej. Podstawą dla nich posłużyły progi rozróżniania. O ile bowiem wielkość progu rozróżniania nie zmienia się przy stosowaniu dwóch ciał różnorodnych: w płynie otaczającym i w rurce włosowatej, to mamy wielkie prawo przypuszczać, że oba te ciała działają zupełnie podobnie, t. j., że wrażliwość plemników względem obu jest co do jakości ta sama. Jeżeli zaś przeciwnie, roztwory w rurkach włosowatych i w otoczeniu należą do ciał, które działają na plemniki przez różne od siebie wrażliwości, wówczas roztwór w otoczeniu plemnika, zupełnie nie będzie wpływał obniżająco, zgodnie z prawem Webera-Frechnera, na działanie chemotaktyczne roztworu w rurce włosowatej. Autor wykonał bardzo liczne doświadczenia, badając działanie wzajemne tych samych grup ciał w rurkach i w otoczeniu plemników, a więc: anionów, kwasów jabłkowego i pokrewnych dwukarboksylowych; jonów metali i wodoru, a także alkaloidów. Prócz tego zestawiał następujące kombinacje: 1) aniony z jednej strony, kationy i alkaloidy z drugiej, 2) kationy i alkaloidy, wreszcie 3) jony OH i malatów i alkaloidy. Na podstawie tych badań doszedł do wniosku, że istnieją conajmniej trzy rodzaje wrażliwości względem trzech kategorii ciał:

1. Wrażliwość względem jonów kwasu jabłkowego, malatów i pokrewnych kwasów dwukarboksylowych.
2. Wrażliwość względem jonów OH (tylko u plemników *Isoetes*).
3. Wrażliwość względem kationów i alkaloidów.

Każda z tych trzech wrażliwości plemników jest zupełnie niezależna od pozostałych, a ciała należące do tej samej kategorii obniżają wzajemnie swe działanie chemotaktyczne, zależnie od siły ich przyciągania.

Dr. Stefan K. Pieńkowski.

Hertwig O. — *Veränderung der idioplasmatischen Beschaffenheit der Samenfüden durch physikalische und chemische Eingriffe*. [Sitz., Ber. der kön. preussischen Akad. der Wissenschaften 31, 554—591, (1912)].

Badania autora, jakoteż syna Günthera i ucznia Eppenheimera stwierdziły doświadczalnie, że krótkie działanie promieni radu na plemniki powoduje przy użyciu tychże do zapłodnienia jaj normalnych, zmiany rozwojowe głębsze niż oświetlanie długotrwałe. Da się to wytłumaczyć tym przypuszczeniem, że mało uszkodzona substancja jądrowa plemnika przy słabem działaniu radu, może połączyć się z jądrem jaja i uszkodzenie radowe rozciągnąć na całą komórkę, uniemożliwiając jej dalszy rozwój. Przy zbyt intensywnem działaniu radu jądro plemnika zatraciło już swoje własności życiowe, do połączenia z jądrem jaja nie dochodzi i przez wyeliminowanie chorego jądra biegnie rozwój w dalszym ciągu partenogenetycznie, według Bataillona nazywa go Hertwig parthénogenése trauma-

tique. Uszkodzenie jądra o skutkach podobnych można spowodować nie tylko radem, ale i innymi środkami, przede wszystkim chemicznymi. A więc C. Hertwig wstrzykuje żabom do worków limfatycznych lub wprost rozdrabnia jądra w roztworach błękitu metylenowego, eożyny, fuksyny, atoksylu, sublimatu, alkoholu etylowego lub metylowego i tak impregnowaną spermą zapładnia normalne jaja. Okazało się, że z wymienionych środków tylko pierwszy znalazł sobie odpowiednie hemoreceptory w jądrze plemnika i uszkodzenie to zdolen jest zmanifestować przez swoje zgubne wpływy na rozwój jaj, przyczem objawy patologiczne przez niego spowodowane są zupełnie analogiczne do tych, jakie powoduje rad. Inne z wymienionych środków albo wcale nie objawiają swych wpływów (o ile oczywiście nie zabijają komórki, skutkiem zbyt wielkiego stężenia) lub co najwyżej upośledzają ruchy plazmy plemnika, ale samo zapłodnienie i rozwój przebiegają trybem normalnym.

K. Hessek.

Hertwig G. — *Radiumbestrahlung unbefruchteter Froscheier und ihre Entwicklung nach Befruchtung mit normalen Samen*. [Arch. f. mikr. Anatomie 77, 165 — 209, Bonn, (1911), Fr. Cohen].

Naświetlanie jaj żaby preparatami radowymi i zapłodnienie ich spermą normalną dało autorowi następujące wyniki: Przy działaniu krótkotrwałym radu, do 15 minut, rozwój jaj jest upośledzony. Larwy z licznymi oznakami patologicznymi dosięgają najwyżej 10 dni życia. Przy maximum działaniu radu, t. zn. przez 2 godziny, otrzymuje się larwy choć mniejsze od kontrolnych, ale już zupełnie dobrze rozwinięte tak in toto jak mikroskopowo. Wynik tych doświadczeń jest analogiczny do tych, jakie Hertwigowie otrzymali przy wpływie radu na plemniki. Te wyniki zgodne w obu przypadkach, zmuszają w obu komórkach szukać takiej substancji, któraby w nich była w równej ilości i w równej mierze mogła być przenośnikiem wpływu radu. Taką substancją może być, zdaniem Hertwigów tylko jądro a nie plasma ani deutoplasma. Dalsze rozumowania naprowadzają G. Hertwiga na takie twierdzenia: Dla rozwoju embryonalnego jest rzeczą wielkiej wagi czy oba jądra komórek płciowych, czy tylko jedno jest uszkodzone. W drugim przypadku rozwój jest normalniejszy, przyczem jest wszystko jedno czy jestto jądro męskie czy żeńskie, bo ich wpływ czy na normalny czy na patologiczny rozwój jest jednaki.

K. Hessek.

Hertwig G. — *Das Schicksal des mit Radium bestrahlten Spermachromatins in Seeigeln*. [Archiv. f. mikr. Anatomie 201 — 241. Bonn, 79, (1912) Friedrich-Lohen].

Praca ta poświęcona jest wykazaniu, jak chromatyna radem uszkodzona wpływa na jądro normalne zapłodnionego jaja. Okazało się naprzód, że jajo jeżowca niema możności, jak jajo żaby, wyeliminowania naruszonej przez rad substancji jądrowej, stąd nigdy nie można tu doprowadzić rozwoju dalej, jak poza kilka blastomerów

lub patologicznie zmienionej blastuli. Jądro plemnika łączy się zawsze z jądrem jaja lecz następuje to albo na stadyum pierwszego podziału albo też zespolenie chromatyny obu elementów następuje w jednym z dwóch blastomerów. W pierwszym przypadku główka plemnika nieco napeczniała dostaje się w obręb wrzecionka i chociaż struktury swej dalej nie zmienia, to jednak swojemi anormalnymi składnikami chemicznymi wpływa tak destruktywnie, że pętla, a często już tylko ziarna chromatyny, przybierają ułożenie nieregularne. Często w ślad za tym podziałem jądra nie idzie podział plazmy i następny podział jąder odbywa się w tej samej komórce, przyczem jądro męskie teraz już ziarniste i nieregularne tworzy pomost między oboma gwiazdami, w których dają się zauważyć tylko rozprysnięte ziarenka. Jeśli natomiast plemnik dostanie się w obręb jądra zdrowego dopiero w jednym z dwóch blastomerów, to spotyka się zjawisko, że z blastomeru nienaruszonego powstają komórki małe, normalne, z drugiego zaś komórki duże, powoli się dzielące z jądrami o cechach rozpadowych. Przy 15 godzinnem oświetleniu plemnika radem spotkać można podział jądra, powstałego z zespolenia chromatyny obu elementów płciowych, amitotyczny lub co częściej podział przez pączkowanie, przyczem po znacznie opóźnionym pierwszym podziale pojawia się kilka promieniowań i na tyleż części dzieli się jądro, które dosięgło olbrzymich wielkości. Często spotyka się i to zjawisko, że jądra potomne zlewają się z sobą, tworzą synkarionty, których genezy szukać należy tak samo w uszkodzeniu jądra, jak przy działaniu  $\text{CO}_2$  lub  $\text{KCl}$ .

K. Hessek.

Hertwig O. — *Mesothoriumversuche an tierischen Keimzellen, ein experimenteller Beweis für die Idioplasmnatur der Kernsubstanzen*. [Sit. Ber. der kön. preus. Akad. der Wissenschaften 40, 844—873, (1911)].

W seryi doświadczeń A, gdzie rad działa na zapłodnione jaja żaby, wyniki są następujące. Promienie radu upośledzają rozwój tem więcej im silniejszy był użyty do doświadczenia preparat radowy i im dłużej działał. W Seryi B i C, rad działał raz na plemnik drugi raz na jajo, okazało się, że wszystko jedno, czy rad działa na plemnik czy jajo, skutki w rozwoju są te same w obu przypadkach; najsilniej upośledzony jest rozwój przy krótkiem działaniu promieni radu, poprawia się natomiast w miarę intensywności i czasu, aż przy pewnej maksymalnej dawce promieni radu  $\beta$  i  $\gamma$  otrzymuje się larwy, pozatem, że są mniejsze i mniej ruchliwe od normalnych, w budowie makro- i mikroskopowej zupełnie dobrze wykształcone. Dla wytłumaczenia tego zjawiska przyjmuje autor, że chore jądro zostaje z rozwoju wykluczone, który odbywa się obecnie kosztem jądra męskiego lub żeńskiego, podobnie jak rozwijają się jaja Bataillona po nakłuciu. (Parthenogenese traumatique). Doświadczenia z dwoma preparatami mesorium, które odpowiadały I=55 mg Ra Br., II=30 mg Ra Br. dały te same wyniki co eksperymenty dawniejsze, robione

przetworami radowymi, tylko że odpowiednio do siły preparatów mesorium, maximum i minimum uszkodzenia komórki zostaje znacznie przesunięte. W seryi B doświadczeń (rad działa na plemnik) przy 5—30 minutowem działaniu mesorium I rozwój jest najgorszy, przy 12 godzinnem znowu rozwój jaja tak dalece się poprawia, że otrzymuje się larwy nawet kilkatygodniowe.

Wszystkie doświadczenia dotychczasowe robione z pomocą radu i mesorium dają się wykorzystać na potwierdzenie teorii autora i Strassburgera, że idioplazma, a więc przenośnik cech dziedzicznych skupiona jest wyłącznie w jądrze komórki płciowej.

K. Hessek.

Hertwig G. — *Parthenogenesis bei Wirbeltieren, hervorgerufen durch artfremden radiumbestrahlten Samen*. [Arch. f. mikroskop. Anatomie (1913), 81, 87—127 Bonn, Fr. Cohen].

Günther Hertwig przeprowadza dla zbadania tej partenogenezy sztucznej u kręgowców trzy eksperymenty: A. Jaja *Bufo vulgaris* polewa rozcieńczoną treścią *Rana fusca*. B. To samo, tylko sperma żaby zostaje poddana działaniu promieni radu na 12 godzin. C. Eksperyment kontrolny zapładnia jaja *Bufo vulg.* spermą tegoż zwierzęcia. Po 3½ godz. we wszystkich grupach eksperymentu A, B i C podział jaj na 2 blastomery, nadto w grupie A, mniej w B, podziały nieregularne, wielokrotne, czyli podział barokowy. W 24 godzin później wszystkie jaja na stadyum moruli. Po 48 godz. zaczynają się różnice więcej bijące w oczy. Podczas gdy jaja z grupy C wytworzyły gastrulę, w grupie A wszystkie wymarły na stadyum blastuli; z grupy zaś B oprócz tych jaj, które dzieliły się barokowo, (zjawisko to tłumaczy autor polispermia), reszta dotrzymała kroku grupie kontrolnej w rozwoju, choć nieraz z objawami zmian chorobowych (olbrzymie czopy żółtkowe). Im dalej w rozwoju, tem zmiany te chorobowe stają się liczniejsze. Spina bifida, hemibryones laterales, te szybko giną, reszta, która się utrzymuje przy życiu nie okazuje własności ruchów, cierpi na puchlinę wodną brzucha, wielkość prawie do połowy mniejsza od larw normalnych, ogon skrócony. Te same zmiany w wielkości i rozwoju okazują organy wewnętrzne. Okazy z grupy B dosięgły najdłuższego życia 37 dni. Takie same wyniki prawie daje kombinacja jaj *Rana esculenta* z plemnikami *Rana fusca*. Tak samo tutaj grupa A na stadyum blastuli wymiera, grupa B daje larwy patologiczne, rozpadające się najpóźniej po 20 dniach.

Drugi szereg doświadczeń: Autor kombinuje w grupie B plemniki nienaruszone *Rana fusca* z jajami *Bulovulgaris* lub *Rana esculenta* poddanymi działaniu promieni radu na 15 minut. Wynik był taki, że o ile nie nastąpiła polispermia i nieregularne skutkiem tego topodziały, rozwój nie przekroczył nigdy stadyum blastuli. Zjawiska te wszystkie zyskane eksperymentem tłumaczy G. Hertwig następująco: Grupa A w szeregu pierwszym obumiera z tego powodu, że (według G. Hertwiga) elementa płcio-

we różne gatunkowo, skutkiem dysharmonijnego połączenia idioplazmy przy zapłodnieniu nie są zdolne dać początku żywotnemu organizmowi. W grupie B plemnik stracił wszelkie funkcyje żywotne, a spełniwszy tylko rolę fatora pobudzającego jajo do rozwoju, w dalszym ciągu nie bierze już udziału w partenogenetycznym rozwoju, który może się daleko lepiej przedstawiać niż w grupie A. Aby udowodnić, że jestto faktycznie rozwój oparty na jądrze jednego elementu płciowego, podejmuje autor pomiary jąder i komórek, które wykazywały w porównaniu z komórkami normalnemi stosunek 1 : 2. Mała żywotność zarodków powstałych ze zespolenia normalnego plemnika *Ranae... fuscae* i jaja chorego radowo tłumaczy Hertwig tem, że jajo zostaje pozbawione właściwie jądra i rozwój biegnie arrhenogenetycznie, a analogiczne badania E. Godlewskiego stwierdziły, że fragmenty bezjądrowe zapłodnione dają się utrzymać przy życiu najwyżej do stadium gastruli.

K. Hessek.

Hertwig P. — *Durch Radiumstrahlung hervorgerufene Veränderungen in den Kernteilungsfiguren der Eier von Ascaris megalocephala*. [Arch. f. mikroskop. Anatomie (1911), 77, 301—312, Bonn F. Cohen].

Aby wykazać zmiany powstałe pod wpływem radu na innym materyale niż żaba, jeżowiec, pstrąg, używanych zwykle do tych celów, Paula Hertwig użyła do swych badań glisty końskiej. Eksperymenty jej dały wyniki następujące: po krótkotrwałem i słabem opromieniowaniu radem następowały podziały jaj tak jak normalnie, choć w tempie zwolnionem. Przy coraz dłuższem i silniejszem działaniu radu podziały stawały się powolniejsze i nieregularniejsze, aż przy pewnem maximum działania (rad 7,4 mg działał przez 24 godzin), jaja wogóle przestawały się dzielić. Badania cytologiczne jaj poddanych działaniu radu okazywały wybitne zmiany. Pętłe chromatynowe tak u *Ascaris bivalens* jak i *univalens* nie tworzą się, pojawiają się natomiast ziarna chromatynowe mniej lub więcej widoczne. Ziarna te podobnie jak normalne pętłe chromatynowe przy podziale rozchodzą się ku obu biegunom komórki, choć nie można powiedzieć by podział chromatyny był jednostajny. Jaja zaś, które skutkiem długiego i silnego działania radu obumarły mają jądra męskie i żeńskie często jeszcze nie połączone, lub można je jeszcze dobrze rozróżnić w zespolonym tworze ziarnistym, nieokazującym najmniejszej tendencyi do podziału. Autorka przypuszcza więc wobec wyników swych eksperymentów, że substancya podstawowa wiążąca poszczególne ziarenka chromatynowe w pętłe, ulega pod wpływem radu rozluźnieniu i ziarenka jako wolne spotyka się w plazmie.

K. Hessek.

G. Ulmer. — *Zur Trichopteren-Fauna von Ostpreussen*. [Schriften d. Physik. ökonom. Ges zu Königsberg (1912), 53, I].

Praca ta jest ważna dla badań owadów chrzączkowatych (Trichoptera), rozsiadlonych w krajach Polski, ponieważ zawarte są w niej

wiadomości o tych owadach, jawiących się w Wielkopolsce. Naprzód autor podaje w tej pracy spis imienny gatunków tych owadów, znalezionych koło Gdańska i Królewca, oparłszy się na ogłoszeniu C. T. Siebolda: „Beiträge zur Fauna der wirbellosen Thiere der Provinz Preussen. 12 Beitrag“. (Neue Preuss. Provinzial-Blätter Bd. XI. 1. Königsberg 1851 pg. 351 — 358), poczem przystępuje do szczegółowego wykazu gatunków, znalezionych wyłącznie tylko w Prusiech wschodnich.

W opracowaniu tego wykazu autor posługiwał się ogłoszeniami dawniejszemi o tych owadach przez innych autorów, odnoszącemi się do całej prowincyi Prus, jako też zbiorami, znajdującymi się w zoologicznem muzeum i w entomologicznem Kółku (entomolog. Kränzchen) w Królewcu.

Przy każdym gatunku poszczególnym w wykazie podane są czas i miejsce jego znalezienia, przy niektórych zaś gatunkach nadto dodane są biologiczne uwagi i poglądy na rozsiedlenie także w innych krajach.

Przeważającą ilość gatunków w tym wykazie pomieszczonych, znaleziono koło Królewca.

Wykaz ten autora zawiera 107 gatunków tych owadów, gdy zaś ze zbadanych dotychczas pod tym względem krajów Małopolski, położonych na stokach północnych i północnowschodnich Karpat i ciągnących się na swej długości geograficznej od Krakowa do Babiej Góry aż po brzeg rzeki Zbrucz i granice Bukowiny, znanych jest 180 gatunków. Z porównania tych ilości gatunków widoczne jest, o ile bogatsza jest fauna tych owadów w tych krajach podkarpackich od fauny przez autora w wykazie zestawionej, jednakże z przytoczonych w tym wykazie gatunków nie są znane z pojawu w krajach podkarpackich następujące gatunki:

*Holocentropus stughalis* Albarda.

*Tinodes waeneri* L.

*Neuronia phalaenoides* L.

*Agrypnia picta* Kol.

*Molanna angustata* Curt.

*Leptocerus nigronervosus* Retz.

— *dissimilis* Steph.

*Oecetis notata* Ramb.

— *tripunctata* Fab.

*Setodes tineiformis* Curt.

— *interrupta* Fab.

*Grammotaulius nitidas* Müll.

*Limnophilus elegans* Curt.

— *fuscinervis* Zett.

— *despectus* Walk.

— *hirsutus* Pict.

*Anabolia sororcula* Mc. Lach.

*Beraeodes minuta* L.

Dopiero ze szczegółowego porównania rodzajów i gatunków, w dotyczących ogłoszeniach podanych, przekonać się można o właściwościach i różnicach fauny między krajami podkarpackimi, powyżej określonymi a pewnymi dzielnicami Wielkopolski.

J. Dziędzielewicz.

Roubal J. Prof. — *Zoogeografický příspěvek k broučím zvířeně Volyňské gubernie*. [Druhá výroční zpráva. Stát. jub. Reálky v Příbrami za školní rok 1911/12. V Příbrami, (1912), 3—19].

W tym cennym przyczynku do koleopterologicznej fauny Wołynia, obejmującym 262 gat., 1 odm., i 8 aber., autor omawia na wstępie pokrótce stosunki zoogeograficzne, odnoszące się do tejże fauny, zawierającej trojakie elementy, w jej skład wchodzące: środkowo-europejskie (bałtyckie), północno-europejskie (borealne) i południowo-wschodnio-europejskie (pontyjskie).

Materyał, zebrany przez autora w sierpniu 1910 r., pochodzi głównie z okolic Klewania. W wykazie tym uwzględnił autor przeważnie rodzinę kuso kry w ków (*Staphylinidae*), których zebrał 195 gat. i 2 aber.; z innych rodzin tylko; *Anisotomidae* (13 gat. 1 aber.); *Lathridiidae* (10 gat.), *Mordellidae* (10 gat., 3 aber.), *Lucanidae* (2 gat.), *Scarabacidae* (32 gat., 1 odm., 4 aber.). Z całego owego materyału przybyły dla fauny polskiej następujące:

a) nowe gatunki:

*Coprophilus colchicus* Kr. *Aleunota splendens* Kr. *Mycetophagus ater* Reitt. *Cis alnoides* Reitt. *Anisoplia graminicola* Duf.

b) nowe aberacje:

*Mordella fasciata* F. ab. *briantea* Com. *Mordella fasciata* F. ab. *basalis* Costa. *Mordellistena humeralis* L. ab. *fulvipennis* Schilsky. *Anaspis frontalis* L. ab. *maculicollis* Mocz. *Aphodius lividus* Ol. ab. *anachoreta* F. *Anomala aenea* Deg. ab. *maculata* Schilsky.

M. Ł.

Namysłowski Bolesław. — *Nieznane solankowe mikroorganizmy w głębi wielickiej kopalni*. [Bull. Akad. Um. (1913). Marzec].

I. Przypuszczając, że nasyczone solanki w głębi kopalni wielickiej zawierają żywe istoty, zaczerpnąłem kilka próbek wody, celem rozstrzygnięcia tej kwestyi. Rezultaty, aczkolwiek nie odrazu, przewyższyły moje oczekiwania, okazało się bowiem, iż mimo ustawicznej ciemności i bardzo wysokiej zawartości soli kuchennej w wodzie, istnieje wcale bogate życie w solankach kopalni. Zająłem się więc poznaniem tego z bardzo wielu względów ciekawego świata, korzystając z pozwolenia i pomocy Zarządu Salinarnego.

Podziemny świat wielickich solanek składa się z całego szeregu organizmów, wśród których dominują 1.) bakterye; prócz bakteryi często spotyka się w nielicznych okazach liczne gatunki 2.) wiciowców; pozatem stale w olbrzymiej ilości występują 3.) ameby;

i bardzo rzadko 4.) grzyb. Wszystkie te organizmy stanowią odrębny świat, którego cechą charakterystyczną jest wytrzymałość na wysokie ciśnienie osmotyczne. Rozwijają się one doskonale w wodzie wodociągowej nasyconej solą kuchenną, — dodatek węglowodanów lub ciał białkowatych, sprzyja rozwojowi tylko niektórych gatunków bakterii i grzyba. Dzięki wysokiej zawartości soli kuchennej w solance i ubóstwu solanki w pokarmy, rozwój mikroorganizmów jest bardzo powolny, w porównaniu z mikroorganizmami wód słodkich lub słabo słonych.

Dodanie słodkiej wody odrazu w większej ilości do kultury, wskutek gwałtownego zmniejszenia ciśnienia osmotycznego w pożywce, wywołuje bardzo ciekawe zjawisko. Mianowicie niektóre gatunki wiciowców zostają rozerwane bez śladu pozostałości przez własne ciśnienie osmotyczne. Znikanie wiciowców po dodaniu wody słodkiej trwa zaledwie moment, zjawisko to można doskonale obserwować pod mikroskopem.

Zmniejszenie ciśnienia osmotycznego znoszą doskonale solankowe mikroorganizmy, pod warunkiem, że odbywa się ono powoli. Przy powolnym nawadnianiu możliwa jest więc automatyczna regulacja ciśnienia osmotycznego, to jest jego zmniejszenie lub zwiększenie, zależnie od zmniejszenia lub zwiększenia ciśnienia osmotycznego w solance. Możliwość powolnego przystosowywania się do zmniejszonego ciśnienia osmotycznego odbywać się może w dość dalekich granicach, i tak przenosiłem niektóre gatunki wiciowców powoli z roztworów nasyconych, do roztworów zawierających tylko 9<sup>0</sup>/<sub>10</sub> soli kuchennej, — były więc znaczne różnice w ciśnieniu osmotycznym.

Z drugiej strony znosiły niektóre gatunki wiciowców także gwałtowne zmniejszenie ciśnienia osmotycznego, mianowicie dały się przenieść wprost z nasyconej solanki, do 17<sup>1</sup>/<sub>2</sub><sup>0</sup>/<sub>10</sub>, bez widocznej szkody i rozwijały się dalej.

II. Wiciowce wielkie wszystkie należą do rzędu Protomastigineae; ich cechą wspólną jest bezbłonność komórek, brak chromatoforów i tętniących wodniczkwów, co odnośnie do dwóch ostatnich cech stoi w związku z warunkami życia w kopalni, mianowicie z ustawiczną ciemnością i wysoką zawartością soli kuchennej w pożywce. Od niezliczonych znanych solankowych lub morskich wiciowców, różnią się wielkimi wybitnie całokształtem cech.

Można je doskonale hodować w wodzie zwykłej nasyconej NaCl, rozwój jest jednak nadzwyczaj powolny. Dzięki odporności niektórych gatunków na gwałtowne zmiany ciśnienia osmotycznego otrzymałem czyste hodowle wiciowca *Amphimonas polymorphus* nov. spec. po przeniesieniu z nasyconej solanki wprost do 17<sup>1</sup>/<sub>2</sub><sup>0</sup>/<sub>10</sub>-wej. Przy powolnym zmniejszaniu nasycenia cały szereg gatunków pozostaje długo przy życiu, bo kilka miesięcy, nawet w kulturach z koncentracją zmniejszoną o połowę n. p. *Amphimonas polymorphus*, *salinus*, *Pleuromastix vermiformis*, *Plenrostomum gracile*, *caudatum*, *Triflagellum salinum*, przenosiłem z roztworów nasyconych do 17<sup>1</sup>/<sub>2</sub><sup>0</sup>/<sub>10</sub>-wych

i z powrotem do nasyconych. Przy obniżeniu koncentracji poniżej  $17\frac{1}{2}\%$ , zmniejsza się szybko ilość wiciowców, jakkolwiek n. p. *Amphimonas polymorphus* żył w pożywce zawierającej  $9\%$  Na Cl.

Całe tygodnie lub miesiące można obserwować żywe wiciowce w wiszącej kropli dzięki tej okoliczności, że obecność Na Cl chroni je przed infekcją, a z drugiej strony, ponieważ są organizmami oligotrofnymi, uzupełnianie kropli wystarcza raz na kilka tygodni. Kultury rozwijają się doskonale nie tylko w ciemności, ale i na świetle dziennym (nie na słońcu).

Wiciowce wielickie wszystkie są nowymi gatunkami ewentualnie rodzajami. Są to: *Amphimonas ankyromonadides*, *salinus*, *polymorphus*, *angulatus*, *rostratus*, *metabolicus*, *ascoformis*, *cuneatus*, nowe gatunki, nowy rodzaj *Pleurostomum* z gatunkami *Pleurostomum caudatum*, *salinum*, *parvulum* i *gracile*; nowy rodzaj *Triflagellum* z gatunkami *Triflagellum salinum*, *opistostomoides*; nowy rodzaj *Pleuromastix* z gatunkiem *Pleuromastix vermiformis*. — Ogółem 15 wiciowców.

III. Ameba wielicka jest identyczna z opisaną niedawno z salin w. Cagliari (Sardynia) *Amoeba salina*, znaną tylko z tego jednego miejsca. Ciekawym faktem jest odnalezienie sardyńskiego gatunku w środkowej Europie głęboko pod ziemią, tembardziej, że jest to gatunek wybitnie solankowy, — który znosi wprawdzie zmniejszenie koncentracji, ale tylko w pewnych granicach

IV. Bakteryje. Liczne badania nad wartością soli kuchennej jako środka do konserwacji mięsa i nad wpływem Na Cl na rozwój bakterii wykazały, że ogół bakterii znosi tylko nieznaczną ilość Na Cl. Tylko kilka gatunków bakterii należy do halofilnych, organizmów, ponieważ nie rozwija się bez Na Cl w pożywce, lub nie osiąga pełni przejawów życiowych, te jednak znoszą również minimalne ilości Na Cl w pożywce, (kilka procentów).

Bakteryje wielickie różnią się od ogółu znanych bakterii możliwością rozwoju w nasyconych roztworach soli kuchennych, znoszą więc koncentrację, wstrzymującą rozwój innych bakterii, ewentualnie zabójczą dla innych. Nie rozwijają się one zupełnie na zwykłych pożywkach bakteriologicznych i na pożywkach stałych, — idą natomiast doskonale, chociaż powoli, na wodzie wodociągowej nasyconej Na Cl, i na  $1\%$  bulionie i peptonie nasyconym Na Cl. Są to *Spirosoma salinum* spec. nov., *Bacterium salinum* spec. nov., *halophilum* spec. nov., *vesiculosum* spec. nov. Wszystkie są nadzwyczaj ciekawe ze względów fizyologicznych. Interesująca szczególnie jest *Bacterium vesiculosum*; są to puste pęcherze, których ścianę tworzy zooglea prątków. Wśród ogółu znanych bakterii istnieje tylko jeden gatunek i to bakterii siarczanej tworzący także takie pęcherzowate kolonie, a opisany przed kilkoma miesiącami, jest to *Bacterium Bovista* Molisch z Adryatyku.

V. Grzyby. W nasyconych, ewentualnie wysokoprocentowych solankach spotykano wprawdzie grzyby, jak *Halobysus moniliformis* Zukal, drożdże w wodzie z śledzi przy  $15\%$  Na Cl w pożywce (Wehmer,

Petterson) oraz częsty *Tarula epizoa*; w Wieliczce nie znalazłem dotychczas żadnego z tych organizmów, — rozwinął się za to nowy wytrzymały na wysokie ciśnienie grzybek *Oospora salina* spec. nov. dający się łatwo hodować na nasyconej solance z 1% dodatkiem bulionu lub cukru gronowego, ciekawy ze względów fizjologicznych.

VI. Nasuwa się wreszcie pytanie, w jaki sposób wytłumaczyć pochodzenie owego podziemnego świata. Możliwe, że uda się go odnaleźć także i w naziemnych solankach, jednak konkurencja z innymi mikroorganizmami, którym światło dzięki obecności chromatoforów ułatwia istnienie (n. p. *Chlamydomonas Dunalii*), utrudnia ich egzystencję na powierzchni ziemi. Odnalezienie wielickich wiciowców w naziemnych solankach będzie trudne także z tego powodu, że występują wogóle w niewielkiej ilości osobników, a masowe występowanie naziemnych organizmów w solance, ukryje ich obecność.

Od początku eksploatacyi Wieliczki człowiek wprowadza w głąb kopalni różne naziemne organizmy; bez udziału człowieka drogą naturalną, mianowicie żyłami wodnymi dostają się w wnętrze skorupy ziemskiej również liczne mikroorganizmy. Skoro woda trafi na złoża solne, następuje rozpuszczanie soli i przystosowywanie się mikroorganizmów do zmienionych warunków.

Opisane przezemnie wiciowce nie są identyczne z innymi znanymi z solanek i wód słodkich, ponieważ znoszą koncentrację solną tylko do pewnej granicy a przy obniżaniu koncentracji nie zamieniają się w znane gatunki. Istnieją one jako odrębne gatunki z stałymi cechami fizjologicznymi.

Wielokrotnie stwierdzono możność przystosowywania do różnych koncentracji soli w rozmaitych granicach, tak w krótkotrwałych doświadczeniach laboratoryjnych, jakoteż i w naturze; tembardziej uzasadniona zdaje się być hipoteza, że proces przystosowywania się mógł się odbyć w długich okresach czasu, w daleko większych granicach. Dzięki odnalezieniu sardyńskiej *Amoeba salina* Hamb. w Wieliczce, głęboko pod ziemię, można słusznie przypuszczać, że i inne wielickie mikroorganizmy, będzie można odnaleźć w solankach naziemnych.

Mimo licznych bakteryologicznych analiz powietrza, wody, ziemi i innych substancji, nie znano dotychczas bakterji rozwijających się w nasyconych solankach; nie wyosobniono ich z powodu tego, że nie rosną one na zwykłych pożywkach bakteryologicznych, a na właściwych (t. j. nasyconych NaCl) rozwijają się bardzo powoli, — musiały być więc przeoczone.

Kwestya pochodzenia mikroorganizmów w solankach kopalni sprowadza się, do zawleczenia ich w głąb ziemi albo przez człowieka, albo żyłami wodnymi krążącymi w skorupie ziemskiej. Z jednej strony dostawały się w głąb ziemi organizmy słodkowodne, które przystosowały się do solanki i ciemności, z drugiej strony mogły dostać się organizmy solankowe (jak tego dowodzi *Amoeba salina*), które przystosowywały się do ciemności ewentualnie i wyższej kon-

centracji. Prawdopodobnie dokładniejsze badania naziemnych solanek stwierdzą obecność w nich także i wielkich mikroorganizmów. Jak z jednej strony możliwym jest krażenie mikroorganizmów z powierzchni ziemi w głąb, tak z drugiej odbywa się też proces odwrotny, mianowicie organizmy podziemne wydostają się na światło dzienne. *Autoreferat.*

F. Hirts. — *Sammlung von deutschen Landeskunden, zunächst zur Ergänzung der Lehrbücher von E. von Seydlitz.*

Partsch J. — *Landeskunde der Provinz Schlesien.* [Wyd. VI (1907), str. 40 z ill.].

Schütze H. — *Landeskunde der Provinz Posen.* [(1911), str. 80 z ill.].

Wehrmann. — *Landeskunde der Provinz Pommern.* [Wyd. 6 (1911), str. 48 z ill.].

Lullies H. — *Landeskunde von Ost- und von Westpreussen.* [(1912), wyd. VII, str. 80].

W zbiorowym wydawnictwie Hirta opracowano polskie dzielnice. Autorami są profesorowie szkół średnich i uniwersytetu. Cel, jaki wydawnictwu przyświeca, patriotyczne zapoznanie młodzieży w pierwszym rzędzie, publiczności szerszej w drugim, z prowincjami wschodnimi. Opisu dokonano według powszechnie znanego i utartego w Niemczech schematu: granice, położenie, wielkość... Jako zakończenie dodano do każdej książeczki po kilkanaście fotografii, tak wymownych form ziemi jak Bismarckkopf, Bismarckhöhe i takich zabytków historycznych jak Luisenbrücke. Opracowania są w wysokim stopniu nierówne. Jedni autorowie traktowali geografję krain chorologicznie (Partsch), drudzy natomiast więcej genetycznie (Lullies), jedni szczególnie kładli nacisk na ekonomiczny stan, drudzy na wątpliwej wartości wywody historyczne. Wszystkim przyświecała jednak myśl wspólna t. j., ażeby tak przedstawić owe kraje, iżby żadnej nie ulegało wątpliwości, że są to obszary pragermańskie przez barbarzyńskich Polaków wydarte, a niedawno napowrót pod błogosławione skrzydła niemieckiej kultury przywrócone... Pomija się przeto notorycznie każde choćby najniewinniejsze nazwisko polskie..., nie czyniąc o istnieniu Polaków żadnej prócz statystycznej wzmianki lub ujemnej, dogryzającej uwagi.

Ważniejsze statystyczne dane (przeważnie z r. 1905) są następujące:

Nazwa prowincji	Powierzchnia	Zaludnienie	Polacy	Średnia gęstość zaludnienia
Śląsk	40,319 km <sup>2</sup>	5,23 mil.	1,36 mil.	128 km <sup>2</sup>
Poznańskie	28,982 "	1,99 "	1,22 "	68 "
Pomorze	30,125 "	1,72 "	0,02 "	57 "
Prusy zachodnie	25,500 "	1,70 "	0,57 "	67 "
Prusy wschodnie	37,000 "	2,06 "	0,30 "	56 "

Razem 161,926 km<sup>2</sup> 12,70 mil. 3,47 mil.

Z cyfr powyższych wynika, że Polacy na wschodzie Niemiec stanowią w każdym razie okragło 30% ludności, w Poznańskim  $\frac{2}{3}$ , w Prusiech zachodnich  $\frac{1}{3}$ , na Śląsku  $\frac{1}{4}$ .

Bardziej atoli zaciekawiać może topograficzny podział autorów niemieckich. Partsch nie trzudi się zbytnio i dzieli Śląsk na górski i nizinny, wyróżniając w górskim Kładzką kotlinę, Waldenburskie góry i Karkonosze, w nizinnym brzeg prawy i lewy Odry oraz Odrę samą. Niegoograficzny zgoła podział na Śląsk górny, środkowy i dolny, psuje jednak ową i tak skromną klasyfikację. Granica językowa biegnie po linii Krotoszyn, Opole-Brzeg, Opawa. Bardziej detajlicznym był Schütze, który w Poznańskim wyróżnił następujące wyżynne kawałki, pooddzielane Wartą, Obrą i Notecią od siebie: południowo-poznański dział, zachodnio i wschodnio-poznański, kujawski i północno-poznański (nad Brdą i Notecią). Pomorze pokrajał Wehrmann na: 1. Wybrzeże Pomorza zaodrzańskiego (Das Vorpommersche Küstenland), 2. Rugię, 3. Ujście Odry, 4. Pojezierna płyta bałtycka, 5. Wybrzeże Pomorza właściwego. Lullies, który może najgłębiej sięgnął w literaturę najnowszą, podzielił wschodniopruski albo mazurski dział na trzy części a to: Wisły do Drwęcy, stąd do brzozy jezior mazurskich (Śniadwy, jez. Niebolskie), stąd po Niemen, nazywając owe części według kulminacyjnych wyniosłości.

O klimacie owych dzielnic polskich dowiadujemy się bardzo niewiele, o Śląsku zaś prawie nic, tembardziej, że dane, na których autorowie się opierają, poważne budzą wątpliwości.

Temperatura powietrza:	I	VII	Rok
Szczecin	-1.1°	18.3°	8.4°
Gdańsk	-1.5°	17.9°	7.6°
Kłajpeda	-3.3°	17.2°	6.6°
Klaussen	-5.1°	17.7°	6.3°
Tylża	-4.3°	17.7°	6.4°
Bydgoszcz	-2.1°	18.3°	8.1°
Toruń	-1.5°	17.9°	7.6°
Poznań	-1.5°	18.6°	8.1°

Widzimy z danych powyższych, jak zaostrza się klimat ku wschodowi, nawet nad morzem, jak srogi jest klimat płyt pojeziernych a jak łagodny klimat wielkich dolin (Bydgoszcz, Poznań). Są to jednak wszystko fakty w polskiej literaturze naukowej dawno znane. Naogół biorąc książeczki omawiane nie przynoszą zaszczytu niemieckim uczonym, nawet tej miary, co z powodu Partsch, tendencyjności zaś są zjawiskiem ze wszech miar ujemnem.

*St. Pawłowski.*

Myron L. Fuller. — *The New Madrid earthquake.* [United States Geolog. Survey Bull. 494. Washington (1912) 119, Pl. X].

Z końcem 1811 i z początkiem 1812 r. okolica Nowego Madrytu, poniżej ujścia Ohio do Mississipi t. z. Sunken Country t. j. kraina zapadła, nawiedzona została przez cały szereg trzęsień ziemi,

czyli t. z. rój sejsmiczny. Autor poświęca swe studyum głównie dwóm zagadnieniom: po pierwsze rozmieszczeniu trzęsień w przestrzeni i czasie, oraz w związku z astronomicznymi i meteorologicznymi objawami, do czego służą mu obserwacye świadków zebrane w bardzo bogatej literaturze, tak współczesnej jak i późniejszej; po drugie zjawiskami geologicznymi spowodowanymi przez trzęsienie ziemi. To ostatnie studyum obok uwzględnienia literatury dawniejszej (K a r o l Lyell) oparte jest głównie na badaniach w terenie, które autor częścią w towarzystwie prof. Sheparda, częścią zaś sam przeprowadził.

Epicentrum znajdowało się nieco na S. od N. Madrytu między Mississippim, a rzeką św. Franciszka, jak to wynika z rozmieszczenia obszaru najbardziej zaburzonego i z kierunku trzęsienia. Obszar zaburzeń geologicznych, spowodowanych trzęsieniem ziemi ma kształt wąskiego a długiego pasa, ciągnącego się wzdłuż Mississippim, od ujścia Missourim, po ujście Arkanzas. Obserwacye kierunku trzęsień, które też na takie położenie epicentrum wskazują, są zdumiewająco zgodne, (o niezgodności kierunków por. Montessus'a de Ballore'a La science seismologique 1907; Chapitre II Direction du mouvement seismique p. 63—82); nieliczne wyjątki tłumaczy autor odbiciem od Appalachów. Obszar odczuwalnego trzęsienia ziemi wynosił około 3 mil.  $km^2$ ; najdalej zostało odczute w Bostonie blisko 1800  $km$  od epicentrum.

Za podstawę do studyum czasowego rozmieszczenia trzęsień ziemi i ich intensywności służą badania Jared'a Brooks'a, który w Louisville skonstruował coś w rodzaju sejsmometra (szereg wahadeł różnej długości dla wstrząśnień poziomych i szereg sprężyn dla wstrząśnień pionowych). W czasie od 16. grudnia 1811 r. do 15. marca 1812 r. naliczył on 1874 wstrząśnień. Ilość tych wstrząśnień jak widzimy na diagramie, przedstawiającym liczbą wstrząśnień wciągu każdego tygodnia, rosła i malała kilkakrotnie wciągu tego okresu (maximum od 16—23 lutego 292, minimum 1—8 marca 58), tak samo jak i ich intensywność grupująca się koło trzech głównych wstrząśnień (16 grudnia, 23 stycznia, 7 lutego). Diagram przedstawiający ilość wstrząśnień w ciągu każdej godziny doby wykazuje maximum dzienne, przyczem przeważają wstrząśnienia słabe, w nocy zaś przeważają silne, gdyż słabe nie budziłyby śpiących. Bliższe szczegóły są zbyt chimeryczne, żeby je można interpretować. Przyjąwszy stały ruch dzienny barometru z dwoma maximum i dwoma minimum, otrzymuje autor dla 54 wstrząśnień silniejszych następujące rozmieszczenie: maximum barometryczne 19 wstrząśnień, minimum 23, stan pośredni tylko 11. Jeszcze lepiej wydaje się występować zależność między ciśnieniem a sejsmicznością z faktu, że na 100 dni pogodnych mamy tylko 89 wstrząśnień (0.89 dziennie), a na 75 dni chmurnych i deszczowych mamy 166 wstrząśnień (2.21 dziennie). Mniej szczęśliwym jest autor w dopatrywaniu się związku między fazami księżyca a trzęsieniami ziemi. Idea ta, tak stara, jak sejsmologia i tym

razem zawodzi. Autor usiłuje dowieść, że maximum trzęsień towarzyszą pełni i nowiu księżyca i przedstawia tę zależność w grafikonie (str. 38), z którego łącno przekonać się można o tem właśnie, że tej zależności niema.

Trzęsieniu ziemi towarzyszyły huki podziemne, niezwykle w tej porze (grudzień), błyskawice (burze magnetyczne?) i niemiła woń siarkowodoru, wskutek wstrząśnienia przepelnionych szczątkami organicznemi osadów rzecznych, wreszcie wielkie fale na rzekach i zaburzenia w wydajności źródeł.

Co do zjawisk geologicznych spowodowanych przez trzęsienie ziemi to były one następujące: 1. Szczeliny dwojakiego rodzaju, albo zwykle pęknięcia towarzyszące przy brzegach kierunkowi rzek, lub biegnące, w kierunku N. 30° E, albo też usunięcie wązkich pasów ziemi między dwiema płaszczyznami też w kierunku N. 30° E. 2. Usterki mało charakterystyczne. 3. Zsuwy górskie, towarzyszące stromym stokom (wzdłuż Chicksaw Bluffs blisko 60 km). 4. Wydęcia kopulaste (dorning) bardzo płaskie maksymalnie 7 m wysokie kilka do kilkunastu km w obwodzie mające (Tiptonville dome, Blytheville dome, Little River dome). 5. Zakłęśłości wypełnione obecnie przez bagna i jeziora (na bagnach stuletnie cyprysy od ostatniego trzęsienia w 1812 r. wyrosłe), są 1—10 m głębokie, co do obszaru bezporównania przewyższają wydęcia. Stanowią też one charakterystyczny rys krajobrazu (Jezioro Reelfoot koło N. Madrytu, jezioro św. Franciszka nad rzeką tej samej nazwy i wiele pomniejszych). 6. Wydobywanie się z głębi ziemi wody, piasku, mułu i gazów. Zjawisku temu, bardzo charakterystycznemu dla opisywanego trzęsienia, sprzyjała szczególnie budowa geologiczna. Nieprzepuszczalna powierzchniowa warstwa łu pękała pod wpływem trzęsienia, a znajdujący się pod nią piasek, przepojony wodą, wydobywał się na powierzchnię, tworząc pagórki różnego kształtu i wielkości (sand blows). Niekiedy ilość wyrzuconego piasku była tak wielka, że pod warstwą łu tworzyły się próżnie, które następnie zapadały się, tworząc zagłębienia wypełnione piaskiem (sand slongs). Niekiedy cienka warstewka piasku pokrywa wielkie przestrzenie, nie tworząc ani pagórków, ani zakłęśłości (sand scutters).

Jest rzeczą ciekawą, że wszystkie te zjawiska, szczeliny, wydęcia i zakłęśłości, ciągną się w kierunku N. 30° E, który jest kierunkiem Missisipi, kierunkiem osi synklinali zajętej przez nią i kierunkiem linii orograficznych. Posuwając się od E. ku W. napotykaemy trzy elewacye i cztery depresye równoległe.

Przyczyny trzęsienia ziemi w latach 1811 i 1812 upatruje autor w ruchu synklinali zawartej między masywami gór Ozark i Cumberlandu wśród której płynie Missisipi. Prawdopodobnie synklina ta obniża się może wskutek uskoków tworzących się w jej podłożu, a obniżając się, wywiera ciśnienie boczne na przykrywającą ją niezgodnie alluwia, które wskutek tego fałduje się, tworząc opisane powyżej wydęcia i zakłęśłości.

Jest rzeczą dosyć dziwną, że autor w tak wyczerpującej monografii, pomija milczeniem popierające jego teoryę studia John I. Campbell'a (cytuje z Montessus'a de Ballore'a „Des tremblements de terre“ p. 125, 1906, który znowu bierze je z pracy Deckerta „Die Erdbeherde und Schüttergebiete von Nord-Amerika in ihren Beziehungen in den morphologischen Verhältnissen (Zeitschr. d. Ges. für Erdkunde zu Berlin, 1902, nr. 5, 367]), które geodezyjnie (różnice pomiarów między r. 1880 a 1900 około 20 cm) stwierdzają obecne obniżenia „Sunken Country“; morfologicznie zaś, czego autor także nie zaznacza, potwierdza to zbieg rzek w tym miejscu, zwłaszcza zaś niedawne zwrócenie się Tennessee w to miejsce (Chamberlin and Salisburg Geology I. 164, 1904; też cytowane u Montescus'a l. c.).

Studyum kończy obszerna lista bibliograficzna 58 prac obejmująca. Całe dzieło ilustrują liczne tablice, zawierające piękne zdjęcia fotograficzne z terenu i oryginalnie pomyślaną mapę, będącą kombinacją mapy geologicznej, z mapą zjawisk na powierzchni ziemi, wywołanych trzęsieniem.

St. Krajewski.

Ralph S. Tarr and Laurence Martin. — *The earthquakes at Jakutat Bay Alaska in September 1899*. With a profan by S. K. Gilbert. [United States Geolog. Survey Profesional Paper 69. Washington (1912), 130, Pl. XXXII].

Monografia ta, jest wynikiem studyów geologicznych i fizyograficznych, jakie autorowie poczynili w terenie, w latach 1905, 1906, 1909 i 1910. W czasie tych studyów uderzyły ich przedewszystkiem dwa zjawiska: całkiem świeże zmiany linii brzegowej, oraz również świeże i gwałtowne ruchy lodowców. Analizując te zjawiska, doszli do przekonania, że oba pozostają w ścisłym związku z trzęsieniem ziemi, jakie nawiedziło południowe wybrzeże Alaski, we wrześniu 1899 r. Poświęcili oni tym kwestyom kilka pomniejszych rozpraw, a wreszcie niniejszą monografię, której wydania starszy z nich tyle dla fizyografii amerykańskiej zasłużony Tarr nie doczekał. Monografię poprzedza przesłiczny wstęp, napisany przez twórcę idei ruchów epejrogenicznych S. K. Gilberta.

Tam gdzie Kordyliery wielkim łukiem wygiętym ku północy, zmieniają kierunek z SE-NW na NE-SW, gdzie wielkie góry św. Eliasza 3000—6000 m wysokie znajdują się w najbliższym sąsiedztwie morza, ku któremu stromym stoki opadają i wysyłają potężne lodowce (Malaspina), napotykamy w mało zresztą rozwiniętej linii brzegowej głębokie ku NE lejkowato zwężające się wcięcie Jakutat Bay. Wcięcie to przechodzi dalej w wązki, kilkakrotnie złamany i rozwidlający się fiord. To nadzwyczajne rozwinięcie linii brzegowej (od początku fiordu do ujścia zatoki odległość w prostej linii wynosi 250 km, wzdłuż brzegu 120 km), umożliwiło autorowi studyum zmiany poziomu na stosunkowo nieznacznej przestrzeni, wzdłuż bardzo długiej linii 250 km, które mogło już służyć za podstawę do rekon-

strukcyi zniekształcenia całej powierzchni, a nie tylko pewnej linii, jak to dotychczas w tego rodzaju studyach czyniono.

Jako kryterium podniesienia służyły: 1. Ślady morfologiczne. Tu należą: podniesiona plaża morska z podciętą z tyłu falezą, całkiem świeżutką w r. 1905, nieco zamazaną już w r. 1909, przez denudację, w b. wilgotnym i podlegającym wielkim wahaniom temperatury klimacie; podniesione i świeżo rozcięte delty (rozcięcie też dosyć zatarte w r. 1909), nowe wyspy i t. d. 2. Ślady organiczne. Szczątki organizmów morskich ponad zasięgiem najwyższego przypływu. Tu najważniejszą pod względem metodycznym grają rolę balanusy (*Balanus cariosus Darwin* i *Balanus porcatus Darwin*), jako prowadzące żywot osiadły i ściśle z pasem tidowym związane. One to jedyne stanowiły dla autorów kryterium do mierzenia wysokości wypiętrzenia: od najwyższego zasięgu żyjących, do najwyższego zasięgu nieżywych, a przytwierdzonych do skały balanusów. Świeżość wypiętrzenia dowodziła flora lądowa: olchy, wierzby i t. p., których wiek w r. 1905 nie przekraczał pięciu lat. 3. Świadectwa ludzkie. Porównanie terenu z opisami podróżników Russella 1891 r., S. K. Gilberta w r. 1899, trzy miesiące przed trzęsieniem, opowiadania rybaków i t. p.

Kryterium obniżenia, co prawda nieszczęgólne, są drzewa zanurzone i obumarłe w słonej wodzie. Wogóle podniesienie przeważa znacznie nad obniżeniem, tak co do wielkości zajętego obszaru, jak i amplitudy. Maximum elewacyi około 16 m (47' 4"). Jest to największa elewacya wskutek trzęsienia ziemi, jaką dotychczas skonstratowano. Maximum depresyi około 2 m (7'). Ilość lądu zdobytego wskutek podniesienia, obliczają autorowie na  $1\frac{1}{4} km^2$ .

Obliczywszy za pomocą wyżej wymienionych kryteriów wielkość elewacyi, albo depresyi, dla poszczególnych punktów wybrzeża, autorowie wstawiają je w mapę (Pl. XIV). Z mapy tej wynika, że wartości te zmieniają się bardzo szybko wzdłuż pewnych linii, które autorowie zwą liniami uskokowemi (*faults lines*, czy nie należałoby raczej zwać je liniami fleksuralnemi?). Linie te towarzyszące stale pewnym elementom morfologicznym, jak strone wybrzeża, osi fiordów, granica nadzwyczaj ostra morfologicznie między górami skalnymi, a płaskiem przedmurzem zbudowanym ze żwirów lodowcowych i t. p. Elementy te morfologiczne odpowiadają nieraz pewnym granicom geologicznym, spowodowanym przez uskoki; mamy więc tu niejako dalszy ciąg dawnych zaburzeń. Związek zaś tych linii z osiami fiordów, nasuwa autorom myśl o tektonicznej predyspozycyi fiordów, wymodelowanych następnie przez lodowce.

Na obszarze zbadanym przez autorów, mamy jeden wielki blok ukośnie podniesiony, silniej od W i SW, słabiej ku NW i NE, a więc ku wewnętrznym fiordom, po których drugiej stronie mamy znów silniej podniesione bloki innych bloków, w głąb lądu ciągnących się. Po za wybrzeżem morskiem mamy i wewnątrz lądu małoznaczne zmiany poziomu. Oprócz zmian spowodowanych trzęsieniem

ziemi w 1899 r., mamy i znacznie dawniejsze ślady, zarówno zanurzenia (zanurzone lasy opisywane przez Russela w r. 1891), jak i podniesienia, (podniesione terasy morskie, pokryte starym lasem). Ślady te dawnych ruchów, występują w tych samych miejscach, w ślady analogicznych ruchów w r. 1899.

Drugim ogromnie ciekawym, tu po raz pierwszy spostrzeżeniem zjawiskiem, jest wpływ trzęsienia ziemi na ruchy lodowców. Bezpośredni, przemijający wpływ trzęsienia ziemi na lodowce, objawił się na znacznym obszarze, daleko od Jakutat Bay spękaniem ich i osunięciem się obfitej kry lodowej w morze. Wpływ długotrwały wywarło trzęsienie ziemi na dwie grupy lodowców i to we wręcz przeciwnym kierunku.

Grupa lodowców koło zatoki lodowcowej (Glacier Bay przeszło 200 km na SE od Jakutat Bay) uległa znacznemu cofnięciu, n. p. lodowiec Muir cofnął się od r. 1899 do 1903 około 5 km, a do r. 1907 dalszych 7 km. Najnowsze nieopublikowane studia autorów w tym kierunku, zdają się wskazywać, jak to w przypisku zaznaczają, że wartości te podane w monografii na podstawie obserwacji innych badaczy, są znacznie przesadzone. W każdym jednak razie cofnięcie silne było, a tłumaczyć je można tem, że wskutek oberwania brzegu lodowca w czasie trzęsienia ziemi, większa jego powierzchnia została wystawioną na tajanie (lodowce Glacier Bay stykają się bezpośrednio z morzem).

O wiele ciekawszem jest zachowanie się lodowców grupy Jakutat Bay. Badając je po raz pierwszy w r. 1905, zauważyli autorowie, że najmniejszy z nich posunął się znacznie naprzód od czasów Russel'a (1890). Będąc po raz drugi, w r. 1906, zauważyli, że w ciągu 10 miesięcy, cały szereg lodowców większych, wykonał znaczny ruch kilkuset metrów naprzód i popękał silnie, stając się niemożliwym do przebycia. W latach następnych badań 1909 i 1910, inne jeszcze dłuższe lodowce popękały i posunęły się znacznie naprzód, podczas gdy mniejsze już się nie ruszały, a szczeliny ich poczęły się już zasklepiać. Zjawisko to tłumaczą autorowie w ten sposób: nadzwyczaj obfite śniegi w tych okolicach (ilość opadów dla różnych stacji południowego wybrzeża Alaski, podają autorowie na 2000—3000 mm rocznie), zalegające bardzo strome stoki, spadły wskutek trzęsienia ziemi olbrzymimi lawinami, których obecność stwierdzają wszyscy świadkowie trzęsienia, na pola firnowe, dostarczając im obfitego materiału. Im który lodowiec był dłuższy, z tem większem opóźnieniem materiały ten dostawał się na jego czoło i powodował ruch naprzód. (Galiano 4 km przed 1905 r., Nunatak 32 km 1910 r.). Jeśli teoria ta jest słuszna, to może mieć wielkie znaczenie ogólne, gdyż zjawisko to może występować wszędzie, gdzie są odpowiednie warunki t. j. gdzie towarzyszą sobie obszary sejsmiczne, góry powyżej wiecznych śniegów sięgające, strome zbocza i obfite opady atmosferyczne.

Z kolei opisują autorowie samo trzęsienie ziemi we wrześniu 1899 r.; za podstawę służą im drukowane sprawozdania świadków, tudzież odpowiedzi na rozesłaną przez nich ankietę. Wyniki tych badań są następujące: pierwsze silne trzęsienie ziemi, nie poprzedzone słabszymi, zaszło 3 września, epicentrum jego mogła być miejscowość Jokatago, 160 km na W od Jakutat Bay. Dnia 10 września, między wielu innymi, dały się odczuć dwa wielkie wstrząśnienia, których epicentrum znajdowało się w Jakutat Bay, a z których drugie prawdopodobnie wywołało zmiany poziomu, (tylko drugiemu towarzyszyły fale morskie). Cały szereg mniejszych wstrząśnień dał się odczuwać do końca miesiąca. Obszar wstrząśnięty przez główne trzęsienia wynosi około 4 000 000 km<sup>2</sup> (wraz z hipotetycznym obszarem na morzu), najodleglejsze punkty, w których odczuwano trzęsienie, znajdują się w odległości blisko 800 km od epicentrum, nie licząc oderwanych wysp nad rzekami Kuyuk i Jukon w odległości 1000 i 1200 km, co do których nie wiemy, czy to nie były trzęsienia współczesne (Relaisbeben, niemieckich sejsmologów). Najsilniejsze trzęsienie wywołało fale na jeziorze Chelan, w stanie Wyoming, 2000 km od Jakutat Bay. Przechodząc historycznie znajdują autorowie od końca 18 w. cały szereg trzęsień ziemi, jakie nawiedziły Alaskę, bądź tektonicznych, bądź wulkanicznych, dla czasów najnowszych 1896—1909 r. naliczyli sto trzęsień, po roku 1899 znaczniejsze trzęsienia ziemi były: w r. 1900, które zaznaczyły sejsmografy całego świata i w r. 1908, które spowodowało przerwanie kabłów w kilku miejscach w zatoce Valdez. Jak z tego widać, Alaska jest wybitnym obszarem sejsmicznym, a nie „zaledwie penesejsmicznym“ (Montessus de Balore: „Les tremblements de terre“ str. 414, 1906). Skonstatowanie tego faktu, jest obok studium zmian poziomu morza i ruchu lodowców, trzecią wielką zasługą tej monografii.

Autorowie sami fizyografami będąc, tylko referując przedstawiają badania instrumentalne, które wykonali ludzie tej miary, co John Milne, Omori, Oldham, Ricco i inni. Wyniki tych badań są następujące: Trzęsienie ziemi 3. września, dwa 10. września 1899 r. i 9 października 1900 r., zostały zaznaczone przez sejsmografy całego świata. W świetle tych dokumentów trzęsienia w r. 1899 przedstawiają się jako potężniejsze od kalifornijskiego, katastrofalnego trzęsienia ziemi w r. 1906. John Milne domyślił się na podstawie sejsmogramów, że trzęsienie terenu musiały towarzyszyć zmiany poziomu; odległość zaś obliczył 10<sup>0</sup> za daleko na S i na W. Późniejsze studia Oldhama, mają błąd mniejszy niż 1<sup>0</sup>, a jego obliczenia czasu różnią się w dwóch przypadkach zaledwie o 70'' i 43'' od obliczonego (nie precyzyjnie!) na miejscu. Prędkość rozchodzenia się fali powierzchniowej obliczają na 3 km na sek. (Maximum Bombay 3 4—3 6 km najdłuższa droga lądowa, minimum Batawia 2 3—2 9 km przeważnie morska).

Porównaniem ze znanymi wielkimi trzęsieniami ziemi kończą autorowie tę wspianą monografię, bogatą w treść i przepyszne ilustracje.

St. Krajewski.

J. Fischler. — *Über molekulare Leitfähigkeit und innere Reibung in Gemischen von Methylalkohol bezw. Aceton mit Benzol und Nitrobenzol.* [Osobne odbicie z Ztf. f. Elektrochemie. (1913), str. 126—132].

Autor mierzy przewodnictwo elektryczne i współczynnik wewnętrzny tarcia rozczynów, sporządzonych z mieszaniny rozpuszczalników, z których jeden ma bardzo małą stałą dielektryczną, a tem samym małą zdolność jonizacyjną. Takim rozpuszczalnikiem jest benzol. Jego tarcie wewnętrzne różni się bardzo od tarcia alkoholu metylowego, z którym też, albo z acetonem go mieszano. Nadto dokonano pomiarów w mieszaninie nitrobenzolu z alkoholem metylowym, albo z acetonem. W mieszaninach tych rozpuszczano jodek potasowy lub bromek litowy (stężenia drobinowe od 50 l wyżej).

otrzymanych wyników używa autor do różnych obliczeń. Wykazuje, że wielkość przewodnictwa drobinowego w nieskończonym rozcieńczeniu obliczana z dwu oznaczonych przewodnictw nie jest stała szczególnie dla bromku litowego. Najbardziej zbliża się ona do istotnej swej wartości, gdy się ją oblicza z przewodnictw w znacznych rozcieńczeniach (500 i 1000 litrów). Odstępstwo to autor tłumaczy tworzeniem się jonów zespolonych, rozpadających się w miarę rozcieńczenia, wskutek czego przewodnictwo wzrasta silniej aniżeli wypada z prawa rozcieńczenia. Według Waldena iloczyn z przewodnictwa przy nieskończonym rozcieńczeniu i tarcia wewnętrznego rozpuszczalnika jest ilością dla danego elektrolitu stałą, niezależną od rozpuszczalnika. Dla jodku potasowego iloczyn ten waha się, przy użyciu mieszanin nitrobenzolu, około 0.65. W roztynach, zawierających benzol, wartość jego spada proporcjonalnie do zawartości benzolu. Bromek litowy daje takie same wyniki z tą różnicą, że nawet roztyny jego w czystym acetonie dają ten iloczyn za niski, co się tłumaczy stwierdzonym przez Serkowa tworzeniem się drobin zespolonych bromku litowego z acetonem.

Krzywe przewodnictwa przy nieskończonym rozcieńczeniu zbliżają się do zera przy wzrastającej zawartości benzolu i osiągną go dla obu badanych soli, gdy rozpuszczalnik zawiera obok benzolu 20% alkoholu metylowego wzgl. 42% acetonu, co autor tłumaczy niską stałą dielektryczną (8.6, 10.5) tych mieszanin; zgodnie z twierdzeniem Sachanowa, że przy stałej mniejszej od 10 nie ma już jonizacji.

Praca ta została wykonana pod kierunkiem prof. Brunera.  
S. Opolski.

A. Korczyński. — *Die Methoden der exakten, quantitativen Bestimmung der Alkaloide.* [Berlin. Verlag von Gebr. Borntraeger. 1913, str. 80].

Jest to wydanie niemieckie, znacznie uzupełnione i rozszerzone monografią polskiej autora omówionej w Kosmosie w r. 1911 (str. 1124). Podział treści zachował autor taki sam; w części ogólnej

omawia zasady metod używanych do ilościowego oznaczania alkaloidów, w części szczegółowej przechodzi ważniejsze alkaloidy, w dodatku zaś zbiera przepisy farmakopei niemieckiej, odnoszące się do sposobów oznaczania alkaloidów w poszczególnych preparatach farmaceutycznych.

Część ogólna uległa stosunkowo najmniejszym zmianom. W części szczegółowej omówiono obszerniej niektóre alkaloidy, a przede wszystkim nikotynę, alkaloidy chinowe i makowca. Najbardziej zmieniono dodatek, w którym uwzględniono znacznie więcej preparatów, lecz ograniczono się do preparatów farmakopei niemieckiej.

Autor miał szczęśliwą myśl opracowania tego tematu tak ważnego dla chemika sądowego, farmaceutycznego i dla badaczy alkaloidów, a mimo to nie mającego osobnej monografii ani w naszej, ani w obszernej literaturze niemieckiej. Myśl tę doprowadził szczęśliwie do skutku, o czym świadczy z wielkim nakładem pracy i znajomością przedmiotu zebrana treść, umiejętne jej przedstawienie, dobry i przejrzysty rozkład, nienaganna forma zewnątrz. Wszystko to zapewni niewątpliwie temu pożytecznemu podręcznikowi zasłużone wzięcie.

S. Opolski.

A. Bolland. — *Towaroznawstwo w monografiach. Herbata*. [Kraków, nakładem autora, str. 24].

Jak sam tytuł wskazuje, jest to jedna — o ile mi wiadomo pierwsza — z zamierzonych przez autora monografii towaroznawczych. Zwięźle zebrane w niej wiadomości o herbacie potrzebne kupcowi i wskazówki dla chemika, w jakim kierunku należy przeprowadzać badania. W krótkich rysach przedstawia autor hodowlę, przeróbkę herbaty, jej skład chemiczny, gatunki handlowe, ocenę, opakowanie, drogi transportowe, przekazy przewozowe i cłowe, zwyczaje handlowe, przechowywanie, zafałszowanie, badanie chemiczne, statystykę i przepisy austriackiego kodeksu spożywczego. Wszystko to omówione jasno, bez wdawania się w drobne szczegóły. W ten sposób przeprowadzone wydawnictwo obejmujące całokształt towaroznawstwa może oddać rzetelne usługi kupiectwu naszemu, a także i szerszej publiczności.

S. Opolski.

B. Miklaszewski. — *Działalność Pracowni Chemicznej Muzeum Przemysłu i Rolnictwa w Warszawie za rok 1912*. [Warszawa 1913].

Rok 1912 był dla tej Pracowni, pozostającej od dłuższego czasu pod kierunkiem dra Bolesława Miklaszewskiego, rokiem intensywnej pracy. Wykonano w niej ogółem 7600 oznaczeń ilościowych, w czym główną część stanowią sztuczne nawozy. Szybko wzrastająca liczba przysyłanych do rozbioru próbek zawsze świadczy wymownie o coraz większym zaufaniu do pracowni. Zyskują na tem konsumenci, bo już teraz daje się stwierdzić polepszenie się jakości

nawozów im dostarczanych, co należy poczytać za wielką zasługę pracowni.

Obok nawozów analizowano torfy, metale, rudy, pasze, wody i t. p. Systematyczny rozbiór gleb krajowych posunięto naprzód przez wykonanie około 30 nowych analiz

Do sprawozdania tego dołączono wyniki rozbiórów mających ogólniejsze znaczenie jak rud, żużli, gleb, pasz krajowych a także bronzów przedhistorycznych przechowywanych w Muzeum Przemysłu i Rolnictwa. W końcu opisano urządzenie mierzadła mechanicznego, które okazało się bardzo praktyczne w masowych oznaczeniach kwasu fosforowego. S. Opolski.

M. Górski. — *Studien über der Empfindlichkeit einiger chemischer Reaktionen.* [Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde. Leipzig 1912].

Autor oznacza czułość działań chemicznych polegających na tworzeniu się osadu lub zabarwienia. Dla uchwycenia bardzo słabych zmąceń autor posługiwał się zjawiskiem Tyndalla. Aby mózł porównywać wyniki badań, autor wprowadza pojęcie czułości atomowej, przez którą rozumie tę ilość litrów, w jakiej musi się znajdować co najmniej gramoatom lub gramodrobina ciała, aby w warunkach przez autora obranych. przemiana chemiczna była jeszcze widoczna. Badaniami swemi autor objął działanie siarczanu potasowego lub kwasu siarkowego na chlorek barowy, szczawianu sodowego na chlorek wapniowy, chlorku cynowego na sublimat, chlorku sodowego na azotan rtęciawy, azotanu srebrowego na bromek i jodek potasowy, siarkocyanku potasowego na sole kobaltu. Otrzymane wyniki autor omawia obszernie i porównywa z badaniami innych badaczy, którzy posługiwali się metodą mikroskopową, ultramikroskopową i spektralną. S. Opolski.

*Przewodnik po Muzeum podolskiem T. S. L. w Tarnopolu.* [Nakładem Koła T. S. L. Tarnopol. 1913, str. 15].

Dzięki wytrwałej pracy i ofiarności obywatelskiej członków Zarządu Tarnopolskiego Koła Towarzystwa Szkoły Ludowej, powstało jako owoc niestrudzonych zabiegów tegoż Koła pierwsze Muzeum prowincjonalne na ziemi podolskiej. Muzeum to mieści się w czterech salkach w niedawno nabytym na rzecz T. S. L. domu przy ul. Mickiewicza. W pierwszych trzech salkach znajdują się cenne wykopaliska tak z doby przeddziejowej jak przedmioty z późniejszych czasów historycznych (głównie z wieku XVII i XVIII), zbiory rozmaitych wyrobów dawniejszego przemysłu, zbiory broni, monet, dokumentów, obrazów, rycin i t. d.

Czwartą tylko salkę zajmują przeważnie zbiory przyrodnicze, wprawdzie dopiero w zawiązku, ale posiadające niektóre okazy z działu mineralogiczno-geologicznego, botanicznego i zoologicznego. W dziale mineralogicznym najcenniejszy jest meteoryt, wagi 1916 gramów, znaleziony we wsi Bobulińce na Podolu w sierpniu r. 1909.

M. Ł.

Chłapowski Fr. dr. — *Zbiory przyrodnicze Towarzystwa Przyjaciół Nauk dla użytku zwiedzających*. [Wyd. drugie powiększone. Poznań (1913). Nakładem autora. str. 83].

Autor, niestrudzony pomnożyciel zbiorów przyrodniczych Tow. Przyjaciół Nauk w Poznaniu, ułożył pod powyższym tytułem dla szerszej publiczności więzły przewodnik, ułatwiający szybkie zorientowanie się w poszczególnych działach muzealnych (zoologia, botanika, mineralogia i geologia, prehistoria), do czego też służą obszerniejsze objaśnienia, szczególnie w dziale mineralogiczno-geologicznym i paleontologicznym.

Zbiory te, mieszczące się dawniej na II piętrze gmachu Muzeum im. Mielżyńskich, zostały w r. 1909 przeniesione do ubikacji nowego gmachu frontowego. Rozmieszczone je w 6 salach suterenowych a tylko jedna salka przeznaczona dla przedmiotów, nie znoszących wilgoci, mieści się na parterze starego zabudowania. W tejsalce ułożone są zbiory owadów i roślin.

W salach suterenowych: I, II, III i IV (ob. plan dołączony) mieszczą się zbiory mineralogiczne i paleontologiczne, ułożone według możliwości systematycznym porządkiem. Okazy paleontologiczne ustawione są porządkiem formacji od najstarszych do najmłodszych utworów, nie tylko samej Wielkopolski, lecz także z uwzględnieniem innych dzielnic Polski. Główną uwagę zwracają na siebie utwory mioceńskie i dyluwialne bliższej i dalszej okolicy Poznania.

Ze zwierząt dyluwialnych skrzętnie są zebrane szczątki: mamuta, nosorożca, jelenia olbrzymiego, niedźwiedzia jaskiniowego, rena i t. d. Do najrzadszych znalezisk należy ząb mastodonta, pochodzący ze żwirowiska Obornickiego.

W sali II mieszczą się dość bogate zbiory minerałów tak krajowych jak zagranicznych, z których wiele okazów muzeum otrzymało w darze tak od członków Towarzystwa Prz. N., jak od innych ofiarodawców.

Salę V zajmują kręgowce obecnie żyjące w Wielkopolsce. Stosunkowo najbogatszy jest zbiór ptaków; mniej bogaty jest zbiór ssawców a szczególnie rząd nietoperzy, wymagający uzupełnienia. Ryby, płazy i gady są dość dobrze zastąpione.

Niektóre rozdziały tego przewodnika, zwłaszcza odnoszące się do działu paleontologicznego, są za obszerne. Sam jednakże autor tem się usprawiedliwia, że pragnął oddać „usługę zwiedzającemu“ w celu „lepszego objaśnienia aniżeli zapomocą suchego spisu okazów, nawet z nazwiska nieraz mu nieznanych, ale i niejednego, „przez czytanie tego przewodnika w domu“, zachęcić „do korzystania ze zbiorów z książką tą w ręku“.

Jak gorąco przejęty jest autor ważnem zadaniem muzeum przyrodniczego, utworzonego głównie jego niestrudzoną wieloletnią zapobiegliwością i pracą, świadczy końcowy ustęp jego przedmowy, gdy do młodego pokolenia przemawia w te słowa: „Obym się mógł na

starość doczekać tego, że praca moja w Muzeum, której tyle lat poświęciłem, nie poszła całkiem na marne! Obym mógł znaleźć, zwłaszcza wśród młodzieży obojga płci, pomocnika, chętnego do poznawania nie tylko flory i fauny obecnej naszej, ale i letei, t. j. form wygasłych, jakie się u nas znajdują!<sup>14</sup>. Autor kończy życzeniem, by osoby, mające czas i środki, przyczyniały się „do rozszerzenia wiadomości fizyograficznych u nas, a nie pozostawiały tego szlachetnego zadania tylko... obcym do spełniania“.

M. Ł.

*Rzut oka na działalność Komisji Fizyograficznej Polskiego Towarzystwa Krajoznawczego w. r. 1912.* [Warszawa 1913, str. 20].

Ze sprawozdania powyższego dowiadujemy się o żywej działalności fizyograficznej, którą prowadzi Warszawskie Towarzystwo Krajoznawcze przez swą Komisję fizyograficzną. Przy 60 swych członkach rozporządzała Komisya w r. 1912 budżetem 2000 rubli, z czego 1740 wydano na zasiłki dla pracujących fizyograficznie. Rezultatem tej pracy, przeprowadzonej z ramienia komisji w ciągu roku sprawozdawczego, są liczne sprawozdania oraz wykonane już prace przedstawione przez współpracowników; niektóre z nich będą drukowane w „Pamiętniku fizyograficznym“. W dziedzinie antropologii czynnymi byli p. p.: M. Rzewuska i St. Lencewicz, wykopaliskami przedhistorycznymi zajmowali się pp.: M. Wawrzeniecki i L. Krzywicki, badaniem flory jezior Wielkopolski i Kujaw p. J. Wodzińska i p. J. Niekrasz, biologią oraz planktonem jezior kujawskich pp.: Słonimski i T. Wolski, studjami geobotanicznymi pp.: E. Malinowski i S. Dziubałtowski, fauną ordynacyi Zamojskich pp.: J. Domaniowski i Ł. Tenenbaum, bory na Polesiu badał K. Kulwiec. Prócz powyższych prac podjętych przez członków komisji, czynnymi były za staraniem komisji Stacje meteorologicznych w następujących miejscowościach: Jędrzejów, Nowa Słupia, Św. Krzyż, Bieliny, Suchedniów, Wysokie, Łomża, Olkusz, Zawiercie.

Jak więc z powyższego sprawozdania widać, czynność warszawskiej komisji fizyograficznej żywo się wzmaga i obejmuje coraz obszerniejsze pola pracy, dotąd w zaborze rosyjskim odłogiem leżące, albo uprawiane przez innych.

W. Szafer.

## Sprawozdania z posiedzeń.

### Polskie Two Przyrodników im. Kopernika.

Posiedzenie z dnia 4. marca 1913 r. — Przewodniczy prezes prof. dr. St. Tolłoczko zagaił je zawiadomieniem o ukonstytuowaniu się Zarządu. Na porządku dziennym odczyty:

1. Prof. dr. Z. Weyberg: *O chlorosodalicie glinowo-sodowym.*

Otrzymując chlorosodality sztuczne przez stapianie kaolinu z różnemi solami, prelegent doszedł do przekonania, że skład ich nie zależy od dodatku ciał zasadowych, natomiast wpływ ma nań temperatura

W dyskusyi wziął udział prof. R. Zuber i prelegent.

2. Dr. K. Kling: *O budowie i syntezie kauczuku.*

Wykład ten jest w całości umieszczony w Kosmosie (p. str. 402).

Posiedzenie z dnia 11. marca 1913 r. — Przewodniczy prof. dr. E. Zuber.

Dr. K. Rouppert: *Obrazy flory Tatr* (z demonstracyami).

Odczyt ten ilustrowany licznemi zdjęciami omawianych okazów flory podano w streszczeniu w Kosmosie (ob. r. 1912. str. 177). Zakończył go prelegent opisem wiosennej wycieczki w Pieniny, odbytej pod kierownictwem prof. M. Raciborskiego, z której okazał zdjęcia z okazów *Gypsophila repens*, *Centaurea axillaris*, *Aster glabratus*, *Ophrys muscifera*, który to ostatni został świeżo dla flory Polski odkryty przez dr. Lilienfeldównę.

W dyskusyi brał udział prof. Zuber i prelegent.

Posiedzenie z dnia 15. kwietnia 1912. r. — Przewodniczy prezes prof. dr. St. Tolłoczko. Na porządku dziennym:

Dr. J. Tokarski: *O łupkach krystalicznych* (z demonstracjami).

Prelegent przedstawił ewolucję poglądów na genezę i systematykę łupków krystalicznych. Omówił krótko dotychczasowe zapamiętanie szkoły francuskiej, obszerniej zajął się poglądami szkoły niemieckiej, która opierając się na ścisłych badaniach mikroskopowych i prawach fizyko-chemicznych, skłania się do wyodrębnienia tych skał jako trzeciej klasy obok masywnych i osadowych.

W dyskusji wziął udział prof. Tołoczko.

Po wykładzie, prof. Zuber okazał zebrany kawałek skamieniałej paproci drzewiastej, znalezionej przez uczniów gimnazjum sarnockiego w Łożysku Sanu, a dr. Kling przedstawił próbki naturalnego kauczuku, pochodzące z różnych okolic.

---

Posiedzenie z dnia 6. maja r. 1913. — Przewodniczy prof. dr. R. Zuber.

Zagajając zebranie, prof. Zuber zawiadamia o wstąpieniu w poczet członków Towarzystwa pp. inż. Zygmunta Stybera i Tadeusza Dybczyńskiego, obu zamieszkałych we Lwowie, i odczytuje pismo Polskiego Muzeum Szkolnego, wzywając do popierania tej tak ważnej instytucji. Na porządku dziennym odczyt:

Prof. dr. R. Zuber: *O teoriach górotwórczych.*

Omówiwszy pokrótce należące dziś już do historii poglądy Humboldta, Buchá i in., prelegent zebrał fakty, stwierdzające istnienie ciągłych a różnych co do intensywności i kierunku (względem powierzchni skorupy ziemskiej) ruchów. Jedne z nich, t. zw. styczne, wytwarzają fałdowania i całe łańcuchy górskie, drugie t. zw. promieniste, opanowują różne części cokołów lądowych, przesuując je tylko w kierunku promienia ziemskiego i towarzyszą pierwszym. Czas działania sił górotwórczych, a więc i trwania ruchów jest niezmiernie długi — przez kilka okresów geologicznych, podczas których materyał skalny dla przyszłych gór osadzał się przeważnie jako osad morski w t. zw. geosynklinalach, t. j. zazwyczaj wydłużonych basenach, które przy stopniowym wypełnianiu się różnymi ze względu na pochodzenie i rodzaj transporsu osadami, stale się obniżać musiały. To nam tłumaczy olbrzymią nieraz miąższość utworów, wchodzących w skład gór.

Przy stopniowym przybywaniu mas, wzrastało ciśnienie na masy dolne, temperatura, co wszystko sprawiało, że masy musiały się poruszać w kierunku najmniejszego oporu, a więc w kierunku ładu, skąd wskutek różnych czynników glyptogenetycznych ubywało stale masy na korzyść owych geosynklinal. Napotykać na zapory, poruszające się masy fałdują się i przesuują nieraz daleko od pierwotnego miejsca swego osadzenia, prą na ład, podnoszą go, wskutek

czego odnawia się cykl erozyjny, odsłaniający później coraz to głębsze płaszczowiny, t. j. leżące i przesunięte fałdy. Takie dojrzale już stadyum mamy w łańcuchach Alp, Karpat i in., gdy n. p. w Kordylarach, wedle własnych obserwacji prelegenta, płaszczowiny znajdują się dopiero w stadyum podnoszenia się i wynurzenia.

Przeciwników przyjęcia tych fałdowań, którzy opierali się głównie na podstawie fizycznej, odpierają liczne prace teoretyczne i doświadczalne (n. p. Smoluchowski, Adam i in.). Te ostatnie wykazują, że w odpowiednich warunkach ciśnienia materiały twarde i kruche, kiedyindziej, objawiają nadzwyczajną plastyczność. Celem wyjaśnienia przyczyn ruchów górotwórczych prelegent omówił teorię kontrakcy skorupy ziemskiej, która to teoria traci coraz więcej zwolenników na rzecz teorii izostazyi, t. j. zaburzenia i wyrównania równowagi w skorupie ziemskiej, spowodowanych stałym przemieszczaniem się mas skalnych z łądów w geosynklinale.

Posiedzenie z dnia 27. maja r. 1813. — Przewodniczy zastępa przewodniczącego prof. dr. E. Romer.

Przed przejściem do porządku dziennego prof. Romer wyraża żal z powodu tragicznej śmierci członka Tow. A. Bochenka, profesora anatomii opisowej w Uniwersytecie krakowskim i wzywa obecnych do uczczenia jego pamięci przez powstanie. Następnie przewodniczący zawiadamia, że do Tow. przystąpili: p. Kazimierz Przesmycki z Pohoryły na Podolu rosyjskiem i dr. J. Krauze, docent Politechniki lwowskiej.

Prof. Z. Weyberg wygłosił odczyt p. t.: *Charakter zjawisk geochemicznych w zewnętrznej sferze skorupy ziemskiej.*

Geochemia jest działem chemii, mającym na celu badanie składu chemicznego skorupy ziemi i przemian chemicznych w niej się odbywających. Chemia właściwa, która zajmuje się działaniami chemicznymi sztucznie wywołanymi, a więc celowo uproszczonemi, potrafiła wniknąć tak dokładnie w mechanizm tych działań, że doszła do wykrycia pewnych ogólnych praw, ujętych we wzory matematyczne. Geochemia dojdzie do takiego rozwoju jeszcze nie prędko. Ma ona do czynienia z działaniami bardzo złożonemi, odbywającemi się powoli w ciągu długich okresów geologicznych. Materiał, z którego składają się pokłady geologiczne i skały, tylko wyjątkowo znajduje się w stanie spokoju, w stanie równowagi chemicznej. Przeważnie ulega on ciąglemu przeobrażaniu, kierowanemu warunkami ciśnienia, temperatury itp. Powietrze, wszystkie jego składniki i świat ustrojowy wpływa na przemiany, odbywające się w zewnętrznych warstwach skorupy. To nam tłumaczy, dlaczego skały i minerały bliżej badane okazują się wyjątkowo tylko jednorodne. Stan, w jakim one obecnie się znajdują, jest wynikiem całego szeregu przeobrażeń, nie łatwych do wykrycia i dokładnego poznania. Na

tem polega trudność stosowania do nich ogólnych praw chemicznych, w którym geochemik musi być bardzo ostrożny. W badaniach swych musi on zwracać szczególną uwagę na ciała przejściowe, znajdujące się w stanie przeobrażania się, gdyż poznanie ich da mu wskazówki o procesach geochemicznych, o tem, co się w skorupie ziemskiej dzieje. Z wiadomości w ten sposób zdobytych będzie można snuć wnioski nie tylko teoretycznie ważne, ale i praktycznie doniosłe.

Do tego wykładu interesującego, a popartego licznymi przykładami, zaczerpniętymi z geochemicznych badań prelegenta i innych badaczy, prof. dr. Niklewski dorzucił kilka szczegółów, wykazujących, w jaki sposób żywa przyroda może się przyczyniać do przeobrażeń składu gleby.

Posiedzenie z dnia 10. czerwca 1913. r. — Przewodniczy prof. dr. E. Romer.

Przewodniczący zagają posiedzenie ogłoszeniem nazwisk członków nowoprzyjętych: dra E. Lotha, asystenta przy katedrze anatomii na Uniwersytecie lwowskim i p. K. Prausa, przyrodnika z Zakopanego. Dalej, przewodniczący podaje do wiadomości, że na rzecz Stacji biologicznej nad stawem grodeckim hr. Eustachy Romer złożył 2000 K i magistrat miasta Gródka Jagiellońskiego 200 K.

Na porządku dziennym odczyt:

Dr. A. Jakubski: *Z badań faunistycznych w powiecie sokalskim* (z demonstracjami).

Po ogólnej charakterystyce dawnych badań faunistycznych — przypadkowych — i współczesnych — biologicznych, mających na celu badania formacji zwierzęcych lub roślinnych i zależności ich od warunków otoczenia, prelegent streszczył wyniki swych badań nad planktonem wód w powiecie sokalskim. Prelegent badał głównie *Rotatoria*, ubocznie *Gastrotricha* i *Tardigrada*. Nasamprzód prelegent okazał i objaśnił tablice, ilustrujące zmienność form w grupie *Rotatoria*, następnie bliżej rozpatrzył faunę *Rotatoria* wód powiatu sokalskiego pod względem rozmieszczenia, obfitości gatunków i osobników, warunków ich życia i zmian sezonowych. Po odczycie były demonstrowane dyapozytywy z mikrofotografii różnych *Rotatoria*.

W dyskusji brali udział pp.: Słonimski, Faczyński i prelegent.

P. J. Bayger demonstrował żywy okaz rzadkiego u nas węża *Zamenis Aesculapi*.

Dr. W. Szaffer demonstrował okazy *Evonymus nana* i *Azalea pontica*, ciekawe ze względu, że są to rośliny przetrwałe na dawnych stanowiskach jeszcze z epoki lodowej.

W dyskusji brali udział: prof. Z. Wóycicki, prof. E. Romer i prelegent.

W końcu posiedzenia przewodniczący zawiadomił zebranych, że do wiadomości Zarządu Towarzystwa doszła dopiero wiadomość o niebezpieczeństwie zagrażającym Czartowskiej Skale ze strony nieogrodzonej i bezwzględnej eksploatacji kamienia budowlanego. Zanim Zarząd Towarzystwa rozpocznie kroki w celu obrony tego charakterystycznego zabytku przyrody, przewodniczący wezwał zebranych do uchwalenia rezolucji następującej: „Zebrani na posiedzeniu dnia 10. czerwca 1913 r. członkowie i goście Polskiego Towarzystwa Przyrodników Imienia Kopernika protestują przeciw bezmyślnemu i barbarzyńskiemu niszczeniu pomników przyrodzonych, które w całym świecie cywilizowanym są otoczone troskliwą opieką rządów i społeczeństw, zwracają uwagę prasy i ogółu na niebezpieczeństwo zagrażające Czartowskiej Skale i wzywają czynniki odpowiednie do obrony tego pomnika<sup>4</sup>.”

Rezolucję tę zebrani uchwalili przez aklamację.

---

### **Akademia Umiejętności w Krakowie. — III. Wydział matematyczno-przyrodniczy.**

Posiedzenie dnia 3 marca 1913. — Przewodniczy: Czł. E. Godlewski Sen.

Sekretarz przedstawia wydawnictwa, które ukazały się od czasu ostatniego posiedzenia:

1<sup>o</sup> Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie, Cl. Sc. Math. et Nat., N<sup>o</sup> 1 A, Janvier 1913 (str. 1—64). Zawiera prace pp. J. Puzyny, E. Mazurkiewicza, W. Jakóba, J. Grabowskiego.

2<sup>o</sup> Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie Cl. d. Sc. Math. et nat., N<sup>o</sup> 2 A, Février 1913 (str. 65 — 112). Zawiera prace pp. J. Niedźwiedzkiego, W. Sierpińskiego, L. Sawickiego, W. Kuźniara i J. Smoleńskiego, M. Limanowskiego.

3<sup>o</sup> Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie, Cl. d. Sc. Math. et Nat., N<sup>o</sup> 1 B, Janvier 1913 (str. 1 — 16). Zawiera prace pp. H. Wielowieyskiego, E. L. Niezabitowskiego.

4<sup>o</sup> Rozprawy wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności. Serya III, tom 12, dział B, (ogólnego zbioru tom 52, dział B). Nauki Biologiczne. W Krakowie 1912, in 8-o, str. 565. Zawiera prace pp. Hulanickiej i M. Lipcówny oraz pp. H. Zapałowicza, B. Hryniewieckiego, J. Dunin-Borkowskiego, N. Cybalskiego, Z. Ziemińskiego, J. Talko-Hryniewiczza, A. Becka i L. Zbyszewskiego, Z. Szymanowskiego, Eug. Kiernika, J. Bańkowskiego i Z. Szymanowskiego.

Sekretarz przedstawia nadesłaną przez p. Wacława Jezierskiego z Warszawy broszurę p. t.: *Z pracowni biologicznej Towarzystwa Miłośników Przyrody* (Warszawa 1912, 8-o str. 24).

Zawiera, oprócz wstępu, pracę p. Wład. Majewskiego p. t.: „Przyczynek do anatomii języka niektórych zwierząt mięsożernych“.

Czł. S. Zaremba przedstawia pracę p. H. Steinhausa p. t.: *O rozwinięciu na szereg Fouriera iloczynu dwóch funkcyj.*

Autor rozszerza pewne twierdzenie prof. Lebesgue'a o rozwijalności iloczynu dwóch funkcyj na szereg Fouriera.

Czł. Hugo Zapalowicz przesyła pracę własną p. t.: *Krytyczny przegląd roślinności w Galicyi. Część XXVII.*

Nowym gatunkiem jest podolskie *Sisymbrium roxolanicum* i wchodnio-karpackie *Erysimum hungaricum*.

Czł. H. Hoyer przedstawia pracę p. Wł. Mierzejewskiego p. t.: *Aeschna osiliensis n. sp.*

Autor opisuje pochwycony przez siebie na wyspie Ozylii (Infanty) gatunek *Aeschna (Odonata)*, a porównawszy go z innymi, znanymi dotychczas gatunkami tegoż rodzaju, dochodzi do wniosku, że jest to nowy gatunek, który nazywa *Aeschna osiliensis*.

Czł. M. Smoluchowski przesyła pracę p. J. Stocka p. t.: *O napięciu elektroosmotycznym, powstającym wskutek ruchu ciał stałych w cieczach.*

Autor bada zależność różnicy potencjałów, wywołanej przez ruch mialkiego proszku kwarcowego w nitrobenzolu, od odstępów pomiędzy elektrodami, od ciężaru proszku i od przewodnictwa cieczy. Doświadczenia potwierdzają w zupełności teorię, według której ta różnica jest proporcjonalna do odstępów pomiędzy elektrodami, od przeciętnego oporu właściwego zawiesiny proszku w cieczy i od ciężaru proszku. Ponieważ w miarę zwiększenia się ilości proszku dosypanego powiększa się całkowita powierzchnia ziarn, przeto szybko wzrasta przewodnictwo powierzchniowe, maleje zaś opór zawiesiny, tak, że iloczyn ciężaru proszku i oporu właściwego a wskutek tego także i różnica potencjałów zdąża do stałej granicy.

Na podstawie danych doświadczalnych i teorii autor obliczył dwie wielkości, odgrywające ważną rolę w teorii zjawisk elektroosmotycznych, mianowicie różnicę potencjałów podwójnej warstwy elektrycznej i jej grubość, i otrzymał rezultaty zgodne z dawniejszymi wynikami.

Czł. L. A. Birkenmajer przedstawia pracę własną p. t.: *O postaciach masy płynnej, ożywionej jednostajnym ruchem obrotowym.*

Przez Newtona i Maclaurina odkryta, przez D'Alemberta i Laplace'a zbadana figura równowagi masy płynu ide-

alnego, ożywionej jednostajnym ruchem obrotowym, w postaci elipsoidy obrotowej spłaszczonej, uchodziła długo za jedynie możliwą. Możliwość taka istnieje zresztą tylko dla prędkości kątowych  $\tilde{\omega}$  małych, dla których stosunek  $\Omega = \tilde{\omega}^2 : \pi\rho$  (gdzie  $\rho$  jest gęstością płynu) nie przekracza wartości 0·2247. *Jacobi*, *Liouville* i inni udowodnili, że elipsoida nieobrotowa może być również w pewnych warunkach figurą równowagi masy płynnej wirującej, jednakże kres możliwości elipsoidy różnoosiowej *Jacobiego* przypada dla wartości 0·1868 wspomnianego wyżej stosunku  $\Omega$ , jest zatem jeszcze mniejszy niż dla obrotowej spłaszczonej. *Lord Kelvin* wykazał, że płyn, będący w równowadze ruchomej może w pewnych razach przybrać postać pierścienia lub rozpaść się na kilka części sferoidalnych; *Kelvin* roztrząsał nadto trudne zagadnienie trwałości różnych postaci równowagi. Badania *Kelvina* były prowadzone dalej przez *G. H. Darwina* tudzież zwłaszcza przez *H. Poincarégo*, który uzasadnił niektóre z pomiędzy twierdzeń *Kelvina*, uczynił prawdopodobnym istnienie kilku nowych kształtów równowagi oraz zbadał warunki trwałości ich równowagi.

Przedmiotem pracy niniejszej jest rozważania zachowywania się masy płynu idealnego w razie prędkości kątowych, przekraczających wspomnianą wyżej granicę. Wychodząc ze znanego równania przestępnego *Laplace'a*, autor wykazuje, że, oprócz rzeczywistego, równanie to posiada jeszcze zespolony pierwiastek, taki, iż odpowiadająca mu wartość prędkości kątovej jest rzeczywista. Autor bada istnienie owego zespolonego pierwiastka dla prędkości kątovej tak znacznych, że odpowiadająca im wartość stosunku  $\Omega$  zmienia się od 0·2247 do 100. W ten sposób przekonał się autor, że nawet dla wartości  $\Omega$  w czwórnasób większych od granicznej, masa płynu idealnego mogłaby istnieć w postaci geometrycznie określonej, nie rozpadając się i nie rozpluwając w przestrzeni. Osłoną płynu będą wówczas, w ogólności, powierzchnie stopnia 4-go, które jednak w szczególnych przypadkach mogą przybrać postaci proste, o jednej lub o dwóch powłokach odrębnych.

Czł. *M. Siedlecki* przedstawia pracę p. *Bol. Namysłowskiego* p. t.: *Nieznane solankowe mikroorganizmy w głębi kopalni wielickiej*.

Mimo ustawicznych ciemności oraz zupełnego nasycenia solą kuchenną, solanki wielickie zawierają znaczne bogactwo mikroorganizmów, mianowicie kilkanaście gatunków i rodzajów nieznanych wiciowców, kilka gatunków bakteryj, grzyba i amebę; autor opisuje je, podaje metody hodowli i zastanawia się po części nad biologią znalezionych mikroorganizmów. Autor przekonał się, że niektóre z pomiędzy wiciowców mogą przystosowywać się stopniowo do pożywek o mniejszem ciśnieniu osmotycznym; w razie dodania do nasyczonej solanki wody słodkiej w większej ilości, zostają one rozerwane przez działanie własnego osmotycznego ciśnienia, bez śladu

pozostałości. Wiciowce są wszystkie bez chromatoforów i należą do rzędu *Protomastigineae*. Prócz nich jest jeszcze ameba: *Amoeba salina* Hamburger.

Czł. K. Kostanecki przedstawia pracę p. Sabynej Jeleńskiej-Macieszyny p. t.: *Drogi wychodzące ze wzgórków czworaczych przednich królika*.

Badania niniejsze wykonane na królikach miały na celu zbadanie dróg rozpoczynających się we wzgórkach czworaczych przednich. Doświadczenia polegały na niszczeniu tych wzgórków. Zwierzęta pozostawały przy życiu przez dni 14. Mózgi krajano podłużnie oraz poprzecznie i barwiono metodą Marchi'ego. Zbadano ogółem 24 serye.

Wyniki otrzymane można streścić w następujący sposób:

Oprócz pasm zstępujących ze wzgórków czworaczych przednich, wykazanych już przez innych autorów, jak *Fasciculus tectospinalis*, *Tract. tectopontinus Münzera* i *Tract. tectoreticularis* s. „voies courtes“ Pawłowa oraz włókien komisaralnych, łączących oba wzgórki przednie pomiędzy sobą, uległo zwyrodnieniu jeszcze pasmo, którego łączność ze wzgórkami przednimi stwierdzona dotychczas nie była. Włókna tworzące to pasmo są cienkie, przebiegają za pośrednictwem ramienia czworaczego przedniego oraz pasma wzrokowego i przez tylną część skrzyżowania nerwów wzrokowych do jądra górnego ciała kolankowego wewnętrznego oraz do jądra górnego ciała kolankowego wewnętrznego oraz do jądra nazwanego przez Münzera *Nucl. suprageniculatus* strony przeciwnej. Jest to pasmo zwane *Commissura inferior* lub *spoidłem Gudden*a; jego początek oraz koniec nie był znany dotychczas. Oprócz komisury Gudden'a, wykazano po zniszczeniu wzgórków czworaczych przednich inne jeszcze włókna, przebiegające w ramieniu czworaczem przednim a po części w tylnem. Są one wiele grubsze lecz mniej liczne od poprzednich, łączą zaś wzgórek czworaczy przedni z jądrem górnem ciała kolankowego wewnętrznego tej samej strony.

Spoidło Gudden'a i te włókna grubsze mają zapewne znaczenie fizylogiczne dróg odruchowych wzrokowo-słuchowych.

Zgodnie z wynikami innych autorów, którzy posługiwali się metodą Marchi'ego nie stwierdzono w nerwie wzrokowym królika włókien ośrodkowych wyrodniałych po zniszczeniu wzgórków czworaczych przednich. Nie wykazano również zwyrodnienia drogi ośrodkowej śródmózgowia, którą Lewandowski (przypuszczając, iż początek jej leży w nakrywce wzgórków przednich) nazwał *Tract. tecto-olivaris*.

---

Posiedzenie dnia 7. kwietnia 1913. — Przewodniczy: Czł. Nap. Cybulski.

Sekretarz przedstawia wydawnictwa, które ukazały się od czasu ostatniego posiedzenia:

1<sup>o</sup> Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie, Classe des Sciences mathématiques et naturelles, Série A, N<sup>o</sup> 3 (Mars). Zawiera prace pp. H. Steinhausa, A. Fleszara, J. Stocka.

2<sup>o</sup> Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie, Classe des Sciences mathématiques et naturelles, Série B, N<sup>o</sup> 2 (Février), Zawiera prace p. L. Kaufmanówny, pp. E. Lubicz-Niezabitońskiego, M. Gedroycia, H. Zapałowicza.

Sekretarz przedstawia nadesłane przez autora wydawnictwo p. t.: Zbiory przyrodnicze Towarzystwa Przyjaciół Nauk, opisał dr. Franc. Chłapowski. Wydanie drugie powiększone. Poznań, nakładem autora, czcionkami drukarni „Praca“, 1913. Stron 84 i V.

W przedmowie autor przytacza powody, które skłoniły go do szczególniejszego rozszerzenia, w obecnem wydaniu, rozdziałów poświęconych opisowi okazów systemów mezozoicznych i trzeciorzędowych, oraz rozdziału, poświęconego szczątkom dyluwialnym i skamielinom, znajdującym się w zwałach dyluwialnych. Autor podał szkic wspomnianych okresów geologicznych w krajach polskich, w szczególności w Poznańskim.

Zbiór kręgowców (sala V) jest krótko opisany; zbiór mineralogiczno-petrograficzny również krótko omówiony; dodatek traktujący o minerałach krajowych, zwłaszcza o konkretych i kryształach, jest nieco obszerniejszy, kończy się zaś wykazem marglów, glin oraz piasków z Poznańskiego.

W kilku miejscach książeczki autor wspomina o znacznej pomocy, okazanej muzeum Poznańskiego Towarzystwa Przyj. Nauk przez komisję fizyograficzną Akademii Umiejętności w Krakowie (w dziale entomologii) oraz przez muzeum im. Dzieduszyckich we Lwowie (w dziale paleontologii).

Czł. S. Zaremba przedstawia pracę dra H. Steinhausa p. t.: *O niejednostajnej zbieżności szeregów Fouriera.*

W odpowiedzi na pytanie, postawione przez prof. Lebesgue'a, czy istnieją funkcye ciągłe, których szeregi Fouriera są zbieżne, nie będąc przytem zbieżne jednostajnie w żadnym przedziale, autor podaje przykład funkcji tego rodzaju.

Czł. S. Zaremba przedstawia pracę własną p. t.: *Typowe własności liczb rzeczywistych.*

Główny cel autora w pracy niniejszej polega na tem, żeby osobom, nie posiadającym języka polskiego, uprzystępnić treść ostatniego rozdziału jego podręcznika „Arytmetyka teoretyczna“. Jednakoż autor podaje w tej pracy nowe twierdzenie, z którego wynika, że w układach liczb, bardzo nawet ogólnej natury, dodawanie posiada z konieczności własność przemienności.

Czł. K. Olszewski przedstawia pracę pp. E. Drozdowskiego i J. Pietrzaka p. t.: *Oznaczenie stałych krytycznych chlorowcowodorów.*

Autorowie (na propozycję prof. Olszewskiego) podjęli się oznaczenia ciśnień krytycznych bromo- i jodowodoru. Ponieważ gazy te rozkładają się wobec metali a między nimi i rtęci, skutkiem czego nie można użyć w powyższym celu manometrów metalowych ani też rtęciowych, przeto autorowie sporządzili szklane manometry sprężynkowe, zapomocą których zmierzili ciśnienia nasycenia i ciśnienia krytyczne trzech chlorowcowodorów; znaleźli przy tem interesujący rezultat, że ciśnienia krytyczne chlorowcowodorów są prawdopodobnie identyczne pomiędzy sobą. Przy sposobności otrzymania tych gazów w stanie czystym autorowie oznaczyli temperatury ich punktów potrójnych i odpowiadające im ciśnienia.

Czł. Wład. Szajnocha przedstawia pracę p. Jana Jarosza p. t.: *Fauna wapienia węglowego w okręgu krakowskim. Trylobity.* Część druga.

Autor opisuje 10 gatunków trylobitów z wapienia węglowego okręgu krakowskiego. Z tych 10 gatunków cztery są formami dotychczas wogóle nieopisanymi, jedna jest nową odmianą, dwie są formami dotychczas nieznanymi z wapienia węglowego okręgu krakowskiego. Autor dokonywa również podziału stratygraficznego wapienia węglowego w okręgu krakowskim na podstawie fauny trylobitów.

Czł. M. Siedlecki przedstawia pracę p. J. Berggrünowny p. t.: *Budowa skóry rzegotki (Hyla arborea L.) podczas zmian jej barwy.*

Autorka zajmowała się badaniem skóry rzegotki (*Hyla arborea*) o różnych zabarwieniach i potwierdziła w zasadzie wyniki Biedermanna. Ponadto stwierdziła, że na granicy pomiędzy nabłonkiem a zabarwioną częścią właściwej skóry leży jedna warstwa bezbarwnych komórek tkanki łącznej. Komórki te otrzymały nazwę komórek granicznych. Podczas jasnych zabarwień skóry owe komórki mają kształt płasko-wypukłych soczewek; górna płaska ich powierzchnia przylega do nabłonka, dolna wypukła leży w odpowiednich zagłębieniach xantoleukoforów. W miarę ściemniania się barwy skóry spłaszcza się dolna powierzchnia komórek granicznych i staje się równoległa do górnej, tak, że cała komórka wydaje się graniasta, podobna kształtem komórkom nabłonka brukowego. Rola komórek granicznych polega prawdopodobnie na regulowaniu siły światła. Przez podskórną iniekcję syropu autorka uzyskała sino-szafirowe i zielono-niebieskie barwy na skórze *Hyla arb.* Powstanie ich tłumaczy jako współdziałanie szafirowej barwy interferencyjnej ziarn guaninowych i barwika brunatnego melanoforów lub żółtego zawartego w xantoleukoforach.

Czł. A. Prażmowski przedstawia pracę własną p. t.: *O jądrach komórkowych bakteryi.*

Stwierdziwszy w r. 1911, że *Azotobacter* posiada prawdziwe jądra komórkowe, które ożywiają się, wzrastają, dzielą i we wszystkich procesach życiowych komórki, zwłaszcza w wegetatywnem i fruktyfikatywnem rozmnażaniu komórek, rozstrzygający biorą udział, autor starał się w dalszym ciągu zbadać, czy i inne bakterye mają takie same jądra komórkowe, jak one zachowują się i jaką rolę w życiu tych bakteryi odgrywają. Pobudką do podjęcia tych badań były studia morfologiczne i fizyologiczne nad szeregiem bardzo rozpowszechnionych, ale mimo to morfologicznie mało znanych i niedostatecznie zbadanych bakteryi.

W pracy niniejszej zdaje sprawę tylko z kilku zbadanych morfologicznie i cytologicznie gatunków, w szczególności: *Bacterium fluorescens*, *Nitro bacter*, *Nitrosomonas* i *Streptococcus acidi lactici*, poprzedzając treściwy ich opis uzupełniającymi badaniami nad jądrami komórkowymi *Bacillus amylobacter*, *B. tumescens* i częściowo nad azotobakterem. Autor udowodnia, że wszystkie badane bakterye mają jądra komórkowe takie same, jak azotobakter, które w okresie wegetatywnego rozmnażania się komórek tak samo się zachowują, a tylko w okresie owocowania okazują pewne nie zasadnicze różnice, zależne od tego czy dana bakteria tworzy zarodniki wewnętrzne, czy inne formy spoczynkowe. W stanie zarodków jądra komórkowe bakteryi znajdują się w stanie rozpuszczenia i zmieszania z częścią plasmatyczną zarodka, a wyosabiają się jako jądra indywidualne w okresie kiełkowania i utrzymują w tym stanie przez cały okres życia wegetatywnego.

Czł. Nap. Cybulski przedstawia pracę p. Fr. Czubalskiego p. t.: *Wpływ adrenaliny na charakter prądów czynnościowych w mięśniach.*

Prace pp. Abelous i Langlois, p. Albanese i p. Radwańskiej stwierdziły zależność pomiędzy zdolnością do pracy mięśniowej a obecnością w ustroju nadnerczy, względnie adrenaliny. Autor, chcąc bliżej wejrzeć w istotę tego zjawiska, zastosował do badań galwanometr strunowy Einthoven'a. Badania autor prowadził na żabach. Robił początkowo zdjęcia prądów czynnościowych z jednego mięśnia łydkowego żaby normalnej, następnie wypalał tej żabie nadnercza i po kilkunastu lub kilkudziesięciu godzinach robił zdjęcia z mięśnia łydkowego drugiej łapki. W ten sposób wykonane doświadczenia doprowadziły do następujących wniosków. Po usunięciu nadnerczy zmniejsza się nadzwyczajnie pobudliwość nerwów ruchowych, aparat nerwowo-mięśniowy bardzo szybko wyczerpuje się; co najciekawsze, znika zupełnie II faza prądów czynnościowych. Autor przekonał się dalej, że wśródzylne wprowadzenie roztworu adrenaliny żabom pozbawionym nadnerczy znosi wszystkie te charakterystyczne zmiany; wyprowadza stąd wniosek, że zabu-

zenia w ustroju pozbawionym nadnerczy są następstwem braku adrenaliny w organizmie. Opierając się na teorii prądów elektrycznych w tkankach, wypowiedzianej przez Cybalskiego, autor formułuje swój pogląd na rolę adrenaliny w pracy mięśniowej ustroju w sposób następujący. Rola adrenaliny w ustroju między innymi polega na tem, że działa ona prawdopodobnie przez nerwy ruchowe na mięśnie prążkowane, regulując w tych mięśniach procesy dysymilacji i asymilacji w okresie ich czynności, przez co umożliwia dokładniejszą i wydatniejszą pracę mięśniową.

Sekretarz zawiadamia, że dnia 14 marca b. r. odbyło się posiedzenie Komisji historyi nauk matematycznych i przyrodniczych pod przewodnictwem czł. J. Rostańskiego.

Sekretarz komisji zawiadomił, że długo oczekiwany rękopis traktatu Marcina Biema z Olkusza († 1540) p. t.: *Nova Kalendarii Romani reformatio*, wypracowany przezeń w r. 1515 — 16 na V-te Koncylium Laterańskie, przybył z Florencji do Krakowa, że odpis z pierwotnego chirografu (w bibliot. Jagiell. się znajdującego) został przez sprawozdawcę z florenckim rękopisem troskliwie porównany, odmianki tekstu wynotowane tak, że w najbliższych miesiącach będzie można rozpocząć druk tego zabytku.

Prof. Adam Wrzosek przedstawił rękopis pracy botanicznej Tytusa Chałubińskiego (1820—1889) p. n. „*Zur Entwicklungsgeschichte der Spaltöffnungen*“, napisanej w 1845 r., na podstawie badań brobnowidzowych, wykonanych w pracowni prof. Schenka w Würzburgu.

Pracę tę, nieznaną biografom Chałubińskiego, sprawozdawca znalazł w Zakopanem w domu Chałubińskiego wśród wielu jego rękopisów, zawierających przeważnie streszczenia różnych dzieł naukowych. Nie wiadomo, czy praca, o której mowa, była drukowana. Zasługuje ona na uwagę, ponieważ zajmuje się zagadnieniem, mało wówczas opracowanym, stanowiąc przyczynek do historii rozwoju roślin, nauki, która zaledwie zaczynała się rozwijać w czasach, w których Chałubiński rozprawę napisał.

Tenże podaje kilka wiadomości, zaczerpniętych w aktach archiwum Uniwersytetu Jagiellońskiego, o ogrodzie i folwarku w Łobzowie, które Szkoła Główna Koronna przeznaczyła w r. 1789 na urządzenie w nich, między innymi, pola doświadczalnego, na którym uczniowie szkół średnich mogliby poznawać praktyczne rolnictwo i rzeczy, ścisły z niem związek mające.

Czł. Ludwik Birkenmajer przedstawił komunikat p. t. *Wiadomość o mapie geograficznej Litwy Tomasza Makowskiego* (z r. 1613), uważanej za zaginioną.

Michał Wiszniewski wspomina (Hist. Lit. Polsk., VIII, str. 555) o tej mapie pokrótce i bułamutnie. Mówi, że Mikołaj Radziwiłł „ten co podróżował do Ziemi Świętej, dał Makowskiemu

Tomaszowi wyszychować (sic!) w Nieswieżu kartę Litwy i biegu Dnieprowego, którą w r. 1613 w Amsterdamie, ale mniej dokładnie, przebito, a potem na mniejszą skalę przerobiono“ i dołącza przypisek: „*Magni Ducatus Lithuaniae tabula geographica*. Najrzadsza z litewskich. Nie widział jej Załuski. Wzmianka o niej jest w przypisie do Mappy Rosyi, wyd. przez Gerarda Hessela“. — Źródła tej wiadomości Wiszniewski nie podał; zapewne zaczerpnął ją z Janockiego. Istotnie w dziele tego erudyta p. t.: *Janociana*, Vol. II, str. 162, czytamy: *Thomae Makowski Equitis Poloni: Magni Lithuaniae Ducatus Tabula Geographica: Lithuanicarum omnium rarissima est. Nec Episcopo Kioviensi, Josepho Andreae Comiti Zaluscio, patriorum monumentorum indagatori tanto, unquam visa: nec audita quidem fuit. Ex oriente saeculo superiore in publicum prodiit. Mentioque eius facta est ab Hesselo Gerardo in ea nota, quam editae a se anno a Christo nato MDCXIV Tabulae Russiae: ex autographo Theodori Moscoviae Principis desumptae: apposuit*. — Z tego wynika, że J. A. Załuski tej mapy nie widział, ani o jej istnieniu nie słyszał; dalej, że Janocki o jej niegdyś istnieniu wiedział z noty Hessela Gerarda; wreszcie, że Wiszniewski powtórzył rzecz niedokładnie za Janockim. Późniejszy, jak Rastawiecki w książce p. t.: „*Mappografia dawnej Polski*“, oraz Żegota Pauli w rękopiśmiennych do tego dziełka dodatkach (gzempl. Biblioteki Jagiell.) uważają tę kartę za zaginioną. Tymczasem tak nie jest.

Bawiąc przed kilku laty w Upsali, sprawozdawca znalazł tę nadzwyczajną rzadkość w tamtejszej bibliotece Uniwersyteckiej (Carolina). Jest ona naklejona na płótnie, na brzegu nieco uszkodzona, zresztą dobrze dochowana jak na 300 lat zmiennych kolei jej losów. Że ten bowiem egzemplarz dostał się do Upsali jako łup wojenny z Polski, podczas wojen szwedzkich, niepodobna o tem wątpić. Karta daje się nawijać na dwa czarne drewniane wałeczki u góry i u dołu umieszczone. Rozmiary jej: na długość 107 cm, na szerokość 82 cm. Całość jest nieco szersza, gdyż w powyższych wymiarach pominięto szlak 5 cm szeroki, całą mapę dokoła obiegający (biały deseń na tle czarnem).

Karta ta zawiera tyle różnych szczegółów zajmujących, że dokładny jej opis zająłby nazbyt wiele miejsca. U góry, wśród tarczy herbowej wyszychowane majuskułami: *Magni Ducatus | Lithuaniae | Caeterarumque Regio- | num illi adiacentium | Exacta Descriptio |*, poczem reszta nadpisu minuskułami *III<sup>smi</sup> ac Excellss<sup>mi</sup> Principis et Dni D. Nicolai | Christophori Radziwil D. G. Olijcae ac in Nies- | wies Ducis, S. Rom. Imperii Principis in Szylo | wicz ac Mir Comitis et S. Sepulchri Hieroso- | limitani Militis etc. Opera cura et | impensis facta ac in lucem edita*. — Po lewej stronie wśród eliptycznej enklawy Amsterdami *| Excudebat Guilhelmus Janssonius sub signo | Solarij deaurati Anno 1613, obok czego, już na brzegu (lewym) karty minuskułami: Sculptum | apud Hesselum | Gerardum; tutaj wyryty wielki, na czerwono pomalowany cyrkiel. — U dołu,*

aż po prawy narożnik karty, opowiada jej twórca o Litwie, m. i. o założeniu Wilna, o chrzcie poganina Jagielly w r. 1386, o Unii Lubelskiej r. 1569 itp. (widocznie dla cudzoziemców), poczem nadmienia, że w karcie tej sprostował różne mylne wiadomości i kończy, zwracając się do czytelnika: „Interim vale (lector) et hanc tantam Excell<sup>mi</sup> Ducis operam in eaque continuanda maximam diligentiam et expensas, nostrum autem licet exiguum laborem benevolens prosequaris. Vale et fruere. T. M. Pol. Geographus“.

Monogram ten (T. M.) wespół z innymi przytoczonymi szczegółami świadczy, że opisywany przedmiot jest rzeczywiście ową kartą Litwy, rysowaną (nie sztychowaną, jak utrzymuje Wiszniewski) przez Tomasza Makowskiego, polskiego geografa, tak bowiem na karcie sam się podpisał.

Po dyskusji, jaka się wywiązała, uchwalono postarać się o fotograficzną reprodukcję tej mapy. Gotowość zajęcia się tą sprawą objawił prof. dr. Fr. Fuchs.

X. K. Czaykowski zakomunikował rzecz p. t.: *Z historii omyłek i kontrowersji w dziedzinie chronologii.*

Referent zwrócił uwagę na niezgodność pomiędzy chronologami odnośnie do znacznych wydarzeń w odleglejszej starożytności, takich jak np. wtargnięcie Hyksosów, albo Exodus Żydów z Egiptu; co do epoki tego ostatniego faktu dziejowego różni chronologowie różnią się pomiędzy sobą o lat przeszło sześćset, naznaczając dlań daty tak różne jak 1867, 1585, 1473, 1295 i 1220 przed Chrystusem. Poszukiwania kalendarjograficzne i chronologiczne ś. p. prof. Franciszka Karlińskiego († 1906), wykonane w latach 1880—1882, dotychczas nieogłoszone, a tylko w głównych rezultatach referentowi ustnie niegdyś zakomunikowane, doprowadziły do ustalenia daty Exodusu na wiosnę roku 1332 przed Chrystusem. Rozpoznanie to zostało osiągnięte przez prof. Karlińskiego zapomocą szczęśliwej interpretacji kilku miejsc w księgach Starego Testamentu, niejasnych dla egzegetów biblijnych, a opartej na szeregu wykonanych przez niego obliczeń różnych zjawisk astronomicznych, wspomnianych w tychże księgach. Znalezienie t. zw. wielkiego papyrusa Harres i opracowanie go przez Eisenlohra, świeżo zaś poszukiwania dra Edwarda Mahlera w Wiedniu, potwierdziły w zupełności prawdziwość epoki (1332 przed Chr.), naznaczonej dla owego wydarzenia przez prof. Karlińskiego.

Czł. L. Birkenmajer złożył tymczasowy komunikat p. t.: *Wiadomość historyczna o pierwszej lunecie w Polsce.*

Na podstawie dość obszernych wzmianek i figur, znajdujących się w dwóch nader rzadkich drukach belgijskich z pierwszego trzydziestolecia XVII-go wieku, sprawozdawca wykazuje, że zbudowana w r. 1609 przez Galileusza pierwsza luneta, której — mówiąc nawiasem — nieliczne zrazu modele dopiero z końcem 1610 roku i w ciągu 1611 r. poza Italię wyszły, dostała się do Polski już

wcale wcześniej, w r. 1613. Jakoż istotnie znajdujemy w tym roku i w najbliższych następnych taką lunetę w Kolegium OO. Jezuitów, najpierw w Kaliszu. a nieco później, zapewne inny znowu jej model, także u Jezuitów w Poznaniu. W Kaliszu ta luneta służyła w latach 1615—1618 m. i. do obserwowania plam słonecznych, które to dostrzeżenia, wraz z rysunkami ich, częściowo dotychczas dotrwały. Wykonywali je tamtejsi Jezuici, w pierwszym rzędzie belgijczyk Carolus Malapertius (\* 1580, † 1630) — zapewne Maupertuis — który uczył nauk matematycznych i filozofii przez kilka lat z rządu w Konwikcie kaliskim, a miał imię, jako poeta i matematyk, w ówczesnej literaturze nadobnej i naukowej, oraz dwaj nasi rodacy, również Jezuici, skądinąd nieznani: Alexius Sylvius Polonus i Simon Perovius „nostrae Societatis Calissij Mathematicus“. Obydwa nazwiska są tu widocznie zlatynizowane; prawdziwego ich brzmienia trudno jest pod tą larwą się domyśleć. Jest nadzieja, że dalsze poszukiwania rozjaśnią ten szczegół, kulturalnie ciekawy i ważny.

Komunikat tegoż referenta, p. t.: *Stanisław Pudłowski, fizyk i matematyk polski z XVII-go stulecia. Wiadomość tymczasowa*, oraz wykład czł. J. Rostafińskiego p. t.: *Agnus scyticus* odłożono do następnego posiedzenia komisji.

W końcu wybrano prof. J. Rostafińskiego przewodniczącym Komisji a prof. A. Wrzosa sekretarzem jej na następne trójletcie.

Sekretarz zawiadamia, że dnia 12 marca r. b. odbyło się posiedzenie Komisji fizyograficznej, pod przewodnictwem prof. dra E. Godlewskiego.

Prof. dr. E. Godlewski zawiadomił zgromadzonych o bolesnej stracie, którą Komisya poniosła przez śmierć swego przewodniczącego, ś. p. prof. dra Augusta Witkowskiego. Pamięć Zmarłego uczcili obecni przez powstanie.

Sekretarz komisji zdał sprawę z postępu jej wydawnictw, następnie odczytał sprawozdania z czynności sekcji w roku 1912, oraz sprawozdanie muzealne za r. 1912.

Rachunek z funduszów komisji za rok 1912, przedstawiony komisji kontrolującej przez radcę A. Nowickiego, przyjęto i udzielono zarządowi komisji absolutoryum.

Sekretarz przedstawił następujący program prac i preliminarz wydatków na r. 1913, ułożone przez zarząd komisji na podstawie uchwał, powziętych przez sekcye:

I. Sekcja meteorologiczna:	K. h.
1. Pokrycie niedoboru z r. 1912 . . . . .	231·25
2. Zakupno narzędzi meteorologicznych . . . . .	200·—
3. Zasiłek stacji meteorologicznej sekcji przyrodniczej Towarzystwa Tatrzańskiego w Zakopanem . . . . .	100·—
II. Sekcja geologiczna:	
1. Zasiłek p. Fleszerowi na badania geologiczne w obszarze od Rzeszowa po Duklę . . . . .	500·—

2. Zasiłek p. W. Pawlicy na badania petrograficzne krystalicznego trzonu Tatr . . . . .	K. h. 400.—
3. Zasiłek prof. J. Jaroszowi na zakupno skamielin z wapienia węglowego w W. Ks. Krakowskiem .	300.—
4. Zasiłek p. St. Lencewiczowi na badania dyluwium w Królestwie Polskiem wzdłuż granicy od Szczakowy po Ojców . . . . .	300.—
5. Zasiłek p. B. Wigilewowi na zbieranie i opracowanie skamielin neokomskich w Tatrach . . .	200.—

III. Sekcja zoologiczna:

1. Zasiłek p. J. Baygerowi na zebranie dla Muzeum gadów i płazów tatrzańskich . . . . .	200.—
2. Zasiłek p. St. Minkiewiczowi na dokończenie faunistycznych badań jezior tatrzańskich . . . .	400.—
3. Zasiłek p. A. Lityńskiemu na dalsze badanie wioselczaków w Tatrach . . . . .	400.—
4. Zasiłek d-rowi J. Grochmalickiemu na monograficzne opracowanie małżoraczków Polski i na faunistyczne badania grot oraz solnisk . . . . .	300.—
5. Zasiłek p. J. Prüfferowi na badanie fauny lepidopterologicznej okolic Krakowa . . . . .	150.—
6. Zasiłek d-rowi E. Lubeckiemu na badanie obleńców w okolicach Krakowa . . . . .	150.—
7. Zasiłek d-rce J. Młodowskiej na badanie fauny wijów w okolicach Krakowa . . . . .	150.—
8. Zakupno książek . . . . .	50.—

IV. Sekcja botaniczna:

1. Zasiłek d-rowi B. Namysłowskiemu na badania florystyczne źródeł, głównie solanek, na Podkarpaciu	500.—
2. Zasiłek p. A. Żmudzie na badania florystyczne jaskiń w Tatrach. . . . .	500.—
3. Zasiłek d-rowi K. Rouppertowi na badanie florystyczne Podkarpacia zachodniego . . . . .	400.—
4. Zasiłek d-rowi W. Szaferowi na badanie florystyczne Puszczy Sandomierskiej. . . . .	400.—
5. Zakupno książek i roślin . . . . .	100.—

Przewodniczącym komisji na r. 1913 wybrano prof. d-ra E. Godlewskiego, sekretarzem komisji na r. 1913 i 1914 d-ra W. Kulczyńskiego, skrutatorami rachunków komisji za r. 1913 pp. A. Nowickiego i prof. T. Sikorskiego, zastępcami skrutatorów prof. R. Gutwińskiego i p. S. Udzielę. Do komisji kontrolującej muzealnej wybrano pp. J. Bocheńskiego, R. Gutwińskiego i S. Stobieckiego. Zatwierdzono wybór delegatów do zarządu muzealnego, dokonany przez sekcye, mianowicie d-ra W. Kuźniara z sekcji geologicznej, prof. d-ra M. Siedleckiego z zoologicznej i p. R. Gutwińskiego z botanicznej. Przyjęto następujących kandydatów na współpracowników komisji,

proponowanych przez zarząd na wniosek sekcji: p. Czesława Łopuskiego w Warszawie (S. geolog.), drkę Florę Lilienfeldównę we Lwowie, prof. Zygmunta Wóycickiego we Lwowie, p. Antoniego Wróblewskiego w Wierbiążu Niżnim p. Antoniego J. Żmudę (S. botan.), dra Henryka Wielowieyskiego (S. zoolog.) w Krakowie.

Sekretarz zdał sprawę z czynności wzmocnionej uchwałą komisji z dnia 13-go grudnia 1912 r. zarządu muzealnego. Wnioski przedstawione będą przedmiotem osobnego posiedzenia komisji fizyograficznej.

Na wniosek sekcji botanicznej, przedstawiony przez prof. dra Raciborskiego, uchwalono zwrócić się za pośrednictwem zarządu Akademii Um. do Rady Szkolnej Krajowej z prośbą o zachęcenie nauczycieli szkół średnich do zajęcia się zabytkami przyrody w okolicach miast, posiadających szkoły średnie i do podawania o nich wiadomości w sprawozdaniach, wydawanych przez dyrekcję szkół.

W końcu posiedzenia odczytano sprawozdanie prof. dra J. Grzybowskiego z badań karbonu produktywnego w Krakowskim, dokonanych w r. 1912. Zostanie ono przez komisję przedstawione Wydziałowi Krajowemu, który udzielił na te badania osobnej subwencji.

Na posiedzeniu administracyjnym Wydział matematyczno - przyrodniczy, zatwierdzając propozycje Komisji Fizyograficznej, zamianował p. Czesława Łopuskiego, p. Florę Lilienfeldównę, pp. prof. Zygmunta Wóycickiego, Antoniego Wróblewskiego, Antoniego J. Żmudę i Henryka Wielowieyskiego współpracownikami tej Komisji.

---

Posiedzenie dnia 5. maja 1913. — Przewodniczy: Czł. E. Godlewski sen.

Sekretarz przedstawia wydawnictwa, które ukazały się od czasu ostatniego posiedzenia:

1<sup>o</sup> Bulletin International de l'Academie des Sciences de Cracovie, Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles, Série A, Nr. 4 (Avril). Zawiera prace pp. H. Steinhaus, St. Zaremby, E. Drozdowskiego i J. Pietrzaka.

2<sup>o</sup> Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie, Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles, Série B, Nr. 3 (Mars). Zawiera prace pp. H. Zapałowicza, L. Popielskiego, p. S. Jeleńskiej-Macieszyny, pp. W. Mierzejewskiego, B. Namysłowskiego.

Sekretarz przedstawia złożoną przez autora rozprawę p. t.: Faune du District de Walouyqi, Gouvernement de Wo-

ronège (Russie) par Vlad. Velitchowsky. Fasc. 10. Archnoidea par Vladislas Kulczyński, str 30, 1913.

Sekretarz przedstawia tomy XXIII i XXIV *Prac Matematyczno-fizycznych*, wydawanych przez czł. S. Dicksteina w Warszawie, przy spółudziale członków: Wład. Natansona, J. Puzyny. M. Smoluchowskiego, S. Zaremby i K. Żorawskiego.

Tom XXIII (Warszawa 1912, 8-o, str. 224) zawiera rozprawy następujące: przyczynek do różniczkowości funkcyj przez W. Sierpińskiego; o równaniach różniczkowych cząstkowych nieliniowych typu eliptycznego przez L. Lichtensteina; o powierzchniach algebraicznych nieregularnych rodzaju liniowego  $>1$  przez A. Rosenblatta; lemmat Gaussa i niektóre twierdzenia dotyczące się teorii grup przez G. A. Millera; przyczynek do teorii uginania promieni röntgenowskich przez W. Rybczyńskiego; postępy teorii powierzchni algebraicznych przez A. Rosenblatta; o krzywych wypełniających kwadrat przez W. Sierpińskiego.

Tom XXIV Warszawa 1913, 8-o, str. 442) jest poświęcony pamięci Augusta Witkowskiego. W r. 1913 przypadała 25-ta rocznica objęcia przez Zmarłego katedry fizyki doświadczalnej w Uniwersytecie Jagiellońskim. Pragnąc uczcić tę okoliczność, grono fizyków polskich, idąc za myślą, rzuconą przez prof. J. Kowalskiego, postanowiło wydać zbiorowy tom monografij, które przedstawiłyby stan różnych zagadnień w fizyce społecznej. Prace te wypełniają tom XXIV i wypełnią jeszcze następny XXV tom *Prac*. Niestety, podczas druku tomu, śp. Witkowski został wydarty nauce i krajowi. Redakcyja *Prac*, składając na Jego grobie tom niniejszy, pragnęła wyrazić hołd czci i wdzięczności, które żywi dla pamięci Zmarłego.

Na treść tomu XXIV-go *Prac* składają się rozprawy następujące: zasady teorii promieniowania przez Wład. Natansona; o promieniotwórczych własnościach aktywnu przez Tad. Godlewskiego; teorie dielektryków stałych przez Cz. Białobrzeskiego; elektryczne własności stopów glinu przez W. Broniewskiego; kalorymetrya w niskich temperaturach przez Tad. Estreichera; pola molekularne i ich znaczenie w teorii magnetyzmu i w optyce przez Zdz. Thulliego; zależność własności optycznych kryształów mieszaných od stałych optycznych i stosunków składników przez St. Kreutzę; o dyspersyi i ekstynkcyi światła w metalach przez K. Zakrzewskiego; elektryczność zwierzęca; prądy spoczynkowe i czynnościowe przez Nap. Cybulskiego. Dalsze prace ukażą się w tomie XXV.

Czł. Hugo Zapałowicz przesyła pracę własną p. t.: *Krytyczny przegląd roślinności Galicyi*. Część XXVIII.

Autor opisuje w dalszym ciągu gatunki Krzyżowych. Nowy jest gatunek *Diplotaxis polonica*, rosnący koło Zarwanicy w Złoczowskiem.

Czł. M. P. Rudzki przedstawia pracę własną p. t.: *Próba zastosowania zasady Fermata do ośrodków nieizotropowych.*

Autor okazuje, że zasada Fermata, tak dogodna w zastosowaniu do ośrodków izotropowych, nie daje się zastosować do ośrodków nieizotropowych, albowiem prowadzi do prawa załamania światła w przejściu z jednego ośrodka izotropowego do drugiego, niezgodnego z prawem, wynikającym z zasady Huyghensa, a stwierdzonem przez doświadczenie.

Czł. M. Raciborski przedstawia pracę p. Matlakówny p. t.: *Przyczynki do znajomości traw i ich kiełkowania.*

Badania te dotyczą się roli rozwieracza łupiny kukurydzy podczas kiełkowania; wykazują one obecność krótkiej szyjki sysawkowej u *Phaenosperma globosum*, budowy bielma i wielozarodkowości u *Tripsacum*, roli koleorrhizy podczas kiełkowania oraz jej szczytowej tarczki, wreszcie dodają kilka szczegółów i uwag co do roli biologicznej i morfologicznej epiblastu.

Czł. J. Morozewicz przedstawia pracę p. St. Kreutzza p. t.: *O limburgicie w Tatrach.*

Autor podaje wyniki optycznego i chemicznego badania skrajnie zasadowej skały wybuchowej z Zachodnich Tatr: limburgitu, jej składników mineralnych, porwaków, oraz jej sposobu wietrzenia.

W tytanowym augicie istnieje wyraźny związek między podwójnem załamaniem, położeniem osi polaryzacji, kątem osi optycznych i stopniem zabarwienia kryształu.

Leżące w płaszczyźnie symetrii osi absorbcyj tworzą tu znaczny kąt z osiami polaryzacji.

Badanie geologicznych stosunków wykazało, że tufy limburgitu występują w czterech punktach w wysokotatrzańskim zespole warstw jurajskich, w sąsiedztwie ławic wapienia krynoidowego, które ściśle oznaczają geologiczny poziom utworu; tufy uległy tym samym tektonicznym przemieszczeniom jak otaczające je skały.

Rzecz zamyka się roztrząsaniem przypuszczalnego powinowactwa opisywanej skały z analogicznymi utworami, oraz jej znaczenia geologicznego.

Czł. Nap. Cybulski przedstawia pracę pp. prof. dra A. Rosnera i J. Zubrzyckiego p. t.: *Corpus luteum graviditatis a ochronne zaczynty w ciąży.*

Autorowie zajęli się kwestyą powstawania ochronnych zaczyków w ciąży i zwrócili uwagę na ciało żółte. Do doświadczeń użyli ciała żółtego osoby ciężarnej w II-gim miesiącu, uzyskanego podczas operacji.

Wyniki szeregu doświadczeń są następujące: surowica krwi męskiej (osoby nieciężarnej) nie trawi łożyska, natomiast jeżeli do

tej surowicy doda się wyciągu z ciała żółtego, które samo przez się też łożyska nie trawi, otrzymuje się wynik dodatni. Surowica krwi męskiej z dodatkiem wyciągu z ciała żółtego zachowuje się w doświadczeniach autorów tak jak surowica krwi osoby ciężarnej.

Te rezultaty upoważniają do wniosku, że ciało żółte odgrywa ważną rolę w tworzeniu się tego ochronnego zaczynu i że: albo w nim enzym ten się wytwarza, albo produkty ciała żółtego w inny sposób przyczyniają się do powstawania tego fermentu.

Doświadczenia te rzucają nowe światło na znaczenie ciała żółtego w ciąży, a przez to i na znaczenie gruczołów o wewnętrznem wydzielaniu w ogólności.

Czł. Zaremba przedstawia pracę prof. W. Sierpińskiego p. t.: *O krzywej, której pole nie jest mierzalne.*

W pracy tej autor podaje łatwy sposób otrzymania łuku prostego, którego każdy kawałek, uzupełniony innym łukiem prostym do krzywej Jordana, ogranicza pole niemierzalne.

W trójkąt prostokątny równoramienny ABC o przeciwprostokątnej  $AC \leq 1$  wpisujemy prostokąt DEFG o polu równem kwadratowi pola trójkąta ABC, którego mniejszy bok DG leży na AC, zaś wierzchołki E i F odpowiednio na AB i BC. Otrzymujemy w ten sposób trzy nowe trójkąty: ADE, EBF i FGC. Z każdym z nich postępujemy podobnie jak z trójkątem ABC, przez co otrzymujemy 9 nowych trójkątów; z każdym z nich postępujemy jak wyżej i t. d.

Wierzchołki wszystkich otrzymanych w ten sposób trójkątów, oraz ich miejsca skupienia wyznaczają łuk prosty o żądanej własności.

Czł. M. Siedlecki przedstawia pracę p. J. Domaniewskiego p. t.: *Spostrzeżenia nad zjawiskami zmienności i korelacją u niedźwiadka jawańskiego (Heterometrus cyaneus C. L. Koch).*

Przeglądając większą liczbę okazów *Heterometrus cyaneus*, autor zauważył: 1. potworności występujące na grzebykach; 2. zmienność, która objawia się przedewszystkie w zmiennej ilości ząbków na grzebykach i jest większa z lewej strony ciała nie z prawej; 3. asymetryę głaszczków, z których prawy w ogromnej większości okazów jest większy od lewego; 4. nierównomierny wzrost głaszczków w stosunku do prosoma; 5. autor zauważył, że w miarę wzrostu ostatniego członu ciała (w którym mieści się gruczoł jadowy), jego szerokość rośnie szybciej niż wysokość, tak że w miarę wzrostu okazów ostatni człon wyraźnie się spłaszcza. Zdaniem autora ostatni fakt pozostaje w związku z mechanicznem działaniem kolca jadowego.

Czł. M. Siedlecki przedstawia pracę p. J. Wilczyńskiego p. t.: *O funkcjach wydzielniczych jelita tylnego w rodz. Sipunculidae.*

Badania za pomocą iniekcji fizyologicznej, dokonane nad *Phascosoma eremita* Sars. i *Phascosoma margaritaceum* Sars, z rodziny gwiazdnic, Sipunculidae, wykazały, że komórki chloragogenowe po upływie 36—48 godzin pochłaniają w olbrzymiej ilości zastrzyknięty tusz i karmin amoniakalny, silnie zabarwiając jelito wstępujące na czarno lub czerwono. Ze skrawków mikroskopowych autor wnioskuje, że te ciała przechodzą stopniowo przez wszystkie warstwy jelita i odbył na zewnątrz w postaci drobniutkich ziarenek, bądź zaległych w zarodki amebocytów (tusz), bądź rozsianych wprost wśród tkanek jelita (tusz, karmin). Ostatni ten fakt autor tłumaczy działalnością aktywną tkanki łącznej, albo też czynnością pomocniczą amebocytów, dostarczających tuszu komórkom nabłonka, które samoistnie już zajmują się dalszem wydzielaniem. Zjawisko diapedezy autor pojmuje jako wydzielanie pomocnicze cząstek obcych lub obumarłych na równi z nerkami.

Zastrzykiwany indygokarmin czysty lub w mieszaninie z karminem amoniakalnym zabarwia na błękitno tylko jelito zstępujące; wezwuwna bronzowo tylko część jelita zstępującego, na żółto zaś jego część drugą; jelito wstępujące i przewód pokarmowy bozostają bezbarwne. Sporządzone skrawki dowodzą, że w ostatnich przypadkach całe jelito zabarwia się jednolicie. Doświadczenia te wykazują fizyologiczne zróżniczkowanie jelita w pierwszym przypadku na dwa odcinki, w drugim na cztery. Autor sądzi, że zależy to od różnych reakcji chemicznych w różnych częściach jelita.

Powyżej opisanych zjawisk nie można zauważyć u *Phascolion strombi* Mont.

Czł. M. Siedlecki przedstawia pracę p. L. Sitowskiego p. t.: *O nowej aberacji Colias hyale* L.

Autor opisuje nieznaną dotychczas formę *Colias hyale* L., znaną w Radłowie w Galicyi, którą oznacza osobną nazwą *polonica* Sit. Aberacja ta odznacza się ciemnym zabarwieniem przednich skrzydeł w postaci jednolitej plamy, nie mającej zwykłego charakteru obwódki i poprzecznem zwężeniem punktu diskoidalnego. Na tylnej parze skrzydeł zanika całkowicie czarna obwódka i plama środkowa jest rozlana. Odmiana *polonica* cechuje się również odmienną budową łusek. Skrzydła pierwszej pary noszą cechy podobne do cech melanotycznych, podczas gdy druga para okazuje wyjaśnienie barw. Autor zwraca uwagę na badania Picteta, którego zdaniem ten sam czynnik może wywołać różnorodne zmiany ubarwienia motyli i może być przyczyną zarówno melanizmu jak albinizmu, oraz potwierdza zapatrywania Picteta przykładem opisanej aberacji. Nadto autor wykazuje pewien związek filogenetyczny w formie ułożenia rysunku pomiędzy rodzajem *Colias* a *Anthocharis* na podstawie nowej aberacji.

Czł. Godlewski Jun. przedstawia pracę p. Janiny Zielińskiej p. t.: *Wpływ częściowego ciśnienia tlenu na szybkość regeneracji Eisenia foetida Sar.*

Autorka postawiła sobie za zadanie zbadanie, czy i w jaki sposób zmiany częściowego ciśnienia tlenu wpływają na szybkość regeneracji u dżdżownicy *Eisenia foetida Sar.*

Operowane robaki trzymano: 1. w tlenie, 2. w mieszaninie wodoru z tlenem (8—12% tlenu), 3. w normalnej atmosferze, przez różne okresy czasu. Następnie porównywano długość regeneratów wychowanych w tlenie i w mieszaninie wodoru z tlenem z długością regeneratów robaków, które jednocześnie i w jednakowych warunkach były trzymane w normalnej atmosferze.

Doświadczenia wykazały wyraźną zależność szybkości regeneracji od częściowego ciśnienia tlenu. Wpływ zmniejszonego i zwiększonego ciśnienia tlenu okazał się niekorzystny dla organizmu, w obu przypadkach dostrzegano ostatecznie zmniejszenie szybkości regeneracji. Pod wpływem niższego od normalnego częściowego ciśnienia tlenu, zahamowanie ujawniło się od razu po pięciu dniach działania i występowało tem silniej, im zwierzęta były dłużej poddawane wpływowi braku tlenu. W czystym tleniu natomiast regeneracja odbywała się z początku szybciej niż w powietrzu, w miarę działania tlenu przez dłuższy okres czasu przyspieszenie stawało się coraz mniejsze, a wreszcie po 25 i 30 dniach wystąpiło i tutaj niewielkie opóźnienie wzrostu regeneratów, jednak znacznie mniejsze, niż pod wpływem braku tlenu.

Czł. J. Nusbaum przesyła pracę p. Cecylii Beigel-Klaftenowej p. t.: *Regeneracja organu węchowego ryb karpiowatych.*

Celem zbadania, czy organ węchowy ryb kostnoskieletowych posiada zdolność odradzania się, autorka niszczyła ten organ zupełnie u młodych linów, różanek i karpiołów. U wszystkich tych ryb odradzał się organ węchowy w całości; powstawał zatem nowy nabłonek węchowy, oraz zewnętrzne wyrostki nosowe, które rosnąc ku sobie, tworzyły typowy mostek pod jamą nosa.

Sposób tworzenia się fałdów nabłonka zmysłowego odpowiada najczęściej embryonalnemu przebiegowi tego zjawiska; najpierw występuje więc jeden fałd w środku zagłębienia jamy nosowej, dalsze fałdy tworzą się symetrycznie po obu stronach tej pierwszej wypukliny. W procesie tym bierze czynny udział mesenchymatyczna tkanka łączna, tworząca się pod nabłonkiem węchowym; powolny lub niedostateczny jej rozrost opóźnia tworzenie się fałdów.

W różnicowaniu się nabłonka zmysłowego można rozróżnić trzy stadya: 1. nabłonek wielowarstwowy, niezróżnicowany; 2. nabłonek wielowarstwowy z licznymi gruczołami śluzowymi w warstwie najwyższej; 3. występowanie między gruczołami komórek wydłużonych,

wrzecionowatych, z jądrami blizkimi podstawy, wśród których jedne komórki tworzą wypustki nerwowe, wychodzące poza nabłonek w kierunku dośrodkowym, z innych zaś tworzą się komórki podpierające i migawkowe.

Badania nabłonka węchowego zapomocą metody srebrzenia Ramon y Cayala, oraz metody Kopscha wykazały, że zarówno w komórkach węchowych, jak podpierających oraz migawkowych istnieje u ryb a także i u płazów aparat Golgi-Kopscha, tak w narządzie węchowym normalnego pochodzenia, jak zregenerowanym.

Czł. Wład. Natanson przedstawia pracę p. Czesława Białobrzieskiego p. t.: *O termodynamicznej równowadze kuli gazowej swobodnej.*

Autor rozważa znaczenie, przypadające ciśnieniu promieniowania w równowadze termodynamicznej kuli gazowej grawitującej. Za przykłady kul tego rodzaju możemy uważać słońce, gwiazdy, nawet planety, o ile przyjmujemy, że ich wnętrze znajduje się w stanie gazowym. Każdy element masy, wyodrębniony w kuli gazowej, posiada określone ciśnienie, temperaturę i gęstość. Zadaniem teorii jest znalezienie tych wielkości jako funkcji odległości od środka. W tym celu musimy wprowadzić przypuszczenie o rodzaju równowagi termodynamicznej. Przyjmuje się zwykle, że w kuli gazowej mogą zachodzić prądy konwekcyjne i że dzięki temu równowaga jest adiabatyczna. Według autora w ciśnieniu masy gazowej powinniśmy wyróżnić ciśnienie, wynikające z ruchu cząsteczkowego i ciśnienie energii promienistej, wysyłanej przez wszystkie ciała w temperaturze wyższej od zera bezwzględego. W przypadku gęstych kul gazowych możemy przypuścić, że warstwy gazu są doskonale czarne. Rachunek prowadzi do równania różniczkowego, które przybiera postać uproszczoną w dwóch przypadkach szczególnych. Do tych przypadków ogranicza autor swoją analizę. Stan wewnętrznej równowagi kuli gazowej można wówczas uważać za politropiczny, ogólniejszy od adiabatycznego.

Analiza prowadzi do wniosku, że ciśnienie promieniowania nabiera coraz większego znaczenia w stosunku do tego, im większy jest promień i średnia gęstość kuli gazowej, jakoteż im gęstszy jest gaz, z którego ona się składa.

Gdy kula gazowa ma wymiary słońca, ciśnienie promieniowania kilkakrotnie przenosi ciśnienie gazu w pewnych warunkach.

Dnia 13. marca 1913 r. odbyło się posiedzenie Komisji Antropologicznej pod przewodnictwem prof. dra N. Cybulskiego.

Prof. Talko-Hrynciewicz zdał sprawę z badań i wycieczek antropologicznych, odbytych w czasie wakacji letnich r. 1912.

Prof. Hryncewicz odbywał przy pomocy p. Frankowskiego w dalszym ciągu badania nad Góralstwą polską, zaczęte w r. 1910, prowadzone następnie latem 1911 r. (patrz Spraw. Akad. Um., styczeń 1911).

Całość badań obejmuje następujące grupy:

1. Górale:

I. Wiślanie 182 (♂ 123 ♀ 59), (źródła Wisły i wsi: Wisła Istebna, Jaworzynka i t. d.).

II. Beskidowi 280 (♂ 178 ♀ 102) (wsi: Jeleśnia, Zawoja, Skawica, Białka, Przyborów i t. d.).

III. Podhalanie 372 (♂ 245 ♀ 127) (wsi: Poronin, Zakopane, Szafłary, Maniowy, Huba, Szembark, Czorsztyń, Szczawnica i inne).

IV. Kliszczaki 157 (♂ 84 ♀ 73) (wsi: Pcim, Łubień, Rabka, Trzebnia, Stróża, Krzczanów i inne).

2. Mieszkańcy podnóża Karpat:

V. Starożytni Jabłonkowie v. Jacki 31 (♂ 21 ♀ 10) (miasto Jabłonków)

VI. Wałasi (pow. cieszyński) 88 (♂ 62 ♀ 26) (wsi: Ropica, Ligotka i inne).

VII. Lasi zachod. (Cieszyńskie) 70 (♂ 45 ♀ 25) (wsi: Błędowice, Cierlisko, Olbrachtowice i inne).

VIII. Lasi wsch. (Nowo-sądeckie) 116 (♂ 75 ♀ 41) (wsi: Podgrodzie, Jazowsko, Stadło, Gostwica, Nizkowia i inne).

Ogół wszystkich badanych wynosi 1295 (♂ 832 ♀ 463), przy czem na górali właściwych przypada 991 (♂ 630 ♀ 361), a na podgórczan 305 (♂ 203 ♀ 102).

Podział na grupy był dokonany według granic etnograficznych, podanych przez p. S. Udziałę. Prof. Talko-Hryncewicz oznaczał cechy opisowe każdego badanego i robił pomiary czaszki i twarzy, a p. Frankowski pomiary ciała i fotograficzne zdjęcia typów antropologicznych i grup<sup>1)</sup>. Na każdym z osobników obojej płci wykonano 31 spostrzeżeń, z tych 31 opisowych i 50 pomiarów. Badań dokonano w 36 miejscowościach na osobnikach pochodzących ze 121 osad i wsi.

Zanim zostaną opracowane zebrane materiały, autor wyraża zapatrywania na badaną ludność. O Wiślanach, góralach Beskidowych, o Podgórczanach i Jabłonkowie, Wałachach i Lachach śląskich była już mowa w sprawozdaniu z r. 1910. Podhalanie osiedli na najwyższych wysokościach Karpat, obejmujących powiat nowotarski, badani byli na zachodzie we wsiach przyległych do Poronina, łączących ad 740—830 m nad poz. morza, i w drugim punkcie wschodnim Maniowach z przylegającymi do niego wsiami na wysokości od 527 — 600 m. Podhalanie stanowią grupę graniczącą na

<sup>1)</sup> Zrobiono zdjęć fotograficznych pojedynczych ludzi en face i z profilu: mężczyzn 150, kobiet 60, grup 26. Razem 196. Ogółem zdjęto ludzi 300 (♂ 152, ♀ 148).

wschodzie z ruskimi góralami; wyróżniają się od beskidowych górali i Wiślan nieco niższym wzrostem i przeważnie typem ciemniejszym, przyczem pierwiastek jasny o włosach blond i szatyn, oczach ciemno-piwnych lub zielono-siwych, częściej występuje niż szatyn lub brunet o oczach jasno-piwnych. Są oni bardziej krótkogłowi niż mieszkający innych okolic. Wskaźnik szerokości w pojedynczych przypadkach dochodzi do 91·0. Wzrost wyższy zdaje się być częstszy u blondynów niż u typu ciemniejszego. Z ciemniejszym typem łączą się długie twarze o ostrzejszych konturach, wydatność nadnosia i łuków nadoczodołowych, wyniosłe czoła, przy ustach wązkich, nieraz ostro ściętych; obok nosów prostych o ostrych liniach niekiedy występują garbate i jastrzębie. W typie jaśniejszym mniejsza krótkogłowość lub podłużnogłowość, twarze krótsze i szersze, czoło niższe, nos szerszy, niekiedy płaski, usta szerokie. U Podhalan oczy są głęboko osadzone, jakby zapadłe, szczególnie u typu ciemniejszego, szpara oczna wydłużona, dolne brzegi powiek tworzą linię poziomą.

Kliszczaki stanowią grupę górali, najbliższą Krakowa; zamieszkują w powiecie myślenickim w dolinie rzeki Raby i jej dopływach. Terytoryum ich ciągnie się ku południowi, granicząc z wyniosłością Podhala. Pomimo zaledwie 40-kilometrowej odległości od Krakowę, ludność ta, oddzielona niegdyś nieprzebytymi błotami i lasami, zachowała dotychczas pewne odrębności charakteru fizycznego i cechy etnograficzne. Jałowa ziemia, przy złej uprawie, nie może wyżywić tak gęstej ludności, podobnie jak w innych miejscowościach góralszczyzny. Lud to przeważnie ubogi, do niedawna trudnił się polowaniem i wywozem soli, dziś coraz liczniej emigruje do miast; z niego rekrutuje się służba w Krakowie. Dzięki geograficznemu położeniu, Kliszczaki stanowiły niegdyś południową straż, która broniła Krakowa od napadów nieprzyjaciół. Są oni wzrostu niższego, z wyjątkiem pojedynczych sobników, są szczuplejsi od innych, źle odżywiani, przy częściej spotykanem matalectwie, mniej krótkogłowi, o niskiem czołe, twarzach mniej wydłużonych i szerokich, rysach bardziej zaokrąglonych, o łukach nadoczodołowych mniej wydatnych, o nosie szerokim lub płaskim i typie jaśniejszym; rzadziej więc występują tu znamiona, cechujące górali beskidowych i Podhalan.

Połączenie typu góralskiego z typem równin odtworzone jest bardzo wiernie na sarkofagu Władysława Łokietka w katedrze na Wawelu.

Ku wschodowi przechodzi Podhale w pochyłość nowo-sądecką, odwiecznie osiedlaną przez lud zowiący się Lachami, podobnie jak w Cieczyńkiem; nazwa ta jednak tu zanika, chociaż tutejsi mieszkańcy wyróżniają siebie od sąsiednich górali, nazywając się Polakami. Badania, obejmujące przedstawicieli jedenastu osiedlonych punktów Sądeczyzny, już z zewnętrznego wyglądu utwierdzają w przekonaniu, że i tu z małemi odmianami występuje typ góralski, analogiczny do podhalańskiego i beskidowego. Niema więc tej widocznej

różnicy, jaką autor znajdował pomiędzy podgórzem śląskim. Wałachami i beskidowymi góralami, gdzie typy są tak wybitnie odmienne.

Można mniemać, że i tu góralska ludność bardziej rozrodcza i żywotniejsza, z czasem usunie i zasymiluje ludność równiacką, podobnie jak to wypowiedziano o wałaskiej na Śląsku, że zostanie pochłonięta przez górską beskidową. Stąd wylania się zapytanie nie małego antropologicznego znaczenia, czy ludność wysokiego Podhala i pochyłości podkarpackiej była i przed wiekami jednakowego typu i jako taka rozeszła się, tworząc pierwsze osady słowiańskie, czy też górale wyparli i zasymilowali pierwotną ludność podkarpacką, podobnie jak się dzieje to dziś na Śląsku.

Oprócz tych badań odbył prof. Hryniewicz wycieczkę do Wrocławia, gdzie zwrócił uwagę na typy antropologiczne postaci, przedstawionych na pomnikach książąt piastowskich, a szczególnie na pomniku ostatniego Piasta Henryka IV († 1295); dalej zwiedził prof. Hryniewicz Muzeum Tow. Przyjaciół Nauk i Tow. ludoznawczego w Poznaniu. Na Litwie oglądał muzeum w Kownie, założone ofiarnością Tadeusza Dowgirda i pułkownika Gołyszki; tamże badał czaszki, pochodzące z mogił przedhistorycznych na Żmudzi. W Wilnie prof. Hryniewicz czynił starania w komisji archeologicznej, aby szczątki ludzkie, znajduwane w czasie robót ziemnych, były przesyłane do zakładu antropologicznego w Krakowie. Nadto studyował w tem mieście kolekcję prywatną p. Obsta, zebraną głównie w gub. kowieńskiej. Prof. Hryniewicz zwiedził wreszcie kolekcję archeologiczną p. W. Szukiewicza w Naczy, zebraną przeważnie z pow. lidzkiego, gub. wileńskiej.

Na wniosek prof. Hryniewicza Komisya uznała instrukcję do badań antropologicznych, opracowaną przez pp. dra Lotha i Stołyh węg w Warszawie, przejrzaną i uzupełnioną przez komitet, złożony z pp. Hryniewicza, Hoyerera i Bochenka, za odpowiednią celowi i godną i zalecenia.

Kwestyonaryusz w sprawie zbadania granic rozsiedlenia Polaków, ułożony przez p. Wasilewskiego, po rozpatrzeniu przez komitet, złożony z profesorów Nitscha i Rozwadowskiego, oraz p. S. Udzieli, uchwalono na wniosek tegoż komitetu zatwierdzić i wydrukować w 2000 egzemplarzy.

Na podstawie referatu prof. Demetrykiewicza przyjęto do wydawnictw Komisji pracę St. Czarnowskiego z Miechowa, która zawiera opis wieloletnich poszukiwań archeologicznych w jaskini t zw. Ciemnej i Oborzysku Wielkiem, oraz w innych grotach Góry Koronnej koło Ojcowa.

Dokonano wreszcie wyboru Zarządu Komisji: przewodniczącym wybrano prof. Nap. Cybulskiego, sekretarzami prof. W. Demetrykiewicza i S. Udziela.

## Towarzystwo Naukowe Warszawskie.

Posiedzenie Wydziału III. Towarzystwa z d. 10. kwietnia r. 1913, na którym przedstawiono komunikaty następujące:

1. St. Poniatowski (przedstawił p. K. Stołyhwo): *Badania antropologiczne nad kością skokową.*
2. R. Tylplówna (przedstawił K. Stołyhwo): *Krzywizna łuku środkowo-strzałowego czaszki jako cecha rasowa.*
3. Henryk Raabe (przedstawił J. Tur): *Rasy jesienne *Amoebidium parasiticum* Cienk.*
4. Al. Matuszewski (przedstawił Z. Wóycicki): *Przyczynę do flory roślin skrytokwiatowych lasów Szepietowieckich.*
5. St. Ruziewicz (przedstawił W. Sierpiński): *O funkcji ciągłej, monotonicznej, nie mającej pochodnej w nieprzeliczalnej mnogości punktów.*
6. St. Mazurkiewicz (przedstawił W. Sierpiński): *O arytmyzacji kontynuów.*
7. St. Miklaszewski: *Materyały do znajomości gleb stacy i pól doświadczalnych w Królestwie Polskiem.*

Posiedzenie III. Wydziału Towarzystwa z dnia 15. maja r. 1913., na którym przedstawiono komunikaty następujące:

1. J. Tur: *O nowym typie potworności bezpostaciowej.*
2. St. Miklaszewski: *Gleby w okolicach Wielunia.*
3. W. Sierpiński: *O powierzchni, na której każdy łuk jest nieskończenie długi.*
4. Hugo Steinhaus (przedstawił W. Sierpiński): *O pewnym szeregu potęgowym, przedstawiającym na kole zbieżności funkcję pantachicznie nieciągłą.*
5. St. Landau i H. Piwnikiewicz (przedstawił p. W. Biernacki): *Luminescencja rtęci pod wpływem promieni X.*
6. L. Horwitz (przedstawił J. Lewiński): *Wyniki badań geologicznych w Alpach fryburskich.*
7. R. Jakimowicz (przedstawił K. Stołyhwo): *Czaszki i kości długie z kurhanu w Kowarach.*
8. St. Lenczewicz (przedstawił K. Stołyhwo): *Materyały antropologiczne z Witkowic pow. Sochaczewskiego gub. Warszawskiej.*

Posiedzenie Wydziału III. Towarzystwa z dnia 5. czerwca r. 1913, na którym przedstawiono komunikaty następujące:

1. J. Pawiński: *Etylogia stwardnienia tętnic (arteriosclerosis) w świetle statystyki.*
2. H. Merczyng: *Mapa Litwy ks. Radziwiłła-Sierotki z r. 1613 pod względem matematycznym i kartograficznym. Jubileusz 300-letniego wydatnego dzieła na polu matematyki stosowanej.*

3. J. Tur: *O rozwoju parablasteru w naswietlanych radem zarodkach żarłacza psiego.*

4. J. Tur: *Badania nad wpływem promieni radu na rozwój jaj mięczaków.*

5. J. Tur: *O rzekomo „przemieszczaniu się“ pod błoną żółtkową blastodermi jaj gadów i ptaków.*

6. J. Tur: *Nowe przypadki potworności złożonych w zarodkach kaczki.*

7. R. Szretter (przedstawił J. Tur): *O powstawaniu smugi i brzozy pierwotnej w zarodkach wróbla.*

8. M. Sachsowa (przedstawił J. Tur): *Przyczynki do morfologii okolicy potylicznej i przylegających do niej kręgów u Gymnotidae (*Gymnotus electricus*).*

9. Sł. Miklaszewski: *Materyały do znajomości gleb S-krzyskich,*

10. Sł. Miklaszewski: *Barwa gleb Królestwa Polskiego.*

11. Sł. Miklaszewski: *Gleby z powiatów: Jędrzejowskiego, Pińczowskiego i Miechowskiego.*

12. Stefan Wroński (przedstawił Sł. Miklaszewski): *Bielica z Horodyszczna, Liszek i Małej wsi.*

13. J. Samsonowicz (przedstawił J. Lewiński): *Niektóre nowe trylobity dewońskie.*

14. L. Horwitz (przedstawił p. Wł. Gorczyński): *Przyczynki do charakterystyki odpływu w Europie środkowej.*

15. E. Malinowski (przedstawił p. Z. Wóycicki): *O podziale jąder w podstawkach i o przechodzeniu chromatyny do zarodników u *Cyathus*.*

---

### Polskie Towarzystwo krajoznawcze.

Komisya Fizyograficzna. — W dniu 16. maja 1913 r. odbyło się posiedzenie Komisyi. — Przewodniczył J. Lewiński.

Komisya wydelegowała następujących swych członków do prowadzenia studyów fizyograficznych: E. Malinowskiego w celu badania zbiorowisk roślinnych Polesia i Puszczy Białowiejskiej; S. Dziubałtowskiego, w celu zbadania flory galmanowej okolic Olkusza; St. Lencewicza w góry Świętokrzyskie; B. Błędowskiego do Ojcowa dla studyów tamtejszej fauny; E. Lotha do powiatu złoczowskiego dla badania antropologicznego ludności; St. Poniatowskiego na poszukiwania archeologiczne w gub. Kaliskiej i L. Krzywickiego na takież poszukiwania na Litwie.

M. Limanowski wygłosił odczyt p. t.: *Synteza Karpat w świetle nowszych odkryć.*

W dyskusyi zabierali głos pp.: Horwitz, Koroniewicz, Lewiński, Łopuski i prelegent.

---

## Wiadomości bieżące.

**Konkursy Ak. Um. w Krakowie.** — Akademia Umiejętności przypomina konkursy, ogłoszone dawniej, których termin upływa z d. 31. grudnia 1913.

1. Akademia Umiejętności w Krakowie ogłasza niniejszem konkurs im. Józefa Majera na temat następujący: „*Stosunki mineralogiczno-petrograficzne północnego trzonu Tatr*“.

Nagroda wynosi 2 000 koron.

Termin konkursu upływa 31. grudnia 1913 r. (Nr. dz. pod 96/12, 63/13).

2. Akademia Umiejętności ogłasza niniejszem konkurs im. Kopernika, a mianowicie: „*Opracować stosunki klimatyczne jednej z większych dzielnic Ziemi Polskich, albo porównać pod względem klimatycznym którąkolwiek z kolonii zamorskich, do których emigruje gromadnie ludność polska, z klimatem rodzimym*“.

Nagroda wynosi 1 200 koron.

Termin konkursu 31. grudnia 1913. (Nr. Dz. pod 388/07, 98/08 i 64/13).

Autor pracy uwieńczonej nagrodą zatrzymuje jej własność. Gdyby jednak w przeciągu roku od wypłacenia mu nagrody pracy uwieńczonej drukiem nie ogłosił, natenczas uczynić to może sama Akademia, ale autor traci prawo własności swej pracy na rzecz Akademii.

Zarówno autor, jak i Akademia, składają po cztery egzemplarze wydrukowanej pracy Gminie miasta Krakowa.

Ogłasza się na nowo:

3. Zarząd Akademii Umiejętności ogłasza na mocy statutu fundacyi ś. p. Dra Michała Zieleniewskiego, zatwierdzonego przez c. k. Namiestnictwo we Lwowie reskrytem z dnia 25. stycznia 1913, Nr. XIII b 86/1, dwa konkursy:

Konkurs pierwszy z terminem po koniec roku 1920 na uzupełnienie „*Słownika bibliograficzno-balneologicznego polskich zakładów zdrojowo-kąpielowych*“, wydanego przez ś. p. dra Michała Zieleniewskiego w r. 1891. Rękopisy należy nadsyłać do kancelaryi Akademii Umiejętności najpóźniej do 31. grudnia 1920 roku.

Autor obowiązany jest dostarczyć zupełnie wykonanego rękopisu i niema prawa żądać zaliczek; po przyjęciu uzupełnienia „Słownika“ autor otrzyma honorarium wedle arkusza, w wysokości przez Akademię ustanowionej.

Konkurs drugi na pracę poświęconą ściśle naukowemu badaniu i opisowi rodzimych wód mineralnych polskich a to na temat dowolnie przez autora obrany, byleby tylko autor ubiegający się o nagrodę przedstawił ją we właściwym czasie Akademii Umiejętności, a to bądź w druku, bądź w rękopisie.

Przedmiotem prac, mogących ubiegać się o nagrodę, będzie naukowe zbadanie i opis nie pojedynczych źródeł naszych wód mineralnych ale całych działów wód lekarskich polskich i ich działania leczniczego jakoto: szczaw, wód siarczanych, żelazistych, uzdrowisk klimatycznych i t. d.

Zaliczki na zamierzone tego rodzaju badania, na podróże w tym celu przedsiębrać się mające i t. p. wydatki, nie mogą być udzielane z niniejszego funduszu. Jedynie dokonane i gotowe opracowania będą wynagradzane.

Gdyby którego roku żadnej pracy do nagrody nie przedstawiono, lub żadna z przedstawionych na nagrodę nie zasługiwała, Akademia Umiejętności może albo przenieść tę nagrodę na lata dalsze w ten sposób, że nagrodę stanowić będzie dwu-, trzechetlni i t. d. dochód fundacyjny, albo zarządzić dodanie nieużytej kwoty premiiowej do kapitału fundacyi (§ 1, ustęp a).

Nagroda nie może nigdy wynosić więcej jak pięcioletnie odsetki. Jednoroczny dochód fundacyjny przeznaczony na nagrodę wynosi około 780 K.

Prace na konkurs niniejszy należy nadsyłać do Kancelaryi Akademii najpóźniej do 31. grudnia 1913 r. (Nr. dz. pod 205/13).

Prace konkursowe należy nadsyłać do Akademii Umiejętności w Krakowie bezimiennie, pod godłem, obranem przez autora, z dołączeniem koperty opieczętowanej, zawierającej wewnątrz nazwisko autora i jego adres, a opatrzonej tem samem godłem.

Według § 18. Regulaminu Akademii wypłata wszelkich nagród konkursowych następuje dopiero po ogłoszeniu drukiem pracy uwieńczonej nagrodą.

**Polskie Towarzystwo krajoznawcze.** — Pragnąc pogłębić pracę swą nad poszczególnymi działami krajoznawstwa polskiego, P. T-wo Krajoznawcze organizuje w roku bieżącym specjalną wystawę, kartografii polskiej poświęconą.

Posiadając w zbiorach swych bardzo znaczną ilość map, pochodzących z wieków ubiegłych, a odnoszących się do ziem polskich i krajów przyległych, T-wo z jednej strony, pragnie dokompletować zbiory w tym dziale, a z drugiej — zilustrować stopniowy rozwój naszej kartografii.

Pożytku naukowego wystawy tej nie ma potrzeby dowodzić.

Ilość osób, zwiedzających kraj nasz i najróżnorodniejsze cele i zadania mających na widoku, z roku na rok stale wzrasta, braki zaś naszej literatury kartograficznej lub jej nieznanomość — poważne na tem polu nastrożają trudności: musimy ze względów praktycznych posługiwać się nieraz wydawnictwami obcemi, mało dostępnymi lub niedokładnemi i pod wielu względami fałszywe o kraju naszym szerzącemi informacje, nieliczne zaś wydawnictwa nasze z ostatniej doby pod wielu względami nie o postępie, lecz raczej o cofaniu się kartografii naszej świadczą. Zgromadzony na wystawie tej materiał da gruntowną podstawę do zamierzonej działalności wydawniczej Komisji kartograficznej, która zamierza, w miarę środków, zająć się przy pomocy Oddziałów prowincjonalnych T-wa Krajoznawczego wykonaniem map, niezbędnych do dalszego rozwoju krajoznawstwa polskiego.

Na czas wystawy kartograficznej wydany będzie specjalny, zwiększonej objętości numer „Ziemi“, poświęcony historii rozwoju kartografii, wogóle, a polskiej w szczególności, oraz — stanowi jej obecnemu.

W przekonaniu, iż wystawa taka, mimo specjalnego swego charakteru, szerszy nasz ogół zainteresuje, a również przyczyni się do zaznajomienia go z dorobkiem naszej literatury, Komisya Kartograficzna T-wa Krajoznawczego zakreśla wystawie tej następujące ramy:

I. Mapy Polski, wyk nane tak w Polsce i przez polaków, jak i przez cudzoziemców.

a) Dział historyczny, ułożony chronologicznie — do połowy XIX stulecia.

b) Dział współczesny, ułożony według treści: 1) mapy ogólne, 2) etnograficzne, 3) fizyograficzne, 4) archeologiczne, 5) przemysłowe, 6) komunikacyjne, 7) turystyczne, 8) szkolne i wszelkie inne — z przeznaczeniem specjalnem.

II. Historyczny rozwój metod kartograficznych. Do działu tego, ułożonego chronologicznie, wejść mają i mapy, nie dotyczące Polski.

Pragnąc zamierzenie swoje wykonać w sposób jak najdokładniejszy, Komitet wystawy zwraca się niniejszym do wszystkich posiadaczy zbiorów kartograficznych oraz do osób, przygodnie jakiegokolwiek mapy polskie posiadających, o nadsyłanie ich pod adresem Komitetu Wystawy Kartograficznej Polskiego T-wa Krajoznawczego w Warszawie (Aleje Jerozolimskie 29 m. 1), zaznaczając, iż pożądane są tak całe atlasy, jakoteż i mapy oddzielne — szczególnie zaś stare, pochodzące z XVI—XVII stuleci.

Do nadesłanych eksponatów dołączyć należy następujące szczególności objaśniające: 1) czyją własność mapa stanowi, 2) gdzie, kiedy i przez kogo została wydana, 3) wartość lub przybliżona cena, 4) dokładny adres nadsyłającego, 5) zastrzeżenie zwrotu lub innego przeznaczenia.

Komitet zastrzega sobie prawo reprodukcji (fotograficznej lub rysunkowej) tych map, które uznane zostaną za odpowiednie do katalogu lub innych wydawnictw Towarzystwa.

Oprócz map drukowanych przyjmowane będą i mapy w opracowaniu rękopiśmiennem, globusy i t. p.

Koszta przesyłki eksponatów Komitet, na zastrzeżone z góry żądanie, zwraca.

Wystawa urządzona będzie w jednym z większych lokali publicznych w Warszawie w grudniu r. 1913.

*B. Olszewicz*  
sekretarz.

*A. Jabłonowski*  
prezes.