

**FELIETON NAUKOWY**



**OKRUCHY XX.  
WCZESNE KŁOPOTY  
Z WIĄZANIEM WODOROWYM**

**Ignacy Z. Siemion**

*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski,  
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*

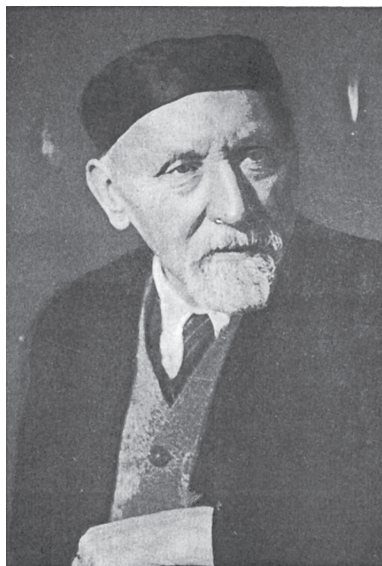
---



**Ignacy Z. Siemion**, urodzony w 1932 r., ukończył studia chemiczne na Uniwersytecie Moskiewskim w 1955 r. Doktorat nauk technicznych na Politechnice Wrocławskiej – 1964. Doktor habilitowany nauk chemicznych – 1968. Profesor nadzwyczajny – 1974, profesor zwyczajny – 1981. Był kierownikiem Zakładu Chemii Organicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Własne zainteresowania badawcze: chemia i stereochemia peptydów i białek. Wypromował 23 doktorów chemii, z których trzech się habilitowało. Autor 8 książek, 275 prac oryginalnych i ponad 120 artykułów przeglądowych oraz dotyczących

historii nauki. W latach 1983–1994 Redaktor Naczelny „Wiadomości Chemicznych”. Obecnie opiekun Gabinetu Historii Chemii Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego.

Problem wiązania wodorowego pojawił się w chemii na przełomie XIX i XX wieku. Jak podnosił M.I. Batujew, najwcześniej wypowiedział się w tej sprawie rosyjski chemik, M.A. Iljnskij (1856–1941) [1].



*M.A. Iljnskij*

Figure 1. M.A. Iljnskij (1856–1941)

Iljnskij młodość spędził w Warszawie, gdzie jego ojciec był ordynatorem w wojskowym Szpitalu Ujazdowskim. W roku 1878 rozpoczął studia chemiczne na Politechnice Berlińskiej. Chemii nauczali tam wtedy wybitni chemicy: C. Rammeisberg, K. Liebermann, A. Vogel. Iljnskij ukończył studia w roku 1882, a w dwa lata później został prywatnym asystentem wsławionego chemiką syntezą alizaryny K. Liebermanna. Praca w tym laboratorium na całe życie określiła badawcze zainteresowania Iljnskiego. Został on wybitnym znawcą i badaczem w obrębie chemii barwników.

W roku 1884 w laboratorium Liebermanna pracowało, prócz Iljnskiego, czterech asystentów. Byli to: Kleemann, Stanisław Kostanecki, Adolf Bistrzycki i Tessmer. Jak wspominał Iljnskij, tamtejszy docent prywatny, Otto Witt, uważał Kostaneckiego za geniusza [2]. Tak więc, zrzędzeniem losu Iljnskij z bliska patrzył na pracę dwóch wybitnych polskich chemików, którym przyszło się zrealizować za granicą. W swoich wspomnieniach zawarł Iljnskij zwięzłe charakterystyki obydwu. „Powiedzieć cokolwiek o Bistrzyckim nie umiem: materialnie zabezpieczony, dobry i obowiązkowy pracownik, spokojnie przygotowywał się do kariery akademickiej. Chemiczną intuicją wyróżniał się spośród nas pięciu bezsprzecznie Kostanecki (Niemcy nazywali go Kostaneki). Odwiedzałem go często w Bernie. Był kawalerem, mieszkał w pokoju przy laboratorium, pracował dniem i nocą, odżywił lada jako, w ogóle nie szczędził sobie. Kochał muzykę – sam dobrze grał na fortepianie” [3].

Warto tu odnotować ten przejaw przyjaźni, łączącej Iljnskiego z naszym bardzo wybitnym chemikiem, którego udziałem stało się stworzenie całego nowego rozdziału chemii organicznej, w postaci chemii flawonoidów.

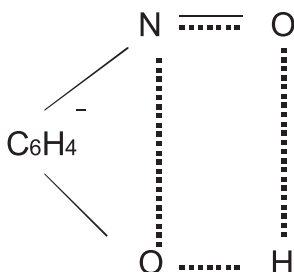
W pracowni Liebermanna mógł Iljnskij, w godzinach pozasłużbowych zajmować się własną tematyką. Poszukiwania te dotyczyły chemii nitrozonafoli. Iljnskij zauważył, że związki te cechują dwojakie możliwości reakcji, odpowiadające współistnieniu struktury fenolowej i chinoidowej, co wyrażał wzorami:

W pracowni Liebermanna mógł Iljnskij, w godzinach pozasłużbowych zajmować się własną tematyką. Poszukiwania te dotyczyły chemii nitrozonafoli. Iljnskij zauważył, że związki te cechują dwojakie możliwości reakcji, odpowiadające współistnieniu struktury fenolowej i chinoidowej, co wyrażał wzorami:



Stąd wynikało przypuszczenie Iljnskiego, że atom wodoru w takich związkach jest równocześnie związany z dwoma elektroujemnymi atomami.

„Jeszcze w 1885 roku – wspominał później Iljnski – w związku z pracami w dziedzinie nitrozonafoli, przyszedłem do przekonania, dotyczącego kwestii istoty powinowactwa chemicznego, że ortodoksyjne odrzucanie możliwości podzielności poszczególnych jednostek wartościowości, z absolutną czterowartościowością węgla i pojedynczą wartościowością wodoru, wymaga jakiegoś rozszerzenia” [4]. Tym rozszerzeniem stała się dla Iljnskiego teza o podzielności wartościowości chemicznej. Własności nitrozofenu wyrażać miał, według niego, następujący wzór:



Wykropkowane wartościowości miały mieć, według Iljnskiego, wartość połowkową, to znaczy odpowiadać  $\frac{1}{2}$  normalnego wiązania. Podzielność wartościowości wynikać miała, zdaniem Iljnskiego, ze złożonej budowy atomów pierwiastków chemicznych i proponował nawet pewne schematy wyjaśniające tę tezę. Swoje poglądy prezentował w wystąpieniach na zjazdach chemików w Niemczech i w Rosji. Nie udawało się mu jednak tekstów tych wystąpień przedstawić w druku. Redakcje odrzucały je. Jednak w roku 1897 udało mu się poglądy te przedstawić, w zwężonej formie, na łamach rosyjskiego czasopisma chemicznego [5].

Ten opór redakcji czasopism wydaje się w pełni zrozumiały. Dopiero niedawno ukuto teorię wartościowości chemicznej, a tu ktoś chce to podstawowe prawo stosunków chemicznych zakwestionować. W dodatku swoje propozycje podpira całkowicie spekulatywnymi pomysłami o złożonej budowie atomów, a nawet proponuje hipotezy, jak by to mogło wyglądać. Trudno przypuścić, by jakiś redaktor mógł przystać na druk tez Iljnskiego.

Sam Iljnski przez całe lata bronił swoich poglądów. Najlepiej zresztą opowiada o tym on sam, w referacie jaki wygłosił na Zjeździe Mendelejewowskim w 1925 roku [6]:

„Lata 1887/88. Na posiedzeniu Niemieckiego Towarzystwa Chemicznego w Berlinie, 12 grudnia 1887 roku, przedstawiłem mój pierwszy referat o rozszerzeniu pojęcia atomowości. Wywołał skrajnie gwałtowną opozycję ze strony większości

obecnych (w tej liczbie i ze strony mojego wysoce czcigodnego nauczyciela, K. Liebermanna). Wyjątek stanowił prof. A. Pinner, dość zgodny z moimi poglądami. Artykuł, posłany do redakcji *Berichte*, (noszący tytuł *Neue Auffassung der sogenannten Tautomerie auf Grund einer Erwartung der Valenzlehre*) został odesłany z powrotem 17 stycznia 1888 r. z wiadomością, że jego treści nie odpowiadają czasopismu. Przekład rosyjski, przesłałem do czasopisma Rosyjskiego Towarzystwa Fizyczno-Chemicznego, na ręce N. Mienszutkina. Też został odesłany z powrotem z zawiadomieniem, że dla zestawu moich nowych wzorów typografia czasopisma nie ma klisz. Poradziłem się profesorów, Otto Fischera i Witta, a oni obydwaj uważali, że aktualne dane nie są wystarczające dla pomyślnej krytyki mojej teorii wartościowości związków organicznych i lepiej takich zagadnień nie poruszać i zaniechałem jakichkolwiek dalszych prób publikacji moich poglądów, pogrążając się z głową w pracach technicznych.

W 1892 r., po pojawieniu się klasycznych prac Nefa o dwuatomowości węgla izonitrylowego, a także w następstwie gromadzenia nowych faktów, wskazujących na możliwość podzielności wartościowości, postanowiłem znów spróbować szczęścia i uzupełniwszy mój pierwszy artykuł o nowe dane, wysłałem go na początku 1895 roku do redakcji Rosyjskiego Fizyczno-Chemicznego Towarzystwa. Osobistym listem z 16 kwietnia 1896 r., N.A. Mienszutkin zawiadomił mnie, że przesłał mój artykuł prof. D.P. Konowałowowi, a ten przedstawił o nim krótkie sprawozdanie na posiedzeniu Biura 13 kwietnia (druku odmówiono).

5-go Lutego udało mi się zaprezentować odpowiedni referat na posiedzeniu oddziału Chemicznego Towarzystwa Przyjaciół Przyrodoznawstwa. Tym razem z powodzeniem, bo krótki autoreferat z mojego wystąpienia ukazał się w końcu w czasopiśmie Rosyjskiego Towarzystwa Fizyko-Chemicznego (1897, s. 356), jako uzupełnienie do protokołu posiedzenia z 5-go lutego. Z obecnych na posiedzeniu wymienię z pamięci zmarłego Wł. Was. Markownikowa (który, przekazawszy przewodnictwo, demonstracyjnie wyszedł, nie słuchając referatu do końca), Al. Al. Jakowkina, Abr. Mois. Berkenheima, N. N. Kiznera i zmarłego Mich. Iw. Konwałowa.

Przy końcu 1902 r., na hamburskim zjeździe niemieckich przyrodników i lekarzy, mówiłem, z powodu wystąpienia Thiego o parcjalnych wartościowościach; miało to pewien związek z jego poglądami. Cytowałem czasopismo z 1897 r., na co nastąpiła odpowiedź Thiego, że nie znając rosyjskiego języka nie mógł, niestety, znać moich prac i dlatego nie mógł ich zacytować. Mój hamburski głos w dyskusji wydrukowano w *Pracach Towarzystwa* za rok 1902.

1906–1914. Spośród niemieckich uczonych, dobrze znających moje poglądy na podstawie niemieckiego przekładu mojego artykułu z 1895 r., wymienię Houbena (Berlin) i von Brauna (Bresławł, a teraz Frankfurt nad Menem). Z Houbenem wymieniałem w tej sprawie korespondencję w latach 1906/07 (listy z 2/X; 12/XI z 1906 i 4/VII z 1907 r.). Prof. Brauna poznałem osobiście na zjeździe niemieckich przyrodników i lekarzy w Münster w 1912 r., na którym on w wystąpieniu o jednym

z jego związków pokazał wzór z rozdzieleniem wartościowości jednowartościowego atomu (Ber. 46.3952). List Brauna z krytyką mojej teorii wartościowości nosi datę 14/VI 1914 r.

Zachowały się też u mnie dwa listy N.A. Mienszutkina (z 16/IV i 21/IX 1895 r.) z ujemnym wprawdzie stosunkiem do moich poglądów, ale przecież potwierdzających datę (1895) mojego doniesienia, a także kopia mojej odpowiedzi. z 10/IX 1895 r. Żałuję, że kopia mojego doniesienia z 1887 r. nie przetrwała, ale mam oryginał listu z Redakcji Berichte z odmową druku z 17 stycznia 1888 r., podpisany przez Tiemanną (patrz również protokół posiedzenia z 12/XII 1887 r.). Podczas wojny zagubiłem moją korespondencję z Otto Fischerem (Erlangen) dotyczącą zagadnienia budowy nitronaftoli i mojej teorii wartościowości. Stosunek profesora Fischera do moich poglądów wynika z tego, co o nim powiedziałem we wstępie do niniejszego artykułu”.



*J. J. Braun*

Figure 2. J.J. Braun (1875–1939)

Drobiazgowa relacja Iljńskiego wprowadziła do naszej notatki drugiego jej bohatera, Juliusza Jakuba Brauna (który zresztą swoje polskojęzyczne publikacje sygnował imieniem Julian). Braun (1875–1939), z urodzenia Warszawiak, potomek inflanckiej rodziny uszlachconej w Polsce w XVII wieku, był przez około 10 lat profesorem Uniwersytetu Wrocławskiego. W czasie wojny światowej, kiedy okupanci niemieccy przystali na otwarcie w Warszawie polskich uczelni wyższych, Uniwersytetu i Politechniki, został czasowo urlopowany i był prorektorem Politechniki w Warszawie i dyrektorem wspólnego dla obydwu uczelni Instytutu Chemii. Mogłem go traktować jako swego, w pewnym sensie, wrocławskiego poprzednika. Jego życiu i twórczości naukowej poświęciłem w swoim czasie oddzielną książkę. [7]

Braun był uważany w Warszawie za profesora niemieckiego. W dodatku był skonfliktowany z niepodległościową młodzieżą studencką. Protesty młodzieży zmusiły go do opuszczenia rodzinnego miasta. W Niemczech żyją liczni przedstawiciele jego niemieckiej rodziny, wywodzący się od czterech córek uczonego. W Warszawie – polskie potomstwo jego siostry-bliźniaczki. Braun przez szereg lat był dyrektorem uniwersyteckiego Instytutu Chemii we Frankfurcie nad Menem. Hitlerowski minister zwolnił go z pracy w wieku 64 lat. Wykorzystując liczne materiały, uzyskane od rodziny uczonego, napisałem rozszerzoną wersję jego, tragicznego przecież, życia [8].

Podczas mojego stażu badawczego w RFN odnalazłem w miasteczku pod Tybingą wnuczkę Brauna. Odwiedziłem tam ją w towarzystwie profesora W. Voeltera.

Przy herbacie opowiadałem gospodyni, a sporo już wiedziałem, o dziadku. W pewnym momencie zawołała na dorastającą córkę: chodź tutaj, chodź zaraz! Posłuchaj co tu pan mówi. Okazuje się, że nasz dziadek był wielkim uczonym! W bolesny wtedy sposób odczułem, jak szybko przemija sława uczonego, nawet w najbliższej mu rodzinie”.

Ale wróćmy przecież do korespondencji Iljnskiej – Braun. List Brauna został opublikowany w tomie materiałów wydanych w związku z 55-leciem działalności naukowej Iljnskiego. Opublikowany został w języku rosyjskim, i jest to chyba język oryginału. Braun, jako absolwent III Humanistycznego Gimnazjum w Warszawie, znał dobrze rosyjski. Wprawdzie na świadectwie dojrzałości, którego kopię posiadam, zresztą świadectwie doskonałym, ma on z języka rosyjskiego stopień „dobry”, ale z pewnością oznaczał on dobre opanowanie tego języka. A oto i tekst wspomnianego listu w tłumaczeniu na język polski:

„Bresławł VIII, 14/VI 1914

Wielce Szanowny Panie Doktorze,

Bardzo proszę o wybaczenie, że dopiero dziś odpowiadam na Pański miły list z 8 tego miesiąca, za który jestem Panu wielce zobowiązany. Pańskiego manuskryptu już dawno nie miałem w rękach. Chciałem użyć dzisiejszej niedzieli, aby wpracować się w bieg Pańskich myśli. Jestem mocno przekonany, że Pańskie poglądy są w zasadzie całkowicie słuszne i idę nawet tak daleko, że każdy z cokolwiek głębiej myślących chemików przyszedłby nieświadomie do analogicznych przekonań. W takim poglądzie umocniłem się dzięki przypadkowym rozmowom z przyjaciółmi i innymi kolegami ze specjalności, a także dzięki publikacjom, jakie ukazały się w druku (por. np. Anschütz, Zeitschrift für Electrochemie, t. 10, str. 580). Ale z drugiej strony jestem takiego przekonania, że hipotezy o podzielności wartościowości rozwijane do tej pory, są zbyt mało wyraziste i zbyt mgliste, by mogły posłużyć do zbudowania systematyki, która pozwalałaby w taki sam naoczny sposób rozważać przekształcenia i klasy substancji, a także na prostszy wykład nauki o niepodzielnej wartościowości. Oczywiście, w tym momencie nie można twierdzić, że nie byłoby możliwym, by mógł pojawić się genialny systematyzator, który by potrafił rozwiązać to zadanie. Ale dopóki się to nie stało, sędzę, że można się posługiwać rozszerzonymi pojęciami tylko tam, gdzie prostsze pojęcia w żaden sposób nie pozwalają wnikać głębiej. Ja tak postąpiłem w swojej niedawno opublikowanej pracy (Ber., 46, 3952), która, co sprawiło mi dużą przyjemność, zwróciła na siebie Pańską uwagę. Istotnie nie miałem innego wyjścia, jak przyjąć istnienie równoczesnego łączenia jednowartościowego pierwiastka w dwóch miejscach cząsteczki.

A przecież znaczenie każdej teorii polega nie tylko na jej zastosowaniu do systematyki, ale i na możliwości przewidywania nowych faktów. Możemy zatem nadal dyskutować, czy hipoteza podzielności wartościowości daje szanse oczekiwania przekształceń podobnego rodzaju, jakie bez takiego założenia niekoniecznie by wystąpiły. Nie raz myślałem o tej sprawie. Wiele razy brałem do ręki Pański manuskrypt, aby

tu czy tam sprawdzić jakiś szczegół Pańskich koncepcji w sensie jego następstw i byłbym wielce zadowolony, gdybym mógł Panu donieść, że takie czy inne nieoczekiwane przekształcenie powinno mieć miejsce jako konsekwencja Pańskich założeń. Muszę jednak przyznać, że to poszukiwanie było dotychczas daremne i myślę, że przyczyny tego leżą w niedookreślonych i nie dość wyraziście zarysowanych, a istotnych podstawach.

Kauffmann [9], który w swojej książce znacznie szerzej rozwinął analogiczne poglądy, także nie zaszedł w tym względzie dalej. To sprowadza mnie z powrotem do głównego punktu całego pytania: czy Pańskie poglądy, rozwinięte jeszcze 19 lat temu, mogą jeszcze dziś mieć znaczenie, czy też je utraciły. Myślę, że jeśli chodzi o główne, podstawowe założenia to żaden z badaczy, zajmujących się w obecnym czasie tymi kwestiami, nie zaszedł wyraźnie dalej, niż Pan, i dlatego Pański artykuł ma znaczenie nie tylko historyczne, ale ciągle przedstawia sobą taki poziom, na jaki ciągle jeszcze nie wzniesli się oni i na którym należałoby budować dalej. Jestem przekonany, że taka budowa jest możliwa i prędzej czy później nastąpi, ale też myślę, że to sprawi niezwykle trudności. Myśl, żeby Pańskie podstawowe założenie, które uważam za bardzo udane, zaprezentować w Düsseldorfie, gdyż właśnie w tym roku zapowiada się duża frekwencja na zjeździe. W przypadku, jeśli by Pan oddał artykuł do druku, nie zmieniałbym w nim niczego, gdyż dzięki temu byłby klarowniejszy. Wniósłbym jednak w przypisach pewne poprawki odnośnie danych, nie nazbyt już prawidłowych w świetle najnowszych badań. Do takich zaliczam przede wszystkim:

- 1) Do paragrafu 5. Twierdzenie o drganiach atomu wodoru w tautomerycznych związkach według badań Dimrotha jest całkowicie błędne.
- 2) Do paragrafu 6. Twierdzenie o nieistnieniu izomerycznych postaci chinoidowych, po tem, kiedy Willstätterowi udało się je właśnie wyizolować.
- 3) Do paragrafu 7 i nstp. Nierozkładalność pierwiastków w nasze czasy nie stanowi principium, od którego nie byłoby znanych wyjątków.

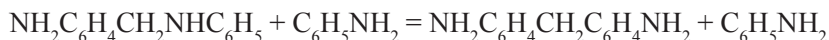
Kończąc, sam nie wiem jak Pana prosić o wybaczenie tej wielkiej gadatliwości. Spróbuję to zrobić, kiedy podczas Pańskiego wystąpienia w Düsseldorfie wyrażę Panu specjalnie głośno swoją aprobatę.

Z najgłębszym szacunkiem i najlepszymi życzeniami  
Braun”

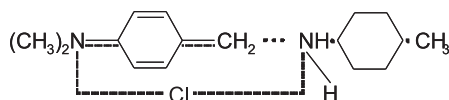
Wybuch Pierwszej Wojny Światowej uniemożliwił jednak Iljnskiemu prezentację w Düsseldorfie myśli o podzielności wartościowości. Jeśli zaś chodzi o list Brauna, to zwraca uwagę nie tylko jego szeroka orientacja w piśmiennictwie chemicznym jego czasów, a także głębokie rozumienie procesu poznania naukowego. A był to przecież w tym czasie badacz jeszcze młody.

Pozostaje nam jeszcze zajrzeć do publikacji Brauna, która była początkiem korespondencji Iljnskiej – Braun [10]. Jest ona poświęcona przekształceniom aminobenzyloanilin pod wpływem amin aromatycznych. Przekształcenie to biegnie zgodnie z równaniem:





Reakcja biegnie przy ogrzewaniu i w obecności kwasu solnego. Przedsięwzięte badania doprowadziły Brauna do wniosku, że pośrednim produktem reakcji jest połączenie, w którym atom jednowartościowego chloru jest wiązany do dwóch atomów azotu, zgodnie z wzorem:



„Wierzimy – konkludował Braun – że takie sformułowanie opiera się na prawidłowej idei i że studiowane przez nas zjawiska nadają się do tego, by mogły posłużyć jako silne poparcie rozwijanej od dawna teorii rozszczepienia wartościowości.”

Było to zdanie, które istotnie musiało Iljnskiego posadzić na ręczego rumaka.

Panu prof. K.G. Tokhadze z Uniwersytetu w St. Petersburgu i pani K. Lukjan z Biblioteki Wydziału Chemii UW r dziękuję za pomoc w uzyskaniu materiałów, niezbędnych do napisania tej notatki.

#### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M.I. Batujew, *Prioritet ruskich chimikow w otkrytii wodorodnoj swjazi*, [w:] *Materiały po istorii otieczestwiennoj chemii*, Moskwa 1953, s. 51–69.
- [2] M.A. Iljnskij, *Na porogie diewjatogo diesijatiletja*, [w:] *Žizń, Trudy i Izobrietienija. K 55-letiju naucznoj raboty poczotnogo akademika M.A. Iljnskogo*, Moskwa – Leningrad 1938, s. 32.
- [3] Jak wyżej, s. 32.
- [4] Jak wyżej, s. 85.
- [5] M.A. Iljnskij, *Nieotoryje obobszczenija teorii atomnosti*, *Žurn. Russ. Fiz.Chim. Obszcz.*, 1897, **39**, 346.
- [6] M. A. Iljnskij, *K woprosu o drobných walentnostjach i swobodnych radikalach*, [w:] *Žizń, Trudy...*, s. 85–92.
- [7] I.Z. Siemion, *Juliusz Jakub Braun (1875–1930) i jego wkład do chemii organicznej*, Wrocław 1987.
- [8] I.Z. Siemion, *Gorycze uczonego w świecie konfliktów politycznych, Rzecz o Juliuszu Jakubie Braunie*, [w:] *Śląska Republika Uczonych*, vol. 2, Wrocław 2006, s. 312–328.
- [9] Patrz: H. Kauffmann, *Die Valenzlehre*, Stuttgart 1911.
- [10] J. Braun, O. Kruber, *Umwandlungsprozess von Amino-benzyl-anilinen in Diphenylmethan-Basen – ein Beitrag zur Zesplitterung der chemischen Valenz*, *Ber.*, 1913, **46**, 3952–3965.

