

**W 150-LECIE ZJAZDU NIEMIECKICH
PRZYRODNIKÓW I LEKARZY W SPEYER**

ON THE 150TH ANNIVERSARY OF THE CONGRESS
OF GERMAN SCIENTISTS AND PHYSICIANS
IN SPEYER

Ignacy Z. Siemion

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

Abstract

Wprowadzenie

Piśmiennictwo cytowane

Aneks:

Tekst referatu A.M. Butlerowa – „Kilka słów o chemicznej strukturze
ciał”

Tekst referatu W. Olewińskiego – „O atomowości pierwiastków
oraz o granicach połączeń chemicznych”



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 czworo się habilitowało. Autor 9 książek, 275 prac oryginalnych i ponad 140 artykułów przeglądowych oraz dotyczących historii nauki. W latach 1983–1994 Redaktor Naczelny „Wiadomości Chemicznych”. Obecnie opiekun Gabinetu Historii Chemii Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego.

ABSTRACT

In September 1861, the German town of Speyer hosted the 36th Congress of German Scientists and Physicians. During the event, a Russian chemist A.M. Butlerow gave a lecture entitled: “*Einiges ueber chemische Struktur der Körper*”. At the same time, a Polish participant, W. Olewiński, presented his paper “*Sur l’atomicité des Éléments et sur les Limites des Combinaisons chimiques*”, discussing similar problems, as Butlerow. This article compares the two lectures and discusses their respective roles in the development of organic chemistry.

Keywords: A.M. Butlerow, W. Olewiński, Speyer, Congress

Słowa kluczowe: A.M. Butlerow, W. Olewiński, Speyer, Kongres

WPROWADZENIE

We wrześniu 2011 roku minęło 150 lat od czasu, kiedy w Speyer odbył się 36 Zjazd Niemieckich Przyrodników i Lekarzy. Obrady sekcji chemicznej tego zjazdu były dosyć ważne naukowo. W obradach nie brali udziału chemicy francuscy. Zgromadziły one jednak czołówkę chemików niemieckich, a wśród nich znajdowali się Bunsen, Liebig i Kekule'. W programie, rzeklibyśmy, artystycznym, starszego pokolenia chemik, Schönbein, do łez zabawił publiczność eksperymentami z azotem. Zjazd odbywał się w przełomowej dla chemii organicznej chwili. Właśnie wystartowała nowa teoria, objaśniająca budowę związków organicznych, dzisiaj łączona z nazwiskami Kekulego i Butlerowa. Butlerow przedstawił na zjeździe programowy referat. Nosił on tytuł: *Einiges ueber die chemische Struktur der Körper* [1]. Niezależny, związany z tą tematyką, referat zaprezentował Polak, Władysław Olewiński. Jadąc do Speyer, przygotował on w języku francuskim tekst, zatytułowany: *Sur l'atomicité des éléments et sur les limites des combinaisons chimiques* [2]. Tekst ten zachował się szczęśliwie w Archiwum Mendelejewa w Petersburgu. Uzyskałem go stamtąd dzięki pomocy profesora Konstantego Tokhadze. Fakt, że Butlerow i Olewiński wystąpili obok siebie w tej samej tematyce, poróżnił obydwu chemików. Dlatego wydało się mi stosownym porównać obydwie te teksty, tym bardziej, że jest przecież sprawą istotną wydobyć na światło polskiego udziału w tej tak ważnej dla nauki dyskusji. Obydwie wymienione tu teksty zamieszczamy w tłumaczeniu polskim w aneksie do niniejszego opracowania.

Władysław Olewiński był dla polskich historyków chemii postacią zupełnie nieznaną. Dopiero niedawno wydobyli tę postać na światło dzienne Róziewicz i Karpio [3]. Olewiński był bliskim przyjacielem Dymitra Mendelejewa, którego poznał podczas swego stażu naukowego w Heidelbergu. Urodzony w 1832 roku w Żytomierzu, w rodzinie tamtejszego lekarza, po ukończeniu studiów medycznych w Kijowie pracował jako lekarz wojskowy we flocie czarnomorskiej. Był wyznania rzymsko-katolickiego, co wówczas jednoznacznie oznaczało na tych ziemiach narodową przynależność polską. Studia wyższe ukończył w roku 1854. W kwietniu 1859 roku został delegowany na dwa lata za granicę, w celu kształcenia się w naukach przyrodniczych. Specjalizował się w chemii, przebywając w laboratoriach Bunsena w Heidelbergu i Wurtza w Paryżu. W Heidelbergu studiowało wówczas sporo studentów z Polski. Olewiński trzymał się od nich raczej z dala, bardziej zbliżył się z przebywającymi tam Rosjanami. W Heidelbergu też spotkał, latem 1861 roku, Butlerowa. Butlerow przebywał wtedy za granicą wraz z rodziną. Był już osobą bardzo poważaną, rektorem uniwersytetu w Kazaniu. Okoliczności ich spotkania, a następnie poróżnienia obydwu, przedstawił Olewiński w liście do Mendelejewa, pisanym 28 września 1861 roku. Przytoczmy więc kilka wyimków z tego listu, obrazujących te wydarzenia:

„Latem w Heidelbergu często zachodził do mnie, czasem wieczorem dla żartu podkradał się do okna, by patrzeć co robię w pokoju, w którym i Pan pracował. Zapropnował mi kiedyś katedrę chemii na wydziale medycznym w Kazaniu.

Borodin i Erlenmeyer byli przy tym obecni. Do Paryża pojechaliśmy razem i sam powtórnie zaproponował mi katedrę. (...) Wyjechał Butlerow z rodziną do Fecamp, a ja wciąż męczyłem się nad benzoilem u Wurtza. Planowaliśmy, że po zamknięciu laboratorium przyjadę do niego do Feamp z wizytą. Tymczasem zaczęliśmy korespondować. (...) Podobnie jak zazwyczaj czynię, pisząc do Pana, drogi Przyjacielu, lub Zinina – wdałem się w rozważania chemiczne (...) napisałem do Butlerowa dwa obszerne listy o **wartościowości i granicach powstawania związków**, jako skutku wartościowości. (...) Po tym liście dostałem jeden list, w którym nie było już szczegółowej odpowiedzi na wszystkie argumenty, co on zazwyczaj czynił, lecz było napisane jedynie: o sprawach chemii natomiast porozmawiamy swobodnie przy spotkaniu”.

Do spotkania obydwu w Fecamp jednak nie doszło. 7 września Butlerowowie zjawili się w Paryżu. Tutaj Olewiński usłyszał od Butletrowa, że on zgadza się z jego argumentacją i że na zjazd w Speyer przygotował na ten temat referat. „Był na tyle bezczelny – pisał dalej Olewiński – że nawet przeczytał mi artykuł, w którym wręcz moje przykłady wykorzystał. Wściekłem się strasznie, ale się powstrzymałem, jedynie stosunki między nami stały się jakieś obrzydliwe, zrobiły się bardziej uprzejme niż zazwyczaj, Powiedziałem Butlerowowi, że to o czym pisałem do niego do Fecamp, przygotowałem już do druku i niezależnie od wszystkiego odczytam w Speyer. Kiedyś poprosił mnie, bym przeczytał mu swój artykuł, ale powiedziałem, że jest w korekcie”. Obydwaj zainteresowani przywieźli więc do Speyer swoje teksty. „Na drugi dzień obrad Butlerow od razu powiedział Erlenmeyerowi: „On także będzie występować w tym samym (prawie) czasie co ja”. Prawie cały dzień był zmieniony na twarzy, nie przypuszczał że będę miał tyle siły woli i umiejętności, żeby wydrukować tak szybko. Na posiedzeniu on czytał artykuł, ja słuchałem. Skończył przy pełnym milczeniu. Następnego dnia występowałem ja. (...) Gdy odchodziłem, wielu zaczęło klaskać, ale nie Rosjanie i nie Butlerow. On był już **przeciw** moim poglądom, chociaż w Fecamp był **za** tymi poglądami. Bunsen, Liebig, Kekule’ i in. byli obecni na posiedzeniu. Kekule’ sam poprosił o mój artykuł, choć w wielu sprawach nie zgadzał się ze mną. Od tego czasu Butlerow ochłódł w stosunku do mnie i wczoraj, wyjeżdżając do Szwajcarii, ani słowem nie wspomniał o Kazaniu” [4].

Olewiński, w korespondencji z Mendelejewem, rysuje się nam jako człowiek bardzo wrażliwy i urażliwy. Jego relacja o wydarzeniach jest w sposób oczywisty jednostronna i zapewne zawiera tylko część prawdy. Tym niemniej ton listu do Mendelejewa sugeruje, że Olewiński poczytywał wystąpienie Butlerowa na zjeździe za nieomal plagiat ze swoich pomysłów. Dlatego niezbędne wydaje się porównanie obydwu wystąpień.

Na wstępie przedstawmy krótko tło tych wydarzeń. Pierwsze zarysy nowej teorii strukturalnej w chemii organicznej pojawiły się w 1858 roku. Były to publikacje Kekulego i Coopera. Archibald Scott Cooper sformułował podstawy nowej teorii przebywając, w roku 1857, w Paryżu, w laboratorium Wurtza. Dwie podstawowe jej idee głosiły, że atom węgla jest w związkach organicznych czterowartościowy, oraz że może się łączyć wiązaniami chemicznymi z innymi atomami węgla. Zapropono-

wał też wzory strukturalne, bardzo przypominające dzisiaj używane. Na początku 1868 roku poprosił Wurtza, by ten przedstawił jego krótką publikację na ten temat do „Comptes rendues”. Wurtz nie był jednak członkiem Akademii Nauk i musiał o tę przysługę poprosić J.B.A. Dumasa. Nastąpiła więc pewna zwłoka i Dumas przedstawił doniesienie Coopera dopiero 14 czerwca 1858 roku. Tymczasem już 19 maja Kekule’ ogłosił własny artykuł, gdzie zostały zaprezentowane identyczne idee [5].

„Nowa teoria” Coopera straciła więc przez nieszczęśliwy zbieg okoliczności priorytet. Ogłoszona pierwszy raz po francusku, szybko miała rozszerzoną wersję angielską [6] i tłumaczenie niemieckie. Dodajmy, że Butlerow przebywał w 1858 roku przez dwa miesiące w laboratorium Wurtza i miał się tam nawet zaprzyjaźnić z Cooperem. Był jednak, jeśli chodzi o pełną akceptację jego idei, ostrożny, czego dowodzi już w 1859 roku ogłoszony artykuł, zawierający uwagi Butlerowa do tej teorii [7]. Butlerow akceptował wprawdzie w pełni dwie podstawowe, a wyżej przedstawione, tezy Coopera, był jednak krytyczny wobec jego stosunku do upadającej teorii typów. Krytykował też, zresztą zasadnie, niektóre z wzorów strukturalnych Coopera.

Wystąpienie Butlerowa w Speyer miało, jak już zaznaczyłem, charakter programowy. Wprowadzał on tam nowe pojęcie **struktury chemicznej**, przez co rozumiał kolejność wiązań łączących atomy w cząsteczce. Powodem wprowadzenia tego pojęcia była, moim zdaniem, chęć uchylenia się od krytyki fizyków. Fizycy, współcześni Butlerowowi, sprzeciwiali się w większości teorii atomistycznej, jako pozbawionej poparcia jakąkolwiek bezpośrednią obserwacją. Uważali ją za czystą hipotezę. Ustalenie kolejności wiązań pomiędzy hipotetycznymi atomami musiało się więc im wydawać czystym dziwactwem. Przez wprowadzenie terminu struktury chemicznej Butlerow chronił więc badania struktury od krytyki fizyków. Nie wiemy – mówił – czy atomy stanowią fizyczną realność i nie wypowiadamy się na ten temat. Rozważamy tę rzecz na czysto chemicznym gruncie. W swoim referacie formułował Butlerow program badania struktury chemicznej. Podstawą była tu dla niego akceptacja tezy o wartościowości pierwiastków chemicznych, którą wtedy nazywano ich atomowością. Dla wyrażenia tej cechy pierwiastków w formie przymiotnikowej proponujemy tutaj formę **atomowościowy**, i w odniesieniu do konkretnych pierwiastków jednoatomowościowy, dwuatomowościowy, czteroatomowościowy, itd., by w ten sposób odróżnić je od utartych pojęć jednoatomowy, dwuatomowy, itd. Butlerow proponuje też spokojne odejście od teorii typów Gerhardta. Postuluje, by w tym przejściowym okresie wychodzić raczej z typów mechanicznych, wprowadzonych niegdyś przez Dumasa. To mało znane pojęcie wymaga objaśnienia. Najlepiej pójść w tym celu tropem wyznaczonym przez samego Butlerowa w jego wykładach z chemii organicznej, wygłoszonych w 1862 roku [8].

„Dla związków organicznych, w których węgiel – mówił Butlerow – stanowi najistotniejszą część składową, jako typy posłużyły węglowodory, jako najprostsze związki organiczne. Dlatego typy mechaniczne nazywali niekiedy *typami węglowodorowymi*” [9]. Idąc tą drogą, takie związki jak alkohol etylowy, chlorek etylu

i dichloroetylen można było zaliczyć do tego samego typu mechanicznego, do typu etanu. Tak więc, związki określonego typu mechanicznego miały zawierać tę samą ilość węgla. Jak widzimy, typy mechaniczne były prostą drogą do badań struktury chemicznej jako cechy cząsteczek wynikającej z podstawienia atomów wodoru w cząsteczce węglowodoru. Rzecz jasna, najistotniejsza tutaj była akceptacja tezy o wartościowości pierwiastków chemicznych i określenie wartościowości dla poszczególnych pierwiastków. W swoim referacie omówił Butlerow zasady tworzenia się połączeń organicznych z uwzględnieniem zachowania wartościowości wchodzących w połączenia atomów. Ubocznie tylko pojawia się w jego rozważaniach sprawa **granicy** połączeń chemicznych. Pod tym pojęciem kryło się określenie maksymalnej liczby podstawników, jaką mógł jeszcze potencjalnie przyłączyć dany związek chemiczny. Było to, zdaniem Butlerowa i jego współczesnych, związane z obecnością w połączeniu niewyasyconych wartościowości. W gruncie rzeczy w tych rozważaniach kryła się teza o istnieniu wiązań wielokrotnych, których obecności jeszcze nie podejrzewano. Ślad tych dyskusji zachował się w rosyjskiej terminologii chemicznej, gdzie obok terminów: węglowodory nasycone i nienasycone, używa się jako równoznacznych, terminów węglowodory graniczne (*priedielnyje*) i *niepriedielnyje*. (Od *priediel* – granica, łac. *limes*).

Butlerow śmiało wyraża w swoim referacie myśl, że określenie struktury chemicznej związku, jako sposobu połączenia ze sobą poszczególnych atomów, jest w pełni możliwe. W szczególności mogą, jego zdaniem, posłużyć w tym celu studia nad przemianami przebiegającymi w łagodnych warunkach, gdyż można zakładać, że sposób połączenia ze sobą atomów w odszczepianych podczas przemiany rodniakach nie zmienia się, w porównaniu z wyjściową cząsteczką. Tych, głoszonych przez Butlerowa, haseł, trudno nie nazwać programowymi.

Zupełnie inny charakter miało wystąpienie Olewińskiego. Zgodnie ze swym tytułem było ono poświęcone sprawie granicy związków chemicznych. Na wstępie Olewiński bardzo wyraziście podkreślał, że owa granica jest pochodną i konsekwencją wartościowości, przejawianej przez pierwiastki chemiczne i miał tutaj oczywistą rację. Następnie, analizując skład znacznej liczby znanych podówczas połączeń organicznych doszedł do wniosku, że atomowość rzeczywistą węgla wyraża wzór $C_n R'_{4n+4}$, co dla C_1 daje 8, dla C_2 12, a dla C_3 16. Zwróćmy uwagę na istotne rozszerzenie przez Olewińskiego samego pojęcia atomowości.

Jest ono u niego przyporządkowane nie jednemu określönemu atomowi, lecz grupie atomów i zmienia się od C_1 do C_3 . Oznacza ono u niego liczbę jednostek wartościowości (atomowości), jaka pozostaje w polu oddziaływania tego ugrupowania. I tak np. kwas węglowy rozpatruje Olewiński jako związek całkowicie nasycony, a więc mający atomowość osiem. Istotnie, z atomem węgla oddziaływają tu dwa podstawniki wodorowe (2 jednostki powinowactwa) i trzy atomy tlenu (w sumie 6 jednostek). Sumaryczna atomowość węgla wynosi więc osiem. Łatwo się można, rozpatrując dane Olewińskiego, przekonać, że tak samo postępuje on we wszystkich innych przypadkach. W załączonej tabeli (Tab. 1) zebrał Olewiński sporą liczbę znanych wówczas związków organicznych. Zestawił je ze sobą biorąc pod uwagę ilość

atomów w węglowych jądrach cząsteczek, a więc kolejno – jednowęglowe, dwuwęglowe i trójwęglowe. W gruncie więc rzeczy podzielił on je na trzy typy mechaniczne. W tym miejscu zbliżył się do Butlerowa, który też uważał, że przyjęcie typów mechanicznych pozwala łatwo przejść do sprawy wartościowości pierwiastków chemicznych.

Takie postępowanie całkowicie neglizuje sprawę kolejności połączenia ze sobą atomów w cząsteczce. Olewiński w ogóle nie rozważa tej kwestii. Przeciwnie, w referacie Butlerowa była ona najważniejsza, choć schowana pod terminem struktury chemicznej. Referat Butlerowa orientował słuchaczy na naczelną podówczas dla chemii organicznej kwestię. Referat Olewińskiego, którego głównym przedmiotem było określenie granicy możliwości łączenia się ze sobą atomów, orientowało słuchaczy na sprawą drugorzędną i dla rozwoju chemii organicznej uboczną. Podejście Butlerowa było też dobrym punktem wyjścia do badań nad izomerią w chemii organicznej. Podejście Olewińskiego nie dawało takiej szansy.

Wśród zestawionych przez Olewińskiego w tabelach związków organicznych jest też jeden pochodzący bezpośrednio od niego. Związek ten nazywa on „acetylem walerylu”. Otrzymał ten związek [10] działając chlorkiem acetylu na „amyloaldehydat sodu”. Takie połączenia sodowe otrzymywano działając sodem na aldehydy. Tej reakcji musiała towarzyszyć redukcja grupy aldehydowej. Przecież właśnie wtedy Wurtz odkrył ogólną reakcję redukcji aldehydów do alkoholi, pod działaniem amalgamatu sodu w kwaśnym środowisku wodnym. „Aldehydat” był więc zapewne alkoholem odpowiedniego alkoholu, a w reakcji z chlorkiem acetylu musiał dawać ester. Olewiński przypisywał swojemu połączeniu budowę diketonową. Powoływał się tu zresztą na publikację lwowskiego chemika, profesora Freunda, który także chciał uzyskać diketon, działając sodem metalicznym na chlorek kwasu masłowego.

Użycie przez Olewińskiego pojęcia granicy wywołało oburzenie Mendelejewa. Był zdania, że Olewiński zaczerpnął to pojęcie od niego, nie podając źródła. Olewiński bronił się, twierdząc, że już wcześniej używali go inni uczeni. Istotnie, używał go wcześniej choćby Cooper.

Porównanie tekstów obydwu, wygłoszonych w Speyer referatów jednoznacznie dowodzi, że o jakimkolwiek plagiacie nie może tu być mowy. Co więcej, o ile referat Butlerowa odegrał istotną rolę w ówczesnej chemii, wystąpienie Olewińskiego dotyczyło kwestii dla niej wtedy drugorzędnej. Tymczasem, jak twierdził Olewiński w liście do Mendelejewa, o ile jego referat przyjęto oklaskami, Butlerowa spotkało milczenie słuchaczy. Można to zrozumieć. Referat Butlerowa zawierał pojęcie nowe – struktury chemicznej – i sugerował jak ją próbować wyznaczać. Nowości wymagają zastanowienia, trudno je bez namysłu akceptować. Olewiński obracał się w kręgu spraw już jako tako znanych, akceptacja pojęcia wartościowości była już, jak się wydaje, dość powszechna. Jego wystąpienie służyło umocnieniu znajomości i głębszej akceptacji tego pojęcia i w tym względzie mogło odegrać pewną rolę. Skąd się więc wziął konflikt między obydwojema chemikami? Na pewno istotną rolę odegrała tu nadmierna urażliwość Olewińskiego. No i ambicje osobiste, że oto ktoś jeszcze zabiera, obok mnie, głos w tym samym temacie.

Trzeba jeszcze krótko opowiedzieć o dalszych losach Olewińskiego. Delegację zagraniczną przedłużono mu o dalszy rok, ale nie dane mu było jej w pełni wykorzystać. Pod koniec 1861 roku znalazł się w ciężkim stanie psychicznym. Od kilku lat przeżywał ciężkie perypetie miłosne. Jego wybranka, młoda arystokratka rosyjska, zwodziła go, trzymając wyraźnie w rezerwie. Z kolonią studentów polskich w Heidelbergu był poróżniony. W grudniu przyjechał do Heidelbergu syn Hercena, emigracyjnego działacza politycznego. Studenci rosyjscy urządzili na jego cześć bankiet. Olewiński miał w nim wziąć udział, ale delegacja polska zapowiedziała, że nie siądzie z nim przy jednym stole. Nie poszedł więc na bankiet, zachowując urazę. Był też przerażony, że mogą go spotkać represje polityczne za sam zamiar udziału w tym bankiecie. Wszystko to razem skłoniło go do samobójstwa, które popełnił 9 stycznia 1862 roku.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A. Butlerow, *Einiges ueber die chemische Struktur der Körper*, Zeitschrift fuer Chemie u. Pharmacie, **1861**, 549–560; korzystam z przedruku [w:] *Century of the Theory of Chemical Structure*, Moskwa 1961, s. 43–53.
- [2] W. Olewiński, *Sur l'atomicite' des elements et sur les limits des combinaisons chimiques*, Paryż 1861.
- [3] J. Róziewicz, N.G. Karpilo, *Władysław Olewiński (1832–1862). Sylwetka człowieka i uczonego, przyjaciela Dmitrija Mendelejewa*. Kwart. Historii Nauki i Techniki, 1989, **29**, 549–581.
- [4] Jak wyżej. s. 571–573.
- [5] A. Kekule', *Ueber die Konstitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und ueber die chemische Natur des Kohlenstoffes*, Annalen d. Chemie u. Pharmacie, 1858, **106**, 129–156. Korzystałem z przedruku zamieszczonego w cyt. wyżej zbiorze, s. 7–29.
- [6] A.S. Cooper, *On a new chemical theory*, Philosophical Magazine, 1858, **16**, 104–116; korzystałem z przedruku zamieszczonego w cyt. zbiorze, s. 30–43.
- [7] A. Butlerow, *Bemerkungen ueber A.S. Cooper's neue chemische Theorie*, Ann. Chem. Pharm., 1859, **110**, 51–66.
- [8] A.M. Butlerow, *Wstupitielnyje lekcji iz kursa organiczeskoj chimii, proczitannogo studentam kazanskogo uniwersiteta w 1862 uczebnom godu*, [w:] *Trudy Instituta Istории Jestiestwoznaniija i Techniki*, t. 2, Moskwa 1954, s. 91–144.
- [9] Jak wyżej, s. 130.
- [10] W. Olewiński, *Ueber das chemische Verhalten der Metall-Aldehydate*, Zeitschr., f. Cem. Pharm., 1861, **21**, 1–2.