

Fotochemia w pracach dawnych badaczy polskich.

Część I. Wiek dziewiętnasty

Pierwsza w Polsce obszerna rozprawa, dotycząca w znacznej części problematyki fotochemicznej, wyszła na początku XIX stulecia spod pióra Karola Kortuma (1749–1808) [1]. O życiu i pracach tego utalentowanego badacza, od 1800 r. członka Towarzystwa Warszawskiego Przyjaciół Nauk, pisaliśmy już na łamach „Wiadomości Chemicznych” [2] (tu rozdział II).

Na wstępie rozprawy [1] przytaczał Kortum najważniejsze przykłady znanych podówczas reakcji zachodzących pod wpływem światła. Cytując pochodzące z lat 1781–1785 dzieła de Saussure'a⁵⁹ i Ingenhousza⁶⁰ przypominał przede wszystkim, że światło słoneczne powoduje wydzielanie się tlenu, gdy pada na zielone liście zanurzone w wodzie.

Wspominał dalej Kortum o wywiązywaniu się tlenu z naświetlanego roztworu wodnego chloru (wody chlorowej), co odkrył był wielki chemik francuski Claude Louis Berthollet (1748–1822) w roku 1785. Zauważmy nawiasem, że Kortum sądził, podobnie jak Berthollet i jak twórca nowoczesnej che-

⁵⁹ Nicolas Théodore de Saussure (1767–1845), chemik i przyrodnik, profesor uniwersytetu w Genewie, autor fundamentalnych prac z fizjologii roślin.

⁶⁰ Jan Ingenhousz (albo Ingen-Housz, 1730–1799), holenderski lekarz i przyrodnik działający w Bredzie, następnie w Wiedniu i Londynie. Uważamy za właściwego odkrywcę procesu asymilacji węgla przez rośliny zielone (por. [3], s. 127).

mii, Antoine Laurent Lavoisier (1743–1794), iż w doświadczeniu tym światło słoneczne wydziela tlen z rozpuszczonego w wodzie gazu, który miałby stanowić połączenie kwasu solnego z tlenem; gaz ten nazywał za Lavoisierem *acide muriatique oxygéné*, a po polsku „przekwasem solnym”. Dopiero bowiem w 1810 r. Sir Humphry Davy (1778–1829) wykazał, że ów gaz, który otrzymywano przez działanie kwasu solnego na dwutlenek manganu (braunsztyń, MnO_2) nie stanowi żadnego połączenia tlenowego, lecz jest pierwiastkiem [4]. Wielu chemików nie od razu przekonały argumenty Davy’ego.

Jako dalszy przykład podał Kortum czernienie na świetle chlorku („solanu”) srebra. Zjawisko to, tak ważne dla przyszłego rozwoju fotografii, opisał po raz pierwszy włoski fizyk, Giacomo Battista Beccaria (1716–1781), w 1757 r. ([3], s. 118).

O wywoływanych światłem reakcjach chemicznych pisali na początku XIX w. i inni, współcześni Kortumowi, chemicy polscy, do czego jeszcze powrócimy. Tylko Kortum natomiast omawiał w swej rozprawie, na równi z takimi reakcjami, procesy chemiczne, którym towarzyszy emisja światła, bez znaczącego podwyższenia temperatury reagentów (co wyraźnie Autor podkreślał). Tak więc do kręgu zjawisk fotochemicznych zaliczał Kortum, podobnie jak dzisiejsi autorzy, zjawiska chemiluminescencji, choć oczywiście pojęć „fotochemia” czy „chemiluminescencja”, w owych czasach jeszcze nie znanych, nie używał.

Pisał tedy Kortum w rozprawie [1] o świeceniu towarzyszącym powolnemu utlenianiu fosforu, a także o błędnych ogniach, które obserwował. Zjawisko to przypisywał spalaniu się, przy udziale powietrza, wytworzonej w przyrodzie mieszaniny gazów, w której główną rolę gra „wodoród fosforyczny”. Zarówno przytoczone w [1] terminy francuskie, jak wzmianki o występowaniu i zapachu tego gazu, nie pozostawiają wątpliwości, że nazywał tak Kortum fosforowodór PH_3 (fosforiak). Pojawianie się błędnych ogni tłumaczone jest i dziś chemiluminescencją towarzyszącą utlenianiu PH_3 , za-

wierającego prawdopodobnie domieszki siarkowodoru H_2S i wyższych wodorków fosforu (P_2H_4), które powodują samorzutne zapalenie się PH_3 na powietrzu [5, 6]. Dodajmy, że już w 1776 r. Alessandro Volta wiązał zjawisko błędnych ogni z obecnością fosforowodoru, sądząc jednak, że zapalają go iskry elektryczne [7].

Na szczególne jednak podkreślenie zasługuje oryginalny przyczynek Kortuma do poznania zjawisk chemiluminescencji. Stwierdził on mianowicie, że świeżo przecięte korzonki kozłka (*Valeriana officinalis*), wykopane we wczesnym okresie wegetacji rośliny, świecą w miejscach przecięcia [8]. Zjawisko to występowało w temperaturze pokojowej, jedynie przy dostępie powietrza. Nie mając oczywiście możliwości zbadania mechanizmu świecenia, doszedł przecie Kortum do wniosku, że warunkiem jego wystąpienia jest „ciepło, powietrze atmosferyczne bądź jeden z jego składników i chemiczny rozkład oraz nowe połączenie” [8], [tłum. z niem. Z. R.]. Z godną podziwu intuicją upatrywał więc Kortum przyczynę zjawiska w jakiejś reakcji chemicznej z udziałem powietrza. Komunikat [8], przesłany z Warszawy do druku na samym początku XIX stulecia (z datą 6 stycznia 1800 r.), antycypował późniejsze o 80 lat prace B. Radziszewskiego, odkrywcy chemiluminescencji towarzyszącej utlenianiu związków organicznych [9, cyt. 2] (zob. dalej).

Rosnące pod koniec XVIII stulecia zainteresowanie reakcjami chemicznymi wywołanymi światłem, odbiło się – jak nadmieniliśmy – w pismach niejednego z uczonych polskich przełomu XVIII i XIX w. Jeszcze przed 1790 r. mówił w swych wykładach o takich reakcjach Franciszek Scheidt (1759–1807), w latach 1787–1803 profesor Szkoły Głównej Koronnej w Krakowie, jak nazywał się wówczas Uniwersytet Jagielloński [10]. Znakomity biograf Scheidta, Włodzimierz Hubicki (1914–1977) odczytał i opublikował fragmenty jego skryptu *Nauka o naturze* [11]. Znajdujemy w nich wzmianki o wydzielaniu się pod wpływem światła tlenu („powietrza czystego”)

z liści zanurzonych w wodzie nasyconej dwutlenkiem węgla („kwasem powietrznym”), a także z tlenku rtęci („merkuryusza kalcynowanego”) i z kwasu „saletrzanego” (tj. azotowego). Fotolizę obu tych związków opisali niewiele lat przed wykładami Scheidta słynni chemicy, współodkrywcy tlenu, Carl Wilhelm Scheele (1742–1786) i Joseph Priestley (1733–1804), konsekwentni zresztą zwolennicy teorii flogistonu (por. np. [13], s. 131–132 i 146).

W 1800 r., w pierwszym wydaniu *Początków chemii...* [12] – książki o wyjątkowym znaczeniu dla rozwoju chemii w Polsce – nie przytaczał Jędrzej Śniadecki (1768–1838) wielu przykładów przemian fotochemicznych. Twierdził natomiast, powołując się na książkę wybitnego chemika francuskiego A. F. Fourcroy (1755–1809), że światło wywołuje „dekombustę”, tzn. proces odwrotny do spalania, a więc – jak powiedzielibyśmy dzisiaj – działa odtleniająco, czyli redukująco. Stwierdzenie takie, ogólnie oczywiście niesłuszne, było prawdziwe w odniesieniu do najczęściej obserwowanych wtedy reakcji fotolizy związków nieorganicznych. Jedna wzmianka o takiej reakcji, zamieszczona w *Początkach...* ([12], § 258), wydaje się interesująca. Pisząc mianowicie o czerwonym „kwasie chromianym (acidum chromicum)”, niewątpliwie więc o trójtlenku chromu CrO_3 , nadmienia Śniadecki, że związek ten traci część tlenu („kwasorodu”) i przybiera piękny zielony kolor (co świadczy o redukcji do tlenku chromu(III), Cr_2O_3) m.in. przez naświetlanie („mocą światła”, według określenia Autora).

Najdawniejsza wzmianka o fotoredukcji CrO_3 , odnotowana w dzisiejszej literaturze przeglądowej, pochodzi dopiero z 1826 r. [13]. Hubicki stwierdza zaś, że Śniadecki gromadził w swej pracowni m.in. minerały chromu i interesował się chemią tego niedawno (w 1797 r.) odkrytego metalu [14]. Można więc wysunąć przypuszczenie, że jeszcze przed wydaniem w 1800 r. *Początków...* Śniadecki sam przeprowadził po raz pierwszy wspomnianą fotoredukcję. Według monografii

[15] fotoredukcja CrO_3 zachodzi bardzo opornie. Otóż w III wydaniu *Początków...* ([16], s. 264) pisze ich Autor o „kwasie chromicznym”, iż „samo światło odkwasza ten kwas bardzo powoli, dając mu naprzód kolor fioletowy, a potem zielony”. Zdanie to przemawia za tym, że Śniadecki opisał tu własne obserwacje.

Zajmował się też Śniadecki w swym podręczniku procesem fotosyntezy. Powołując się głównie na prace Ingenhousza i przyrodnika szwajcarskiego J. Senebiera (1742–1809) pisał, że pod wpływem promieni słonecznych rośliny rozkładają wodę, czerpiąc z niej wodór, oraz „kwas węglowy” (dwutlenek węgla), z którego pobierają węgiel; z obu substratów czerpią część tlenu potrzebną im do wytworzenia substancji odżywczych, a nadmiar jego emitują do otoczenia ([12], s. 336–337). Tak samo przedstawiał Śniadecki przebieg fotosyntezy w słynnym dziele *Teorya jestestw organicznych*, którego I tom ukazał się w 1804 r. [17], i w następnym wydaniu *Podstaw chemii* z roku 1807 [18]⁶¹. Podobnie (por. artykuł [19]) pisał o roli światła w fotosyntezie współczesny Śniadeckiemu botanik wileński Stanisław Bonifacy Jundziłł (1761–1847), a także ksiądz Jan Bystrzycki (1772–1835), członek Towarzystwa Warszawskiego Przyjaciół Nauk, w swej edycji podręcznika fizyki ks. Józefa Osińskiego ([20], § 285). Sam Osiński nadmieniał krótko we wcześniejszej rozprawie [21], że promienie słońca, są niezbędne do tego, by rośliny rozkładały dwutlenek węgla i wydzielały tlen do atmosfery.

W czasach Śniadeckiego – a nawet jeszcze znacznie później – sądzono, że dwutlenek węgla jest rozkładany bezpośrednio przez światło, a de Saussure doszedł w 1804 r. do wniosku, że tlen wydzielany przez rośliny pochodzi wyłącznie z tego właśnie rozkładu ([22], s. 8). Błędny ten pogląd (w rzeczywistości jedynym źródłem wydzielanego tlenu jest

⁶¹ Szczegółową analizę poglądów Śniadeckiego na fotosyntezę przeprowadził B. Górnicka [19].

woda ulegająca fotoutlenieniu), który dotrwał zresztą do lat trzydziestych naszego stulecia ([22], s. 100), różnił się nieco, jak widać, od podanego w dziełach Śniadeckiego i Bystrzyckiego. Pogląd de Saussure'a powtórzył natomiast wiernie w swej 7-tomowej *Chemii* ([23], § 1790c) Aleksander hr. Chodkiewicz (1776–1838) najwybitniejszy, obok Śniadeckiego, chemik polski początku XIX w. [24].

Prócz dość obszernych uwag o fotosyntezie ([23], t. I, rozdz. I i t. V, rozdz. III) zamieścił Chodkiewicz w *Chemii* wzmianki o niektórych innych reakcjach powodowanych światłem. Nowocześniejszym jednak ujęciem problematyki fotochemicznej odznacza się III wydanie *Początków chemii...* Śniadeckiego, które ukazało się, tak jak I tom dzieła Chodkiewicza, w 1816 r. [16]. W porównaniu z wydaniem I znajdujemy tam w rozdziale „Światło” więcej przykładów reakcji fotochemicznych. Reakcja zachodząca w naświetlanej wodzie chlorowej jest już prawidłowo objaśniona, jako rozkład wody spowodowany przez chlor; Chodkiewicz, nie uznając nadal istnienia chloru jako pierwiastka, interpretował ją tak samo jak jeszcze Berthollet, a za nim m.in. Kortum (por. uprzednio).

Co ważniejsze, pisał Śniadecki ([16], § 47–49) o doświadczeniach F. W. Herschla⁶² (rok 1800), dowodzących istnienia niewidzialnego promieniowania cieplnego stanowiącego przedłużenie czerwonego krańca słonecznego widma, a więc podczerwieni, oraz o odkryciu przez J. W. Rittera⁶³ (1801) i W. H. Wollastona⁶⁴ (1802) promieniowania rozciągającego się poza fioletowym krańcem widma, tj. nadfioletu. Przytaczał wreszcie Śniadecki pionierskie doświadczenia Rittera i Wollastona świadczące, iż wynik reakcji zachodzącej

⁶² Friedrich Wilhelm Herschel (1739–1822), słynny angielski astronom i fizyk niemieckiego pochodzenia.

⁶³ Johann Wilhelm Ritter (1776–1810), niemiecki uczonec, jeden z pionierów elektrochemii.

⁶⁴ Wilhem Hyde Wollaston (1766–1822), wybitny fizyk i chemik angielski, m. in. odkrywca palladu i rodu.

pod wpływem światła może zależeć od jego barwy. Włączenie tych wszystkich informacji do podręcznika świadczy o dalekowzroczności Śniadeckiego, jakby przewidującego kierunki przyszłych badań fotochemicznych.

Dodajmy, że niefortunne uogólnienie wyników nielicznych obserwacji doprowadziło Rittera i Wollastona do fałszywych konkluzji o istnieniu związku między barwą światła a jego oddziaływaniem utleniającym bądź redukującym ([3], rozdz. 15); pisał o tym i Śniadecki (*l. c.*).

Niemal do połowy stulecia ciągnęły się dyskusje, czy promieniowanie cieplne i nadfioletowe (któremu na ogół przypisywano największą aktywność chemiczną) mają tę samą naturę fizyczną co światło (por. np. [25], rozdz. I). Istota światła pozostawała zresztą na początku XIX w. też niejasna. Obserwacje chemicznych skutków działania promieni słonecznych i efektów świetlnych towarzyszących niektórym reakcjom spowodowały, że ówczesnych koncepcji tłumaczących fizyczne własności światła nie uważali chemicy za wystarczające. W słynnym podręczniku *Traité élémentaire de chimie*, wydanym w 1789 r., zaliczył Lavoisier światło do pierwiastków chemicznych (por. np. [26]). Kortum cytował w rozprawie [1] fragment tej książki, w którym Lavoisier stwierdza, iż światło zdaje się mieć szczególnie duże powinowactwo do tlenu i przyczynia się, wraz z ciepłem, do utrzymania go w stanie gazowym. Podzielając zdanie Lavoisiera, pisał Kortum, że w trakcie niektórych reakcji utleniania (spalania) światło oddziela się od tlenu i dlatego staje się widoczne [1]. Także Śniadecki przyjął w zasadzie pogląd Lavoisiera i wyraził przypuszczenie, że światło jest niezbędne roślinom do tego, by łącząc się z tlenem umożliwiało wydzielanie go w stanie gazowym ([17], przypis; [18]). Jednakże we wcześniejszym nieco tekście ([12], § 36) napisał: „Że światło jest ciałem fizycznym wątpić nie można; ale że jest szczególnym i osobliwym wcale pierwiastkiem, jak wielu dzisiejszych Autorów rozumie, jest mniemanie nie dosyć dowiedzione”. Wątpliwo-

ści te doprowadziły później Śniadeckiego do koncepcji „istot promienistych”, do których zaliczył światło, ciepło, elektryczność i magnetyzm ([16], rozdz. IV; p. też [26]). Niektórzy autorzy, jak Bystrzycki, sądzili, że światło i „cieplik” są „dwoma modyfikacjami jednego ciała” ([20], § 48). Chodkiewicz był przeciwnego zdania, podkreślając, iż skutki ich działania są całkiem różne ([23], rozdz. I).

Badania reakcji fotochemicznych zaczęły rozwijać się w Europie od lat siedemdziesiątych XVIII stulecia, kiedy zainteresowali się nimi tacy chemicy, jak Priestley, Scheele, Senebier, Berthollet, nieco później Davy i in. [3, 15]. Były to lata ożywienia umysłowego w Polsce, rozwoju nauk ścisłych i kontaktów naukowych z zagranicą za czasów stanisławowskich. Zdobywcze ówczesnej chemii przenikały do Polski bardzo szybko. Toteż wspomniane tu pisma polskich chemików pierwszego dwudziestolecia XIX w. odbijały wiernie stan wiedzy europejskiej w zakresie fotochemii. Nie zdołano natomiast rozwinąć jeszcze własnych prac badawczych z tego zakresu. Ciekawe, ale urywkowe, obserwacje Kortuma [8] i Jędrzeja Śniadeckiego pozostały odosobnione i rychło zapomniane. Niezbyt wreszcie liczni w początkach XIX stulecia chemicy polscy zajmowali się inną problematyką, w dużej części utylitarną, jak badania analityczne wód i zasobów mineralnych kraju [27]. Rozwijaniu nowej tematyki badawczej nie sprzyjała też ówczesna polityka państw zaborczych. Wystarczy przypomnieć skasowanie na pewien czas (1805–1817) Uniwersytetu we Lwowie, czy okres nowosilcowowskich represji na Uniwersytecie Wileńskim, zanim jeszcze – po powstaniu listopadowym – zostały w ogóle zlikwidowane uczelnie wyższe i polskie stowarzyszenia naukowe w Warszawie i Wilnie. Nic więc dziwnego, że pierwsza oryginalna praca polska, która dotarła na karty historii fotochemii, wyszła nie z gmachów zinstytucjonalizowanej nauki, lecz z prywatnego laboratorium lwowskiego farmaceuty.

Teodor Torosiewicz (1789–1876) ukończył szkołę średnią w rodzinnym Stanisławowie. Był później praktykantem aptekarskim we Lwowie, a w roku 1812 ukończył z bardzo dobrym wynikiem studium farmaceutyczne w Wiedniu. Pracując następnie jako farmaceuta we Lwowie, założył tam w 1819 r. własną aptekę. Urządził w niej dobrze wyposażoną pracownię chemiczną, w której wykonał ponad 50 opublikowanych prac badawczych, głównie z zakresu balneologii (analizy wód mineralnych ówczesnej Galicji), ale także toksykologii, farmakognozji, chemii fizjologicznej i in. Prace te znalazły duże uznanie, którego wyrazem było m.in. nadanie Torosiewiczowi członkostwa kilkunastu towarzystw naukowych, polskich i obcych [28].

W 1836 r. ukazała się praca [29], a nieco rozszerzoną jej wersję [30] przesłał Torosiewicz do druku w niemieckim czasopiśmie farmaceutycznym, w którym zamieścił też uzupełniające ją uwagi [31]. Publikacje te przyniosły stwierdzenie, że wrażliwe na światło preparaty farmaceutyczne i chemikalia można zabezpieczyć, przechowując je w przezroczystych naczyniach ze szkła żółtego, a lepiej jeszcze czerwonego. Udowadniał to Torosiewicz, porównując przebieg zmian, jakich doznawały różne substancje wystawione na działanie światła słonecznego w naczyniach ze szkła białego i żółtego. Do doświadczeń tych wybrał wodę chlorową, eterowy roztwór chlorku żelaza(III) (stosowany w dawnym lecznictwie pod nazwą tynktury Bestużewa), olej kostny, roztwór chlorku platyny(IV), $PtCl_4$, jodek rtęci(I), Hg_2I_2 zmieszany z tłuszczem i cyjanowodór, HCN. Wpływ białego światła na te substancje, prócz dwóch ostatnich, był odnotowany w literaturze chemicznej już wcześniej [3, 32]. Fotolizę Hg_2I_2 zaobserwował, także w 1836 r., inny jeszcze badacz [33]. Rozkładu HCN na świetle nie badał przed Torosiewiczem, o ile można stwierdzić, nikt.

Przed wszystkim jednak należą publikacje [29–31] do wczesnych doniesień o wpływie barwy światła na reakcje fo-

tolityczne, w tym do kilku zaledwie, w których zwrócono uwagę na działanie barwnych szkieł jako filtrów świetlnych. Wpływ koloru szkła przysłaniającego światło na fotolizę kilku substancji (w tym tynktury Bestuzewa) badał przed Torosiewiczem znany fizyk Thomas Seebeck (1770–1831) [34]⁶⁵. W 1811 r. ukazała się praca Seebecka o reakcji wodoru z chlorem w świetle barwnym: pod kloszem ciemnoniebieskim reakcja przebiegała szybko, pod żółto-czerwonym – bardzo powoli ([3], s. 201). Doniósł o tej pracy i „Pamiętnik Magnetyczny Wileński” [35]; autorem notatki sygnowanej literą „L.” był zapewne wydawca „Pamiętnika”, Ignacy L. Lachnicki (1793–1826), z wykształcenia chemik [36]. Także paryski chemik A. Vogel porównywał w 1813 r. oddziaływanie światła przechodzącego przez niebieskie i czerwone szkło na kilka substancji ([3], s. 205). Jednakże dopiero Torosiewicz dostrzegł ogólne znaczenie poczynionych obserwacji, wyciągając z nich konkretne wnioski i formułując użyteczne w praktyce laboratoryjnej zalecenia; podał przy tym wskazówki dotyczące gatunku i jakości szkieł mających chronić światłoczułe substancje. W pracy [31] znajdujemy ponadto wnikliwą, w 1843 r. prekursorską uwagę, iż atmosferyczny tlen działa na wiele substancji tylko przy dostępie światła.

Niemal sto lat po ogłoszeniu pracy [30], wybitny fotochemik austriacki J. M. Eder (1855–1944) nazwał ją „wysocę godną uwagi” (*sehr bemerkenswert*) i streścił dokładnie w monografii [3]. Odnośniki do pracy [30] znalazły się też w kolejnych wydaniach rozpowszechnionego przed 1940 r. monograficznego podręcznika fotochemii [15, 15a].

Odnajdujemy przy sposobności skromniejszy przyczynek z zakresu fotochemii, który wyszedł też z pracowni farmaceutycznej, ale tym razem zrusyfikowanego Cesarskiego Uni-

⁶⁵ Rozprawę [34] przesłał Seebeck zaprzyjaźnionemu z nim wielkiemu poecie romantycznemu J. W. Goethemu, który zamieścił ją, jako dodatek, w swym dziele *Zur Farbenlehre*, traktującym o zjawiskach optycznych ([3], s. 198).

wersytetu Warszawskiego, już pod koniec XIX stulecia. Bronisław Popiel (1854–1929) pełniący tam dostępne jeszcze dla Polaka obowiązki asystenta [37], zajmował się wpływem światła na trwałość alkoholowych roztworów jodu [38]. Fotolizą takich roztworów interesowali się wówczas i fotochemicy [39]. Wyniki Popiela przeczyły utartym poglądom, jakoby dostęp światła przyspieszał ubywanie jodu z roztworu.

Lata, w których Torosiewicz śledził wpływ barwy światła na procesy fotolityczne, były okresem przełomowym w rozwoju dziewiętnastowiecznej fotochemii. Zapoczątkowane zostały wówczas dwa nowe kierunki badań. Pierwszy z nich stanowiły fotosyntezy związków organicznych, które zainicjował w 1839 r. znakomity chemik francuski Jean-Baptiste Dumas (1800–1884), działając w świetle słonecznym chlorem na kwas octowy i otrzymując tym sposobem kwas trichlorooctowy CCl_3COOH [40]. Zauważmy jednak, że prekursorem fotosyntezy w chemii organicznej był właściwie Faraday, który w 1821 r. przeprowadził fotoaddycję jodu do etylenu ([3], s. 219).

Drugi kierunek rozwoju był związany z odkryciem sposobów uzyskiwania obrazów utwalonych na światłoczułych warstwach halogenosrebrowych (L. J. M. Daguerre, 1837; W. H. F. Talbot, 1839 – por. np. [3], rozdz. 25 i s. 437). Dostrzeżone natychmiast znaczenie fotografii, wkraczającej we wszelkie dziedziny ludzkiej działalności, spowodowało lawinowy rozwój badań stosowanych związanych z kolejnymi fazami uzyskiwania obrazów fotograficznych. Tylko część tych badań miała wyraźny aspekt fotochemiczny, dość zresztą jednostronny. Dlatego napotkać można opinię, że rozwój fototechniki opóźnił raczej rozwój fotochemii w II połowie XIX w. [15, 15a].

Udziałem Polaków w badaniach fototechnicznych, wykraczających poza tematykę niniejszego artykułu, nie będziemy się zajmowali; zainteresowanych nimi Czytelników odsyłamy do monografii [41]. Jednak dwaj badacze czynni na tym

polu, z których pierwszy został tam pominięty, drugi zaś potraktowany marginesowo, zasługują na wzmiankę.

August Freund (1835–1892), przez współczesnego historyka chemii nazwany „jednym z najwybitniejszych polskich organiczków” ([42], rozdz. 1), zajmował się w pewnym okresie swego życia fotografią i chemią procesu fotograficznego. O trudno dziś dostępnych publikacjach związanych z tą działalnością Freunda przypomniał ostatnio I. Z. Siemion w pięknym szkicu poświęconym późniejszemu profesorowi lwowskiej Szkoły Politechnicznej i jednemu z pierwszych jej rektorów ([43], s. 9). Publikacje te świadczą, że Freund interesował się przede wszystkim wynalezionym w 1861 r. sposobem uzyskiwania suchych emulsji fotograficznych, w których kryształki halogenku srebra znajdowały się w warstwie kolodiu; emulsje takie poprzedziły stosowane dziś powszechnie emulsje żelatynowe. W latach sześćdziesiątych ubiegłego stulecia emulsje kolodionowe były wielokrotnie modyfikowane i ulepszone [3]. Opracowany przez Freunda sposób wytwarzania i stosowania suchych warstw kolodionowych, zawierających chlorek srebra, podał do wiadomości redaktor wiedeńskiego czasopisma „Photographische Correspondenz”, Ludwig Schrank [44]. Do receptury sporządzania tych warstw wprowadził Freund kwas cytrynowy. Schrank wyraża się o Freundzie z rewerencją; z artykułu [44] wynika, iż Freund współpracował z nim, nadsyłając wysokiej jakości obrazy uzyskiwane na emulsjach kolodionowych, które wytwarzał. Publikacje fototechniczne ogłoszone przez samego Freunda (p. [43]) dotyczyły preparatyki chemikaliów stosowanych w metodzie kolodionowej, a szczególnie wełny kolodionowej, tj. częściowo znitrowanej celulozy.

W historii dziewiętnastowiecznego rozwoju fototechniki poczesne miejsce zajmuje Leon Warnerke (1827–1900), wymieniony np. kilkanaście razy w monografii [3], a określany jako Rosjanin bądź Węgier. Jak ogłosił swego czasu na łamach „Wiadomości Chemicznych” Witold Romer [45], prawdziwe

nazwisko Warnerkego brzmiało Władysław Małachowski. Był urodzonym na Litwie Polakiem, jednym z przywódców powstania 1863 r. w Wilnie i na ziemiach dawnej Litwy [46]. Po upadku powstania i nałożeniu ceny na jego głowę, uszedł za granicę i zmienił nazwisko; osiadł i pracował w Anglii. Prócz wartościowych dla fotografii wynalazków miał poważne osiągnięcia w chemii procesu fotograficznego [3, 45]. Z punktu widzenia fotochemii interesująca wydaje się praca o powstawaniu wywoływalnych obrazów utajonych pod wpływem ciśnienia wywieranego na emulsje fotograficzne; Eder podkreśla, że pociągnęła ona za sobą dalsze prace i miała znaczenie przemysłowe ([3], s. 510).

Znacznie wolniej od badań związanych z fotografią rozwinęła się fotochemia związków organicznych. Przed rokiem 1850 zajmowano się – przede wszystkim we Francji, w ślad za wspomnianą już pracą Dumasa – chlorowaniem i bromowaniem na świetle związków alifatycznych o małych cząsteczkach, m.in. eterów [47–49]. Pierwszych bodaj fotochlorowań cząsteczek aromatycznych dokonał natomiast znakomity uczony polski Bronisław Radziszewski (1838–1914), gdy jako młody jeszcze chemik był asystentem na uniwersytecie w Louvain. Powstałe wówczas prace Radziszewskiego wspominał niedawno I. Z. Siemion ([43], s. 55–57). Prowadząc rozległe badania pochodnych kwasu fenylooctowego, $C_6H_5-CH_2-COOH$, doniósł Radziszewski w 1868 r. o otrzymaniu kwasu fenylodichlorooctowego, $C_6H_5-CCl_2-COOH$, przez działanie suchym chlorem, w bezpośrednim świetle słonecznym, na kwas fenylochloooctowy, $C_6H_5-CHCl-COOH$, który uzyskiwał w reakcji termicznej [50]. W pracy [51], opublikowanej w 1869 r., stwierdził ponadto, że chlorując na słońcu kwas fenylochloooctowy otrzymał kwas *p*-chlorofenylooctowy, $p-Cl-C_6H_4-CH_2-COOH$.

Pierwszą fotochemiczną reakcją związku aromatycznego, jaką odnotowuje źródłowy podręcznik [15, 15a] i jaką wymienia w artykułach [52, 53] współczesny historyk począt-

ków fotochemii organicznej, jest fotodimeryzacja antracenu. Przemianę tę zaobserwował w 1867 r. [54], nie identyfikując zresztą powstającego na świetle produktu, niemiecki chemik Julius Fritsche (1808–1871), pracujący od 1834 r. w Rosji. Także przegląd prac referowanych w ówczesnym „Chemisches Central-Blatt” nie pozwala wskazać żadnej innej pracy z zakresu fotochemii połączeń aromatycznych ogłoszonej przed 1868 r. Usprawiedliwione więc wydaje się stwierdzenie, że właśnie Radziszewski zapoczątkował, obok Fritschego, ten ważny dział fotochemii organicznej. Z większą jeszcze pewnością można twierdzić, że Radziszewski był pierwszym chemikiem, który przeprowadził fotohalogenowanie związku aromatycznego. Najdawniejsza reakcja tego typu wymieniona w artykułach [52, 53] została zrealizowana dopiero w r. 1875, przy czym strukturę fotoproduktu otrzymanego wówczas w Getyndze ustalił dopiero później, we Lwowie, J. Schramm [53].

Po objęciu w 1872 r. profesury na Uniwersytecie Lwowskim, Radziszewski nie zajmował się już reakcjami fotochemicznymi. Można jednak przypuszczać, że nie bez wpływu czy zachęty Mistrza, zajęli się nimi niektórzy jego uczniowie. Pierwszym z nich był Bronisław Lachowicz (1856–1903), który w trakcie swej pracy doktorskiej bromował na świetle słonecznym jeden z izomerów dekanu, 2,7-dimetylooktan (por. [55], w tym zbiorze rozdział IV). Z publikacji [56, 56a] dowiadujemy się, że reakcję tę prowadził zarówno w fazie ciekłej, jak i gazowej; produktów bromowania nie udało się jednak wyodrębnić i zidentyfikować.

Badaczem, który wsławił się jako jeden z pionierów fotochemii organicznej, był inny uczeń i asystent Radziszewskiego, a później, w latach 1891–1910 profesor Uniwersytetu Jagiellońskiego, Julian Schramm (1852–1926). Jego życiorys i twórczość naukowa zostały niedawno omówione w obszernym szkicu opatrzonym kompletną bibliografią prac ([43], s. 138). Pozwala to skupić naszą uwagę na głównych osiągnię-

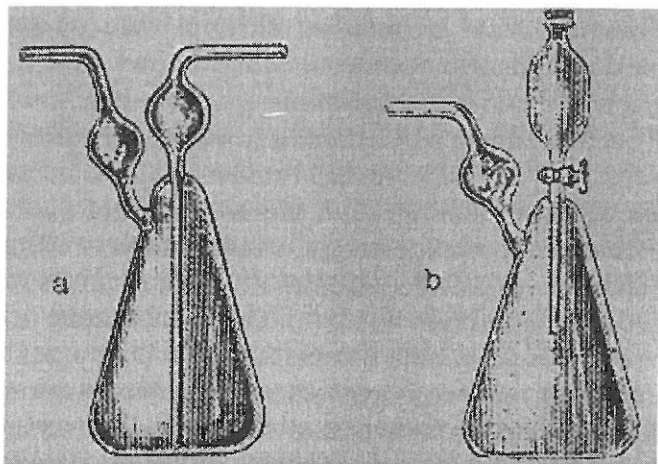
ciach Schramma w dziedzinie fotochemii, ich znaczeniu i oddźwięku, jaki wywołały.

W cyklu prac ogłoszonych w latach 1884–1898 prześledził Schramm wyniki fotobromowania benzenu, kilkunastu ciekłych alkilobenzenów o różnej liczbie nierozgałęzionych bądź rozgałęzionych podstawników alkilowych, wreszcie kilku alkilobenzenów uprzednio podstawionych na drodze termicznej atomem bromu. Prowadził fotochlorowanie niektórych alkilobenzenów porównując przebieg jego z przebiegiem fotobromowania. Porównywał też rezultaty fotochemicznego i termicznego bromowania oraz chlorowania rozmaitych alkilobenzenów. Swe wyniki publikował Schramm z reguły równoległe w kilku czasopismach. Wszystkie jednak rezultaty jego badań fotochemicznych można znaleźć w komunikacie [57] i sześciu późniejszych, obszernych rozprawach [58–63].

Systematycznie zebrany i skrupulatnie opracowany materiał doświadczalny pozwolił Schrammowi na dokonanie ważnych uogólnień [61]. Najistotniejsze może było stwierdzenie, że bezpośrednio naświetlanie prowadzi, nawet w niskiej temperaturze, do substytucji bromem atomów wodoru w podstawnikach alkilowych, a nie w pierścieniu alkilobenzenu. W ciemności reakcje biegły w taki sposób – i to nie we wszystkich przypadkach – dopiero w temperaturze wrzenia węglowodoru. Fotobromowanie monoalkilobenzenu o łańcuchu normalnym powoduje kolejne zastępowanie przez atomy bromu atomów wodoru przy węglu związanym bezpośrednio z pierścieniem; np. bromowanie w silnym świetle etylobenzenu ($C_6H_5-CH_2-CH_3$) daje naprzód 1-bromo-1-fenyletan ($C_6H_5-CHBr-CH_3$), a przy dalszym bromowaniu powstaje 1,1-dibromo-1-fenyletan $C_6H_5-CBr_2-CH_3$ [58, 61]. Wyniki bromowania pochodnych benzenu o rozgałęzionych podstawnikach alkilowych albo o kilku podstawnikach nie prowadziły do tak prostych i ogólnych wniosków, jednakże przyniosły ciekawe spostrzeżenia dotyczące np. wpływu po-

łożenia podstawników na szybkość substytucji bromem (por. też [43]; s. 145–150).

Prace Schramma wzbudziły natychmiastowe zainteresowanie i stymulowały badania innych autorów w Europie (np. [64]). Spektakularnym tego następstwem było podjęcie przez berlińską wytwórnię aparatury naukowej produkcji szklanych kolb używanych przez Schramma do chlorowania (rys. 2a) i bromowania (rys. 2b) w świetle słonecznym [65]. Z pisma Radziszewskiego [66] dowiadujemy się, że już przed 1889 r. wyniki Schramma widniały w encyklopedycznych podręcznikach chemii organicznej F. Beilsteina oraz H. E. Roscoego i C. Schorlemmera. Radziszewski stwierdzał też (*l. c.*), że wyniki te „nawet znalazły zastosowanie w przemyśle chemicznym”.



Rys. 2. Kolby szklane J. Schramma do fotochlorowania (a) i fotobromowania (b) w świetle słonecznym, produkowane przez firmę Max Kaehler a. Martini w Berlinie (wg [65]).

Ówczesne zastosowania miały zapewne małą skalę, ale faktem jest, że Schramm pierwszy przewidział potencjalne znaczenie przemysłowe reakcji fotohalogenowania [58], co pod-

kreślił po stu latach obcy chemik i historyk nauki [52, 53]. W monograficznym podręczniku fotochemii [15a] prace Schramma były przytaczane jeszcze w latach trzydziestych naszego stulecia.

Uwagę biografów Schramma [43, 67] nie bez racji przyciągała praca [60]. Podkreśliłmy, że jest to pierwsza fotochemiczna praca polska o profilu fizykochemicznym. Współautorem jej był Ignacy Zakrzewski (1861–1932), w latach 1894–1920 profesor fizyki doświadczalnej Uniwersytetu Lwowskiego. Badacze mierzyli dla różnych barw działającego światła czas, po jakim przebiegała do końca fotoreakcja wybranych alkilobenzenów z bromem. W tym celu rozszczepiali za pomocą pryzmatu światło słoneczne i naświetlali jednakowe porcje zmieszanych substratów wąskimi wycinkami widma. Wyniki miały charakter półilościowy, ponieważ nie uwzględniano wpływu zmniejszania się dyspersji widma pryzmatycznego w stronę czerwieni ani też wpływu rosnącej wraz z długością fali mocy promieniowania docierającego do próbek. Nie przeszkodziło to wyciągnięciu z pomiarów wniosku, że reakcję powoduje jedynie promieniowanie absorbowane przez brom, którego cząsteczki osiągają, dzięki temu, „labilny stan”, umożliwiającą reakcję. Jak podkreślił W. Jakób [67], była to bardzo trafna interpretacja reakcji fotochemicznej wówczas, gdy o strukturze elektronowej i stanach energetycznych cząsteczek nic jeszcze nie wiadano. Nieco już wcześniej pisał w podobny sposób o działaniu światła na brom L. Pebal⁶⁶ [68]. Ani on, ani Schramm nie zwrócili jednak uwagi na pracę [69] zawierającą sugestię, że absorpcja światła przez brom powoduje rozpad cząsteczki Br₂ na atomy.

Stwierdzanie w roku 1887, że pewną fotoreakcję powoduje wyłącznie światło absorbowane przez jeden z substratów, mogłoby się wydawać na pozór zbyteczne. Wszak niemal

⁶⁶ Leopold v. Pebal (1826–1887), wybitny chemik austriacki, w latach 1857–1864 profesor uniwersytetu we Lwowie, następnie w Grazu (por. [43], s. 10).

70 lat wcześniej młody Kurlandczyk, Theodor von Grotthuss (1785–1822), stwierdził, że odbarwienie, czy ogólniej – jakieś zmiany, badanej substancji może spowodować tylko światło o barwie dopełniającej do jej barwy [70]. To pierwsze sformułowanie prawa mówiącego, iż fotochemiczne przemiany wywołuje jedynie światło absorbowane przez substraty, zostało przez współczesnych przeoczone czy zapomniane; odkrył je ponownie znakomity fotochemik amerykański John William Draper (1811–1882) w 1841 r. (por. np. [3], s. 214). Śledząc jednak piśmiennictwo fotochemiczne łatwo dostrzec, że prawie do końca XIX stulecia rzadko zwracano uwagę na widma absorpcyjne reagentów. Pokutował wciąż pogląd, iż chemicznie aktywne jest, ze swej natury, promieniowanie krótkofalowe. Przez całe niemal życie musiał Draper zwalczać to przekonanie w dalszych rozprawach (np. [71]). Tak więc stwierdzenie Schramma i Zakrzewskiego miało aktualną jeszcze wymowę.

Zawarte w pracach Schramma jednoznaczne dowody na to, że reakcje fotochemicznego bromowania bieżą specyficznie i prowadzą niekiedy do produktów innych niż reakcje termiczne – nawet prowadzone w temperaturze wrzenia alkilobenzenu [61] – były ważne i z ogólniejszego punktu widzenia. Jeszcze bowiem pod koniec XIX w. jeden z najwybitniejszych i najbardziej wpływowych chemików stulecia, Marcelin Berthelot (1827–1907), utrzymywał, jakoby rola światła w fotochemicznych procesach sprowadzała się do zapoczątkowania zwykłych reakcji egzotermicznych [72]. W związku z tym istotne, może przeoczone, znaczenie miały też doświadczenia Schramma i Zakrzewskiego, które pokazały, że podwyższenie temperatury o kilkadziesiąt stopni nie zmieniało praktycznie szybkości fotoreakcji badanych w pracy [60]. Wskazywało to bowiem na zasadniczą ich odmienność od reakcji bieżących bez udziału światła.

Na marginesie prac Schramma zauważmy, że do końca XIX w. Słońce stanowiło praktycznie jedyne źródło światła

używane przez fotochemików. Schramm wykorzystywał z rzadka także świecenie spalanego magnezu [58]. W pracy [60] autorzy zastosowali wzorem Drapera [73] heliostat, tj. urządzenie wyposażone w zwierciadło poruszane mechanizmem zegarowym i utrzymujące dzięki temu obraz Słońca stale w tym samym miejscu; zapewniało to stabilne warunki padania wiązki światła na rozszczepiający pryzmat, przez cały czas ekspozycji (do kilkudziesięciu minut).

Skupianie promieniowania słonecznego na układzie reagującym stosowali jeszcze alchemicy [53]. Niemniej notatkę [74] na ten temat ogłosił w 1890 r. Julian Wilhelm Brühl (1850–1911). Ten wybitny uczony urodzony w Warszawie, w latach 1879–1884 profesor Szkoły Politechnicznej we Lwowie, pracował potem w Heidelbergu (p. [43], s. 160). Brühl umieszczał retortę zawierającą substraty reakcji w ognisku dużego wklęsłego zwierciadła; w swej nocie uzasadniał wyższość zwierciadeł nad zbierającymi soczewkami, które pochłaniają część promieniowania. Można jednak sądzić, że syntezując w ten sposób dietylocynk z jodku etylu i cynku (*l.c.*), wykorzystywał w większym stopniu promieniowanie cieplne Słońca niż absorbowany przez jodek etylu nadfiolet.

Wyniki Schramma zachęcały innych chemików lwowskich do prób fotobromowania. Pierwszym bodaj z nich był, z końcem XIX w., Stefan Niementowski (1866–1925), od 1892 r. profesor lwowskiej Szkoły Politechnicznej. Stwierdził on, że produkty fotobromowania 2,4-dimetylobenzimidazolu nie różniły się od otrzymanych przez bromowanie bez dostępu światła [75, 75a].

Zanim jeszcze współpracownicy Radziszewskiego zaczęli badać we Lwowie reakcje fotosubstytucji, Bolesław Herman Fudakowski (1834–1878) zainteresował się w Warszawie procesami fotoutleniania.

Fudakowski studiował początkowo medycynę na uniwersytecie w Dorpacie (dzisiejszym Tartu). Po uzyskaniu tam w 1859 r. doktoratu spędził dwa lata w pracowniach czło-

wych uczonych europejskich uprawiających fizjologię i chemię fizjologiczną. W 1864 r. został mianowany docentem fizjologii w otwartej właśnie (1862) Szkole Głównej Warszawskiej, jedynym, po wieloletniej przerwie, polskim uniwersytecie na obszarze zaboru rosyjskiego. Przeszedłszy jeszcze specjalizację w zakresie chemii fizjologicznej u słynnego uczonego E. F. E. Hoppe-Seylera (1825–1895), działającego wówczas w Tybindze, zorganizował Fudakowski w Szkole Głównej pracownię chemii lekarskiej i wykładał od 1865 r. ten przedmiot. Gdy w 1869 r. Szkoła Główna została przekształcona w rosyjski Cesarski Uniwersytet Warszawski, Fudakowski pozostał w nim docentem przy katedrze chemii lekarskiej [76–78]. W tym okresie opublikował m.in. prace [79–81].

W pracach tych stwierdził doświadczalnie, że w handlowej benzynie stykającej się z tlenem powietrza powstają pod wpływem światła słonecznego substancje utleniające, dające się wykryć także w parach naświetlanej benzyny. Po dłuższym naświetlaniu, przy stałym dopływie powietrza, benzyna wykazywała odczyn kwaśny. Utleniające substancje powstawały również pod wpływem światła w benzenie i lekkiej frakcji olejów pogazowych. W pracy [79] donosił Autor ponadto, że utleniające substancje wytwarzają się na słońcu i powietrzu z olejków eterycznych wydzielanych przez niektóre pachnące rośliny.

Obserwacje swoje interpretował Fudakowski w duchu poglądów rozwiniętych w dziesięcioleciu 1858–1867 przez Christiana F. Schönbeina (1799–1868). Ten płodny chemik, profesor uniwersytetu w Bazylei, był m.in. odkrywcą ozonu [82], ale nie akceptował wczesnych prac, w których sugerowano już, że stanowią go cząsteczki O_3 [83]. Wysunął natomiast w pracy [84] koncepcję istnienia dwóch „aktywnych form” tlenu, naładowanych odpowiednio dodatnio i ujemnie, których ładunki w zwykłym tlenie znoszą się, a które nazwał „antozonem” i „ozonem” [85]. Różne substancje organiczne, np. terpeny, miałyby zdolność aktywowania tlenu przez

„autooksydację”, tj. selektywne przyłączenie „antozonu” bądź „ozonu”, który następnie przekazuje łatwo innym substancjom, działając tym samym jako utleniacze, w dodatku do utleniającego działania pozostałej „formy aktywnej”. Zaproponowane przez Schönbeina standardowe reakcje utleniania (jonów jodkowych, indyga, żywicy gwajakowej i in.) służyły do wykrywania „aktywnego tlenu” także Fudakowskiemu [79–81]; utleniające działanie benzyny stojącej dłużej czas na powietrzu i świetle zauważył on po raz pierwszy dzięki charakterystycznym zmianom widm absorpcyjnych rozpuszczonych w niej barwników żółci i moczu, które badał w swym laboratorium [79, 81].

Rolę światła w procesach „autooksydacji” substancji organicznych podkreślał już, w jednej ze swych ostatnich prac, Schönbein [86], tylko mimochodem wspominając w tym kontekście o nafcie i benzenie. Równoległe z Fudakowskim natomiast zajął się wpływem światła i tlenu na oleje mineralne niemiecki chemik polskiego zapewne — jak wskazuje nazwisko — pochodzenia, L. Grotowski [87, 88]. Był on, jak Fudakowski i wielu im współczesnych, zwolennikiem koncepcji Schönbeina, pod wpływem którego nawet chemik tej miary, co J. H. van't Hoff (1852–1911) przypuszczał pod koniec XIX w., że w procesach utleniania biorą udział przeciwnie naładowane atomy powstające z cząsteczki O_2 [89].

Wyniki Fudakowskiego przytaczał, już w XX stuleciu, wybitny chemik i technolog niemiecki C. Engler (1842–1925) w znanej monografii chemii ropy naftowej [90]. W związku z fotoutlenianiem wspomniany jest Fudakowski także w monografii [15, 15a]. Jednakże Engler, na podstawie swych badań podsumowanych w [91], interpretował obserwacje Fudakowskiego i mechanizm „autooksydacji” już całkiem inaczej. Pochłanianie tlenu przez benzynę, oleje itp. wiązał z obecnością w nich jakichś związków nienasyconych (A) i przyłączaniem się cząsteczek tlenu do wiązań podwójnych, z wytworzeniem

połączeń nadtlenkowych mogących utleniać z kolei inną substancję (B):



Jeśli $B = H_2O$, to powstawać mógł nadtlenek wodoru, który Fudakowski wykrywał ekstrahując naświetloną benzyne wodą [80, 81]. Powietrze nad benzyną mogły „ozonizować” lotne połączenia nadtlenkowe [90].

Engler sądził, że światło wspomaga rozkład nadtlenków AO_2 [91]. W myśl dzisiejszych poglądów należałoby uzupełnić schemat Englera początkowymi etapami obejmującymi wzbudzenie światłem cząsteczki odpowiedniego sensybilizatora, przejście jej w stan trypletowy, wreszcie przekazanie energii cząsteczce tlenu z powietrza (3O_2) i wzbudzenie jej tą drogą do stanu singletowego, 1O_2 [92–94]. Najprawdopodobniej dopiero przy udziale tak wytworzonego singletowego tlenu zachodziły omawiane reakcje utleniania⁶⁷. W handlowej benzynie z II połowy XIX w. nie brakowało bez wątpienia ani substancji mogących sensybilizować wzbudzenie cząsteczek tlenu, ani takich, które cząsteczki 1O_2 mogły utleniać (np. pochodne furanu, tiofeny, węglowodory aromatyczne i in.). Typowe składniki olejków eterycznych, o których pisał Fudakowski w artykule [79], należące do terpenów, też ulegają łatwo utlenieniu przez 1O_2 , tworząc różne połączenia nadtlenkowe; sensybilizatorami mogły tu być niektóre substancje zawarte w roślinach, choćby chlorofil [93, 94].

Idąc dalej śladem dziewiętnastowiecznych badaczy polskich, którzy zapisali się w dziejach fotochemii, musimy wrócić raz jeszcze do Lwowa. Wprawdzie Radziszewski pozostawił tam syntezę fotochemiczne swoim uczniom, ale sam zapoczątkował nowy rozdział fotochemii. Wykrył mianowicie, i jako pierwszy badał, chemiluminescencję związków organicz-

⁶⁷ Sugestię tę, wysuniętą w rozmowie o pracach Fudakowskiego, zawdzięcza autor Panu Profesorowi Zbigniewowi R. Grabowskiemu.

nych w ciekłych roztworach. Prace Radziszewskiego poświęcone temu zjawisku były w większości kilkakrotnie już omawiane w polskim piśmiennictwie chemicznym ostatnich dziesięcioleci [95–98]. Przypomnimy więc tylko krótko treść tych prac, podkreślając pewne ich aspekty i następstwa.

W styczniu 1877 r. doniósł Radziszewski o świeceniu, jakie towarzyszy działaniu tlenu powietrza na alkaliczne roztwory alkoholowe lofiny (2,4,5-trifenyloimidazolu, I), amaryny (2,4,5-trifenylo-4,5-dihydroimidazolu, II) i hydrobenzamidu [99].



Ten ostatni dawał efekt bardzo słaby, lofina natomiast pozostawała z górą ćwierć wieku najsilniejszym emitery chemiluminescencyjnym jaki znano. W następnych pracach Radziszewskiego lista substancji wykazujących w podobnych warunkach świecenie (które nazywał „fosforescencją” – termin „chemiluminescencja” jeszcze nie istniał) została powiększona o formaldehyd, polimery aldehydu octowego, glukozę, produkty działania amoniaku na różne aldehydy [100, 100a], następnie zaś o węglowodory terpenowe i olejki eteryczne, benzen i alkilobenzeny, niektóre oleje i nienasycone kwasy tłuszczowe, wyższe alkohole alifatyczne i aromatyczne, kwasy cholowe i lecytynę [101, 101a]. Ogrzanie cieczy albo dodanie wody utlenionej wzmacniało niekiedy chemiluminescencję.

Bogaty materiał doświadczalny doprowadził Radziszewskiego do ogólnego wniosku, że „różne ciała organiczne świecą wówczas, gdy w reakcji alkalicznej łączą się chemicznie z czynnym tlenem” [101a]. Wprawdzie wiadomo dziś, że chemiluminescencja organicznych substancji może być nie tylko wynikiem utleniania ich za pomocą tlenu, ale reakcje

chemiluminescencyjne tego właśnie typu są najbardziej rozpowszechnione.

Przez „tlen czynny” rozumiał Radziszewski tlen atomowy. Sądził, że powstaje on w procesach „autooksydacji” rozumianej w sensie zbliżonym do poglądów Schönbeina i Fudakowskiego (por. wcześniej), na którego pracę [81] powoływał się w rozprawie [101, 101a]. Zgodnie z tym uważał, że ciekłe węglowodory aromatyczne i terpenowe, także np. oleje, zawierają „czynny tlen”, który wytwarza się w nich przy zetknięciu z powietrzem, pod wpływem światła słonecznego; po zalkalizowaniu i ogrzaniu takich cieczy pojawia się świecenie. Według klasyfikacji podanej w ostatniej publikacji Radziszewskiego o chemiluminescencji [102], wymienione ciecze tworzą pierwszą grupę zdolnych do niej substancji.

Drugą grupę emiterów chemiluminescencyjnych wyróżnionych w pracy [102] stanowiły „aldehydy bądź takie ciała, które pod wpływem zasad odtwarzają aldehydy” [tłum. z niem. Z. R.). Radziszewski sądził, że podczas reakcji dysproporcjonowania aldehydów biegnącej w alkoholowych roztworach wodorotlenku potasu (reakcja Canizzaro – por. np. [103]) powstają przejściowo cząsteczki wodoru H_2 , które reagują z tlenem powietrza, wytwarzając tlen atomowy. Emisja światła następowałaby w trakcie utleniania nim cząsteczek aldehydu [102, 100]. W pracy [104], dostępnej nam tylko w postaci streszczenia, zajmował się Radziszewski powstawaniem „aktywnego tlenu” w napowietrzanych, alkalicznych roztworach lofiny.

Chemizm procesów prowadzących do chemiluminescencji jest, jak obecnie wiemy, inny, niż to przyjmował Radziszewski, w wielu zresztą przypadkach nie do końca wyjaśniony. Należy jednak podziwiać bystrość i intuicję, z jaką Radziszewski uchwycił w swej klasyfikacji główne – w świetle dzisiejszych poglądów – źródła widzialnej chemiluminescencji organicznych substancji. Świecenie niektórych przynajmniej cieczy pierwszej grupy można przypisać powstawa-

niu cząsteczek singletowego tlenu 1O_2 (por. uprzednio); tworzą one dimery, które w trakcie dezaktywacji rozpadają się i emitują widzialne promieniowanie albo też przekazują energię innym zdolnym do emisji cząsteczkom [105]. Z kolei wzbudzenia elektronowe zlokalizowane w obrębie grup karbonylowych $C=O$, obecnych m.in. w każdym aldehydzie, są bardzo często odpowiedzialne za chemiluminescencję towarzyszącą reakcjom związków organicznych.

Jednakże Radziszewski nie mógł jeszcze nic wiedzieć o wzbudzonych stanach elektronowych. Badane świecenie próbował interpretować jako promieniowanie temperaturowe nielicznych cząsteczek o energii kinetycznej znacznie wyższej od średniej energii cząsteczek w cieczy [101]. Niefortunna ta hipoteza, której uzasadnienia szukał w maxwellovskim rozkładzie energii cząsteczek gazu, była rychło poddana krytyce [106], ale innej hipotezy wówczas nie wysunięto. Na właściwe objaśnienie trzeba było czekać jeszcze ponad pół wieku.

Osiągnięcia Radziszewskiego omawiano w przeglądach dotyczących chemiluminescencji i pokrewnych zjawisk już od początku naszego stulecia (np. [106, 107]). W drugiej zaś jego połowie współczesny badacz amerykański F. N. Harvey nie tylko cytuje w książce [108] prace Radziszewskiego i streszcza ich wyniki, ale stwierdza *explicite*, że może on być uznany za twórcę podstaw wiedzy o chemiluminescencji w roztworach. Przypomina Harvey m.in., iż Radziszewski zbadał po raz pierwszy (w pracy [101]) widmo chemiluminescencji organicznego związku, a to utlenianej lofiny.

Ważniejsze jeszcze, że w XX w. wyniki Radziszewskiego były nadal na całym świecie cytowane, jako punkt wyjścia badań, które można uważać za rozwinięcie jego prac. Dla przykładu wskażemy pracę biochemików francuskich [109], pracę hinduskich autorów o widmie chemiluminescencji amaryny [110], publikacje badaczy japońskich [111] i amerykańskich [112] o mechanizmie chemiluminescencji lofiny. Zaproponowany w tej ostatniej pracy mechanizm potwierdza zasadnicze

tezy Radziszewskiego o kluczowej roli tlenu i środowiska alkalicznego w wytworzeniu emitującego związku, jak również o obecności w nim grup karbonylowych.

Bronisław Radziszewski był także pierwszym polskim badaczem bioluminescencji, tj. chemiluminescencji towarzyszącej procesom chemicznym, z reguły utleniania, w organizmach żywych. Już w rozprawie [101] poświęcił wiele miejsca zjawiskom świecenia zachodzącym *in vivo*, wyrażając przekonanie, że mają one źródło w przemianach analogicznych do tych, jakie prowadzą do świecenia w trakcie reakcji *in vitro*. Wskazywał, że żywe komórki zawierają wiele substancji, których chemiluminescencję uprzednio opisał. Stwierdził też doświadczalnie, iż zasady organiczne występujące w organizmach żywych, jak cholina, mogą z powodzeniem zastępować w reakcjach chemiluminescencyjnych wodorotlenek potasu alkalizujący środowisko, a tym samym umożliwiając przebieg tych reakcji *in vivo*.

Z późniejszej pracy [102] dowiadujemy się, że w 1881 r., podczas pobytu w Neapolu, uzyskał Radziszewski do badań kilkaset egzemplarzy meduz *Pelagia noctiluca* oraz żebroplawów *Beroe ovata*. Wyekstrahował z meduz oleisty, żółtawy tłuszcz, który zadany zasadą i wstrząsany na powietrzu świecił podobnie jak żywe, drażnione meduzy. Wykrywał też, metodami zalecanymi przez Schönbeina (por. wcześniej) obecność „aktywnego tlenu” w bezpośrednim sąsiedztwie świecących organizmów.

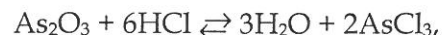
Zawarte w pracy [102] studia Radziszewskiego z zakresu bioluminescencji zostały przeoczone w polskiej literaturze przeglądowej związanej z chemi- i bioluminescencją. Omawia je jednak Harvey w monografii [108]. Zwraca on uwagę, że badania Radziszewskiego, referowane pod koniec XIX w. w niemieckich artykułach i podręcznikach z dziedziny fizjologii, wywarły duży wpływ na późniejsze poglądy dotyczące bioluminescencji.

Jest rzeczą poniekąd osobliwą, że spośród licznych uczniów Radziszewskiego, którzy wstąpili na drogę naukową, żaden nie zajmował się chemiluminescencją związków organicznych. Jedynie wspomniany już B. Lachowicz wykrył, przy okazji innych badań, chemiluminescencję 9,10-fenantrochinonu [113]. Można jednak przypuszczać, że prace Radziszewskiego wzbudziły zainteresowanie jednego z jego byłych współpracowników krystaloluminescencją, tj. świeceniem towarzyszącym krystalizacji rozpuszczonych substancji. Współpracownikiem tym był Ernest Tytus Bandrowski (1853–1920), którego życiorys podany jest w niedawnym szkicu o reakcji imiennej Bandrowskiego ([42], s. 41).

Bandrowski ukończył studia chemiczne na Uniwersytecie Lwowskim i doktoryzował się w 1874 r. u Radziszewskiego, a po powrocie z dalszych studiów za granicą był w latach 1877–1879 jego asystentem. Właśnie wtedy Radziszewski rozwijał badania chemiluminescencji. Gdy jesienią 1894 r. Bandrowski przedstawiał krakowskiej Akademii Umiejętności swój pierwszy komunikat o krystaloluminescencji [114], był już jej członkiem-korespondentem i – od roku 1879 – profesorem ówczesnej Akademii Techniczno-Przemysłowej w Krakowie. Godności te były wyrazem uznania dla jego osiągnięć na polu chemii organicznej, którą uprawiał i w późniejszych latach. Krystaloluminescencją nieorganicznych soli zajmował się przez krótki czas, publikując na ten temat prace [114–118]. Szczególnie dwie z nich, [115] i [116], ogłoszone w czołowym wówczas czasopiśmie fizykochemicznym, przyniosły mu międzynarodowy rozgłos i weszły na karty historii nauki [108].

Pierwsze doniesienia o świeceniu pojawiającym się w trakcie krystalizacji niektórych soli pochodzą z końca XVIII w. [106, 119]; jedno z nich cytował m.in. Kortum w rozprawie [1]. Badania jasnego świecenia towarzyszącego krystalizacji arseniku (As_2O_3), rozpuszczanego w roztworach kwasu solnego (HCl) [120], oraz siarczanu potasu (K_2SO_4) z wodnych

roztworów zawierających też siarczan sodu (Na_2SO_4) [121], doprowadziły później berlińskiego chemika H. Rosego (1795–1864) do wniosku, że krystaloluminescencję powoduje przemiana szklistej odmiany rozpuszczanego ciała w wypadającą z roztworu odmianę krystaliczną. Pogląd ten, utrzymujący się kilkadziesiąt lat, obalił dopiero Bandrowski, śledząc w licznych doświadczeniach świecenie podczas krystalizacji wymienionych substancji [116, 118]. Późniejsi badacze potwierdzili obserwacje Bandrowskiego, odrzucając w ślad za nim hipotezę Rosego [106, 119, 122–124]. Kontrowersje wzbudziła natomiast proponowana przez Bandrowskiego interpretacja świecenia. Obserwacje natężenia emisji w zależności od składu krystalizujących roztworów doprowadziły go mianowicie do wniosku, że jest ona właściwie chemiluminescencją związaną w pierwszym przypadku z reakcją:



w drugim zaś – z tworzeniem wypadającej z roztworów soli podwójnej $2\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$. Ten punkt widzenia podzielił później jeden z badaczy amerykańskich [124], natomiast inni [106, 122, 123] utożsamiali krystaloluminescencję As_2O_3 i K_2SO_4 z tryboluminescencją, tj. świeceniem wywołanym pękaniem kryształów pod wpływem mechanicznych naprężeń. Wytwarzają się one m.in. w narastającej masie krystalicznej, w trakcie szybkiej krystalizacji [106, 125]. Na odsłaniających się wskutek pękania powierzchniach powstają ładunki elektryczne obu znaków, a ich rekombinacja, połączona z przebiegami elektrycznymi ośrodka, powoduje efekty świetlne; najczęściej – ale nie wyłącznie – wykazują tryboluminescencję kryształy piezoelektryczne (pozbawione środka symetrii) [126]. Za takim mechanizmem świecenia obserwowanego podczas krystalizacji As_2O_3 i siarczanu potasowo-sodowego przemawiałby jego opis podany przez Bandrowskiego [116], a także stosunkowo niedawny rezultat badania krystaloluminescencji glazerytu, $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ [125].

Inny jest jednak, według wszelkich danych, mechanizm odkrytej i opisanej po raz pierwszy przez Bandrowskiego krystaloluminescencji chlorków sodu (NaCl) i potasu (KCl) [114, 115], tudzież bromku potasu, KBr [115, 116]. Zadanie nasyconych roztworów tych soli roztworem HCl (w przypadku KBr roztworem bromowodoru) albo etanolem powoduje – przy doborze odpowiednich warunków – szybkie wytrącanie kryształków soli, czemu towarzyszy silne świecenie. Bandrowski wiązał je z cofnięciem dysocjacji i rekombinacją jonów; tworzenie się cząsteczek winno poprzedzać, jak sądził, powstawanie zarodków krystalicznych. Zgodnie z tym poglądem krystaloluminescencja NaCl i podobnych soli byłaby w istocie rzeczy też chemiluminescencją. (Zauważmy nawiasem, że prace [114, 115] ukazały się niedługo po ogłoszeniu przez S. Arrheniusa teorii dysocjacji elektrolitycznej.)

Hipoteza Bandrowskiego została wkrótce skrytykowana [106, 107], choć np. w USA była podtrzymywana i znacznie później [127]. Wybitny mineralog polski, Feliks Kreutz (1844–1910) wyraził przypuszczenie, że świecenie towarzyszące krystalizacji NaCl jest spowodowane powstawaniem hydratu $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [128]. W odpowiedzi Bandrowski wskazał przykłady soli wykazujących krystaloluminescencję, ale nie tworzących hydratów, i takich, które je tworzą, ale nie świecą w trakcie krystalizacji. Jednocześnie zastąpił swą pierwotną hipotezę oględniejszym przypuszczeniem, że przyczyną świecenia są zmiany konstytucyjne roztworu wywoływane procesami rozpuszczania i krystalizacji [117, 117a].

Do pracy Bandrowskiego [115] nawiązał w nocy [129] francuski badacz C. Racz rozpoczynając w latach II wojny światowej serię publikacji na temat krystaloluminescencji NaCl . Wzbudzenie jej następuje, według Racza, na koszt energii wyzwalającej się przy powstawaniu zarodków krystalicznych i powodującej chwilowe przenoszenie ładunku elektronowego z jonów Cl^- na jony Na^+ [130]; przypominałoby to nieco pierwotną hipotezę Bandrowskiego. Według współcze-

snych badaczy, nadal cytujących pracę polskiego uczonego [115], energia, wyzwana w trakcie przekształcania się bezpostaciowych mikroasocjatów w krystaliczne zarodki, wzbudza śladowe domieszki jonów ciężkich metali, zawarte w NaCl [126, 131, 132].

Bandrowski był też pierwszym polskim badaczem, który opisał świecenie towarzyszące niekiedy rozpuszczaniu kryształów. Było ono odkryte i nazwane lioluminescencją zaledwie rok wcześniej [133]. W pracy [117] znajdujemy mianowicie zapomniane potem doniesienie o lioluminescencji fluoru sodu, NaF. Cytowane dziś w monografii [134] obserwacje lioluminescencji tej soli zostały dokonane 80 lat później.

Na koniec XIX w. przypada jeszcze kilka not z pogranicza fotochemii, pióra Bronisława Pawlewskiego (1852–1917), podówczas profesora technologii chemicznej w lwowskiej Szkole Politechnicznej. Pawlewski, który uprawiał najróżniejsze działy chemii ([42], s. 63), interesował się też fluorescencją barwników. Polemizował z niemieckim organikiem Richardem E. Meyerem (1846–1926) na temat zależności fluorescencji organicznych związków od ich budowy oraz w sprawie własnych syntez fluoryzujących barwników [135–139]. W doniesieniu [140] opisał wpływ około dwudziestu rozpuszczalników, a także dodatku silnych zasad, na barwę i natężenie fluorescencji roztworów kwasu antranilowego (*o*-amino-benzoowego).

Rozważając dokonania dziewiętnastowiecznych badaczy polskich w dziedzinie fotochemii można stwierdzić, że pod koniec stulecia dorównywały one znaczeniem osiągnięciom innych uczonych europejskich. Złożyły się na to przede wszystkim odkrycia naukowe Bronisława Radziszewskiego, Juliana Schramma i Ernesta Bandrowskiego. Zestawienie tych nazwisk uwidacznia rolę Radziszewskiego i ośrodka naukowego, jaki stworzył on na Uniwersytecie Lwowskim. Wszystkie prace fotochemiczne Schramma (prócz ostatniej, [63]) zostały wykonane w pracowni Radziszewskiego na tym Uni-

wersytecie. Bandrowski zajął się wprawdzie krystaloluminescencją dopiero w Krakowie, ale niewątpliwie wpłynęły na to, jak już zaznaczaliśmy, lata jego terminowania u lwowskiego Mistrza.

Pisano niejednokrotnie ([42], s. 23; [97]), że Radziszewski stworzył pierwszą polską szkołę chemiczną. Przede wszystkim podkreślano przy tym osiągnięcia, jakie miał, wraz z licznym gronem uczniów, w zakresie syntezy i dociekania struktur związków organicznych. Jednak właśnie w dziedzinie fotochemii organicznej był Radziszewski twórcą na skalę światową, zarówno jako pionier fotosyntezy w szeregu aromatycznym, jak i odkrywca oraz pierwszy badacz chemiluminescencji związków organicznych. Winien też być uważany za założyciela polskiej szkoły fotochemicznej, zapoczątkowanej pracami Schramma, a rozwijającej się dalej w początkach XX stulecia.

Na zakończenie zauważmy, że pamięć o niepospolitych zasługach Radziszewskiego – był on także gorącym patriotą, wybitnym działaczem Rządu Narodowego w powstaniu 1863 r. [141] – nie pozostała żywa do naszych czasów. Jeszcze w latach trzydziestych nazwano jego imieniem jedną z nowo zabudowywanych ulic Lwowa. Dziś, o ile autorowi wiadomo, nie ma ulicy Radziszewskiego w żadnym mieście, a nawet polska społeczność chemiczna nie zadbała o utrwalenie w swym gronie jego imienia.

Podziękowania

Autor pragnie podziękować Panu Profesorowi Siegfriedowi Dähnemu (Berlin) za uprzejme przysłanie kserokopii niektórych cytowanych tu prac, a Panu dr Jackowi Świątkiewiczowi za kserokopie z dzieła [108]. Podziękowania składa też autor Panu Profesorowi Przemysławowi Mastalerzowi za liczne rady dotyczące nazewnictwa związków organicznych

oraz Panu Profesorowi Andrzejowi Wiktorowi za uprzejme sprawdzenie kilku nazw zoologicznych. Panu Profesorowi Ignacemu Z. Siemionowi i Panu Profesorowi Adamowi Zaleskiemu dziękuje autor za rozmowy na poruszone w artykule tematy. Praca niniejsza była sponsorowana przez Dział Nauki Politechniki Wrocławskiej.

Piśmiennictwo cytowane

- [1] K. Kortum, *O niektórych łączeniach się światła i zdolności dostrzeganej w różnych ciałach, przytrzymywania go przez nieiaki czas na swoiemy powierzchni*, Roczniki Towarzystwa Warszawskiego Przyjaciół Nauk, 1803, 2, 317–338.
- [2] Z. Ruziewicz, *Karol Kortum i jego zapomniane prace naukowe*, Wiad. Chem., 1990, 44, 1.
- [3] J. M. Eder, *Geschichte der Photographie*, IV Aufl., Verl. W. Knapp, Halle (Saale), 1932.
- [4] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, VIII Aufl., System-Nummer 6, Chlor, Verl. Chemie, Berlin, 1927, s. 1.
- [5] W. Trzebiatowski, *Chemia nieorganiczna*, wyd. III, PWN, Warszawa, 1965, s. 263.
- [6] M. Minnaert, *Światło i barwa w przyrodzie*, PWN, Warszawa, 1961, s. 474.
- [7] J. S. T. Gehler's *Physikalisches Wörterbuch (neu bearbeitet von Brandes, Gmelin, Horner, Muncke, Pfaff)*, V Band, E. B. Schwickert, Leipzig, 1830, hasło: Irrlicht.
- [8] K. Kortum, *Über die Phosphoreszenz vegetabilischer, in Fäulniss gehender Körper*, [Voigt's] Magazin für den neusten Zustand der Naturkunde, 1800, 2 (1. Stück) 67–70.
- [9] J. J. Boguski, *Z dziejów nauki*, Przyroda i Przemysł, 1880, 8, 433, 445; [też osobny druk: Warszawa, 1880].
- [10] W. Hubicki, *Franciszek de Paula Scheidt – pionier teorii Lavoisiera w Polsce*, [w:] *Z dziejów chemii i alchemii*, WNT, Warszawa, 1991, s. 294.
- [11] W. Hubicki, *Pierwsze w Polsce wykłady teorii Lavoisiera w czasach Komisji Edukacji Narodowej*, *ibid.*, s. 319.
- [12] J. Śniadecki, *Początki chemii stosownie do terażniejszego tey umiejętności stanu dla pożytku uczniów i słuchaczow ułożone y za wzor lekcyi akademickich służyć maiące*, t. I, Wilno, w Drukarni Akademickiej, 1800.
- [13] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, VIII Aufl., System-Nummer 52, Chrom, Teil A, Lief. 2, Verl. Chemie, Weinheim, 1963, s. 15.
- [14] W. Hubicki, *Studia chemiczne Jędrzeja Śniadeckiego*, [w:] *Rzecz o Jędrzeju Śniadeckim* (praca zbiorowa, red. J. Stasiewicz), Wiedza Powszechna, ser. „Omega”, Warszawa, 1970, s. 29.
- [15] J. Plotnikow, *Allgemeine Photochemie*, W. de Gruyter a. Co., Berlin-Leipzig, 1920.
- [15a] J. Plotnikow, *Allgemeine Photochemie*, wyd. II, zmienione, W. de Gruyter a. Co., Berlin-Leipzig, 1936.
- [16] J. Śniadecki, *Początki chemii do użycia słuchaczów przy imperatorskim wileńskim uniwersytecie ułożone*, wyd. III, powiększone i poprawne, t. I, nakł. J. Zawadzkiego, Wilno, 1816.
- [17] J. Śniadecki, *Teorya jestestw organicznych*, wyd. jubileuszowe, nakł. „Nowin Lekarskich”, Poznań, 1905, rozdz. VII, par. 113.
- [18] J. Śniadecki, *Początki Chemii*, Edycja powtorna, powiększona i poprawna, nakł. J. Zawadzkiego, Wilno, 1807, t. 2, rozdz. III, s. 21–23.
- [19] B. Gomółka, *Poglądy na fotosyntezę w pracach Jędrzeja Śniadeckiego*, [w:] *Rzecz o Jędrzeju Śniadeckim* (praca zbiorowa, red. J. Stasiewicz) Wiedza Powszechna, ser. „Omega”, Warszawa, 1970, s. 80.
- [20] X. Jan Bystrzycki, *Fizyka X. Józefa Osińskiego S.P., przerobiona y naynowszyimi odkryciami pomnożona*, Warszawa, 1810.
- [21] X. Józef H. Osiński, *Dyssertacya O wzroście Nauk Fizycznych w drugiey połowie wieku osimnastego*, Roczniki Towarzystwa Warszawskiego Przyjaciół Nauk, 1802, 1, 105–148.
- [22] R. M. Devlin, A. V. Barker, *Photosynthesis*, Van Nostrand Reinhold Comp., New York, 1971.
- [23] A. hr. Chodkiewicz, *Chemii*, Warszawa, 1816 (t. 1) – 1820 (t. 7).
- [24] T. Estreicher, H. Mościcki, *Chodkiewicz hr. Aleksander*, [w:] *Polski słownik biograficzny*, t. III, PAU, Kraków, 1937.
- [25] H. Kayser, *Handbuch der Spectroscopie*, I Band, S. Hirzel, Leipzig, 1900.
- [26] R. Mierzecki, *Historyczny rozwój pojęć chemicznych*, PWN, Warszawa, 1985, par. 2.7 i 2.8.
- [27] W. Hubicki, *Chemia* [w:] *Historia nauki polskiej* (red. B. Suchodolski) t. III (1795–1862), Ossolineum, Wrocław, 1977, s. 468.
- [28] W. Roeske, *Teodor Torosiewicz 1789–1876*, nakł. Zarządu Głównego Polskiego Tow. Farmaceut., 1962.
- [29] T. Torosiewicz, *O przechowywaniu lekarstw w naczyniach szklanych zabarwionych*, *Pamiętnik Farmaceutyczny Krakowski*, 1836, 3, 33–38.
- [30] T. Torosiewicz, *Ueber die zweckmässige Aufbewahrung der Arzneimittel in gefärbten Gefässen*, *Buchner's Repertorium für die Pharmacie*, 1837, 57, 335–343.

- [31] T. Torosiewicz, *Nachtrag zu der Abhandlung über die zweckmässige Aufbewahrung der Arzneien in gefärbten Gläsern*, *ibid.*, 1843, **81**, 314–318.
- [32] J. A. Fiedler, *De lucis effectibus chemicis in corpora anorganica*, Vratislaviae, 1835 [dysertacja doktorska obroniona 12 stycznia 1835 na Uniwersytecie Wrocławskim, w zbiorach Biblioteki Univ. Wrocławskiego].
- [33] W. Artus, *Ueber die chemische Wirkung des Lichtes auf das Quecksilberjodür und dessen Zersetzungsprodukte*, *J. Prakt. Chem.*, 1836, **8**, 63.
- [34] [J. T. Seebeck], *Wirkung farbiger Beleuchtung*, [w:] *Goethes Werke*, II Abt., 4. Band, *Zur Farbenlehre, Historischer Theil II*, H. Böhlau, Weimar, 1894, s. 322; [pierwodruk w r. 1810].
- [35] L., *Działanie promieni kolorowych na mieszaninę gazu nadkwasu solnego z wodorem przez Pana Seebeck*, *Pamiętnik Magnetyczny Wileński*, 1816, **1**, 32–33.
- [36] J. Bieliński, *Stan nauk matematyczno-fizycznych za czasów Wszechnicy Wileńskiej*, Warszawa, 1890, s. 146.
- [37] S. Brzozowski, *Warunki organizacyjne życia naukowego w trzech zaborach. – Zabór rosyjski – Królestwo Polskie*, [w:] *Historia nauki polskiej* (red. B. Suchodolski) t. IV, cz. I–II, Ossolineum, Wrocław, 1987, s. 392.
- [38] B. Popiel, *O wpływie światła, czasu i czystości alkoholu na trwałość tzw. nalewki jodowej (Tra Jodii)*, *Wiadomości Farmaceut.*, 1895, **22**, 135–141.
- [39] J. M. Eder, *Untersuchungen über die chemischen Wirkungen des Lichtes*, *Monatsh. Chem.*, 1885, **6**, 495.
- [40] J.-B. Dumas, *Ueber die Constitution einiger organischen Körper und über die Substitutionstheorie*, *J. Prakt. Chem.*, 1839, **17**, 198.
- [41] I. Płazewski, *Spojrzenie w przeszłość polskiej fotografii*, PIW, Warszawa, 1982.
- [42] I. Z. Siemion, *Reakcje imienne chemików Polaków*, PWN, Warszawa, 1987.
- [43] I. Z. Siemion, *O chemikach polskich doby zaborów. Szkice biograficzne*, Wyd. Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław, 1995.
- [44] [L. Schrank], *Das Chlorsilber-Collodion-Verfahren von Prof. Aug. Freund. Historisch eingeleitet von L. Schrank*, *Photographische Correspondenz*, 1869, **6**, 242–249.
- [45] W. Romer, *Władysław Małachowski – Leon Warnerke 1827–1900*, *Wiad. Chem.*, 1952, **6**, 473.
- [46] S. Kieniewicz, *Małachowski Władysław*, [w:] *Polski słownik biograficzny*, t. XIX, Ossolineum, Wrocław, 1974.
- [47] V. Regnault, *De l'Action du Chlore sur les Éthers Hydrochloriques de l'alcool et de l'esprit de bois, et de plusieurs points de la Théorie des Éthers*, *Ann. Chim. Phys.*, 1839, II sér., **71**, 353.
- [48] M. J. Malaguti, *Recherches sur les éthers chlorés*, *Ann. Chim. Phys.*, 1846, III sér., **16**, 5.
- [49] A. Cahours, *Relatives à l'action finale du chlore sur quelques éthers composés de la série méthylique sous l'influence de la radiation solaire*, *Ann. Chim. Phys.*, 1847, III sér., **19**, 342.
- [50] B. Radziszewski, *Recherches sur quelques dérivés de l'acide phénylacétique (α -toluïque)*, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 1868, 2 sér., **26**, 293–303.
- [51] B. Radziszewski, *Ueber einige Derivate der Phenyllessigsäure (α -Toluylsäure)*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1869, **2**, 207–210.
- [52] H. D. Roth, *Organic Photochemistry One Hundred Years Ago*, *EPA Newsletters*, 1988, No. 32, 1.
- [53] H. D. Roth, *Die Anfänge der organischen Photochemie*, *Angew. Chem.*, 1989, **101**, 1220.
- [54] [J.] Fritsche, *Ueber die festen Kohlenstoffe des Steinkohlentheers*, (im Ausz. a. d. *Bullet. de l'acad. d. St. Pétersbourg* [1867, **11**, 385]), *J. Prakt. Chem.*, 1867, **101**, 333.
- [55] Z. Ruziewicz, *Początki chemii fizycznej na Uniwersytecie Lwowskim – Bronisław Lachowicz jako fizykochemik*, *Wiad. Chem.*, 1996, **50**, 535.
- [56] B. Lachowicz, *Badania nad węglowodorami naftowymi*, *Rozpr. Sprawozd. Wydz. Mat. Przyr. AU*, 1880, **7**, 240–290.
- [56a] B. Lachowicz, *Ueber einige Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe und deren Derivate*, *Liebigs Ann. Chem.*, 1883, **220**, 168–188.
- [57] J. Schramm, *Ueber die Bildung des Parabrombenzylbromids durch Einwirkung von Brom auf Parabromtoluol, ohne Mitwirkung der Wärme*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1884, **17**, 2922–2925.
- [58] J. Schramm, *O wpływie światła na chemiczne podstawianie*, *Rozpr. Sprawozd. Wydz. Mat. Przyr. AU*, 1887, **16**, 90–125.
- [59] J. Schramm, *Über den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reactionen bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen. Einwirkung von Chlor auf Äthylbenzol*, *Sitzungsber. Akad. Wien, Math. Naturwiss. Cl., Abt. IIb* [skracane dalej: *Sitzungsber. Akad. Wien*], 1887, **95**, 388–392; [przedruk w:] *Monatsh. Chem.*, 1887, **8**, 101–105.
- [60] J. Schramm, I. Zakrzewski, *Spectraluntersuchungen über die Energie der Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe*, *Sitzungsber. Akad. Wien*, 1887, **96**, 8–18; *Monatsh. Chem.*, 1887, **8**, 299–309.
- [61] J. Schramm, *Über den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reactionen bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen. Aromatische Kohlenwasserstoffe mit einer nicht normalen Seitenkette, Sit-*

- zungsber. Akad. Wien, 1888, 97, 723–734; Monatsh. Chem., 1888, 9, 842–853.
- [62] J. Schramm, *O wpływie światła na chemiczne podstawianie (ciąg dalszy)*, Rozpr. Wydz. Mat. Przyr. AU, 1892, 22, (ser. II, 2), 172–183.
- [63] K. Radziewanowski, J. Schramm, *O wpływie światła na chemiczne podstawianie*, Rozpr. Wydz. Mat. Przyr. AU, 1898, 35 (ser. II, 15), 95–105.
- [64] H. Gautier, *Sur l'influence de la chaleur et de la lumière dans les chlorurations*, C. R. Acad. Sci., 1887, 104, 1714.
- [65] M. Kaehler a. Martini, *Über einige neue Laboratoriums-Apparate*, Z. Angew. Chem., 1896, 9, 195.
- [66] Pismo prof. Br. Radziszewskiego z dn. 4 stycznia 1889 do dziekana Wydz. Filozoficznego UJ, w sprawie obsadzenia katedry chemii na tym Wydziale, Archiwum UJ, Akta Wydz. Filozof., Kat. Chemii Nieorg., sygn. WF II 168.
- [67] W. T. Jakób, *Prof. Dr. Juljan Schramm. Wspomnienie pośmiertne*, Kosmos, 1926, 51, 947.
- [68] L. Pebal, *Bemerkung zu der vorherstehenden Untersuchung*, Liebigs Ann. Chem., 1885, 231, 144.
- [69] E. Budde, *Ueber die Einwirkung des Lichtes auf Chlor und Brom*, J. Prakt. Chem., 1871, N. F. 4, 231.
- [70] Th. v. Grotthuss, *Ueber die chemische Wirksamkeit des Lichts und der Elektrizität und einen merkwürdigen neuen Gegensatz in der erstern, je nachdem das Licht aus nicht oxydirenden oder aus oxydirenden Mitteln unmittelbar in gewisse Substanzen, oder aus ihnen in jene eindringt*, [Gilbert's] Ann. Phys. u. Phys. Chem., 1819, 61, 50.
- [71] J. W. Draper, *Researches in Actino-Chemistry, Memoir Second. On the Distribution of Chemical Force in the Spectrum*, Philos. Mag., 1872, [4], 44, 422.
- [72] [M.] Berthelot, *À propos de la Communication de M. Poincaré*, C. R. Acad. Sci., 1891, 112, 329.
- [73] J. W. Draper, *On the Decomposition of Carbonic Acid Gas and the Alkaline Carbonates, by the Light of the Sun; and on the Tithonotype*, Philos. Mag., 1843, [3] 23, 161.
- [74] J. W. Brühl, *Ueber die Concentration der Sonnenstrahlen für chemische Reactionen*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1890, 23, 1462.
- [75] S. Niementowski, *O anhydrozwiązkach*, Rozpr. Wydz. Mat. Przyr. AU, 1892, 22 (ser. II, 2), 214–253.
- [75a] S. Niementowski, *Zur Kenntniss der Anhydroverbindungen (Dritte Mitteilung)*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1892, 25, 860–875.
- [76] J. Kramsztyk, *Życie i działalność ś.p. Hermana Fudakowskiego*, Pamiętnik Tow. Lekarskiego Warsz., 1879, 75, 568.
- [77] S. Kościński, *Słownik lekarzów polskich*, nakł. autora Warszawa, 1888.
- [78] E. Ostachowski, *Bolesław Herman Fudakowski (1834–1878), Pierwszy Profesor Chemii Fizjologicznej Szkoły Głównej Warszawskiej*, Studia i Mat. z Dziejów Nauki Pol., ser. C, 1964, z. 9, 73.
- [79] H. Fudakowski, *Przyczynek do nauki o wytwarzaniu się ozonu*, Przyroda i Przemysł, 1872, 1, 325–327.
- [80] H. Fudakowski, *Ueber einige sogenannte Sauerstofferreger*, Centralblatt f. medicinischen Wissenschaften, 1872, No. 54, 849–852.
- [81] H. Fudakowski, *Zur Lehre von dem Activwerden des Sauerstoffs bei langsamen Oxydationen*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1873, 6, 106–109.
- [81a] H. Fudakowski, *O tworzeniu się czynnego tlenu podczas powolnego utleniania*, Czasop. Tow. Apt., 1873, nr. 1, 8 (cyt. wg [76, 78]).
- [82] C. F. Schönbein, *Beobachtungen über den bei der Elektrolysisation des Wassers und dem Ausströmen der gewöhnlichen Electricität aus Spitzen sich entwickelnden Geruch*, [Poggendorff's] Ann. Phys. Chem., 1840, 50, 616.
- [83] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, VIII Autl., System-Nummer 3, Sauerstoff, Lief. 4, Verl. Chemie, Weinheim, 1960, s. 984.
- [84] C. F. Schönbein, *Chemische Mittheilungen. 4. Ueber die Bildung des Bleisuperoxydes aus basisch-essigsauerm Bleioxyd mittelst Wasserstoffsüberoxydes oder ozonisierten Terpentinsäure*, J. Prakt. Chem., 1858, 75, 86.
- [85] C. F. Schönbein, *Ueber die gegenseitige Katalyse einer Reihe von Oxyden, Superoxyden und Sauerstoffsäuren und die chemisch gegensätzlichen Zustände des in ihnen enthaltenen thätigen Sauerstoffs*, J. Prakt. Chem., 1859, 77, 129.
- [86] C. F. Schönbein, *Ueber die Uebertragbarkeit des vom Terpentinsäure und andern ähnlichen organischen Materien aus der Luft aufgenommenen Sauerstoffs auf das Wasser*, J. Prakt. Chem., 1867, 102, 145.
- [87] [L.] Grotowsky, *Über den Einfluss des Lichtes auf Mineralöle*, J. f. Gasbeleuchtung, 1868, 498.
- [88] [L.] Grotowski, *Einfluss des Sonnenlichtes auf Petroleum*, N. Jahrb. Pharm., 1872, 37, 187 [cyt. wg Chem. Central-Blatt, 1872, III Folge, 3, 588].
- [89] J. H. van't Hoff, *Über die Menge und die Natur des sogen. Ozons, das sich bei langsamer Oxydation des Phosphors bildet*, Z. Phys. Chemie, 1895, 16, 411.
- [90] C. Engler, *Die Physik und Chemie des Erdöls*, [w:] *Das Erdöl* (wyd. C. Engler, H. v. Höfer), I. Band, S. Hirzel, Leipzig, 1913, rozdz. 16A.
- [91] C. Engler, *Ueber Activirung des Sauerstoffs. 5. Mitteilung*, (C. Engler u. J. Weissberg), *Die Vorgänge bei der Autooxydation*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1900, 33, 1097.
- [92] Ch. S. Foote, *Photosensitized Oxygenations and the Role of Singlet Oxygen*, Acc. Chem. Res., 1968, 1, 104.

- [93] J. F. Rabek, *Singletowy mechanizm utleniania związków organicznych, I–III*, Wiad. Chem. 1971, **25**, 293, 365, 435.
- [94] *Einführung in die Photochemie* (red. H. G. O. Becker) II Aufl., VEB Deutscher Verl. der Wissenschaften, Berlin, 1983, rozdz. 12.2.2.
- [95] J. Kroh, *Chemiluminescencja roztworów ciekłych (W 75 rocznicę przelomowej pracy Bronisława Radziszewskiego)*, Wiad. Chem., 1955, **9**, 580.
- [96] J. Kroh, *Chemiluminescencja w fazie ciekłej*, Soc. Sci. Lodz. Acta Chim., 1960, **5**, 3.
- [97] M. Wróblewska, W. Grecki, Bronisław Radziszewski. *Zarys życia i działalności naukowej*, Wiad. Chem., 1976, **30**, 215.
- [98] J. Sławiński, *Historia badań chemiluminescencji w Polsce*, [w:] *Szkoły Naukowe Chemików Polskich* (red. R. Mierzecki) wyd. Polskie Tow. Chemiczne, Warszawa, 1993, s. 105.
- [99] B. Radziszewski, *Untersuchungen über Hydrobenzamid, Amarin und Lophin (erste Mittheilung)*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1877, **10**, 70–75.
- [100] B. Radziszewski, *Ueber einige phosphorescirende organische Körper*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1877, **10**, 321–322.
- [100a] B. Radziszewski, *Sur les corps organiques phosphorescents*, C. R. Acad. Sci., 1877, **84**, 305–306 (cyt. wg [101a] i [107]).
- [101] B. Radziszewski, *Ueber die Phosphorescenz der organischen und organisirten Körper*, Liebigs Ann. Chem., 1880, **203**, 305–336.
- [101a] B. Radziszewski, *Badania nad zjawiskami fosforescencji ciał organicznych i uorganizowanych*, Pamiętnik AU, Wydz. Mat. Przyr., 1880, **5**, 161–175.
- [102] B. Radziszewski, *Zur Theorie der Phosphorescenzerscheinungen*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1883, **16**, 597–601.
- [103] P. Mastalerz, *Podręcznik chemii organicznej*, Wyd. Chemiczne, Wrocław, 1996, s. 358.
- [104] B. Radziszewski, *Physiologische Oxydation*, Listy Chem., 1882, **6**, 103 [cyt. wg Chem. Central-Blatt, 1882, III Folge, **13**, 803].
- [105] A. U. Khan, M. Kasha, *Physical Theory of Chemiluminescence in Systems Evolving Molecular Oxygen*, J. Am. Chem. Soc., 1966, **88**, 1574.
- [106] M. Trautz, *Studien über Chemiluminescenz*, Z. Phys. Chemie, 1905, **53**, 1.
- [107] H. Kayser, *Handbuch der Spectroscopie*, II. Band, S. Hirzel, Leipzig, 1902, rozdz. III.
- [108] E. N. Harvey, *A History of Luminescence from the Earliest Times Until 1900*. (Memoirs of the American Philosophical Society, Vol. 44) Am. Philosoph. Soc., Philadelphia, 1957, ss. 212, 228, 231, 453, 455 [prace B. Radziszewskiego]; s. 389 [prace E. Bandrowskiego].
- [109] J. Ville, E. Derrien, *Catalyse biochimique d'une oxydation luminescente*, C. R. Acad. Sci., 1913, **156**, 2021.
- [110] S. S. Bhatnagar, Krishna Gopal Mathur, *Die Chemiluminescenz von Amarin*, Z. Phys. Chemie, 1932, **A 159**, 454.
- [111] T. Hayashi, K. Maeda, *Mechanism of Chemiluminescence of 2,4,5-Triphenylimidazole*, Bull. Chem. Soc. Japan, 1962, **35**, 2057.
- [112] E. H. White, M. J. C. Harding, *The Chemiluminescence of Lophine and Its Derivatives*, J. Am. Chem. Soc., 1964, **86**, 5686.
- [113] B. Lachowicz, *Ueber die Einwirkung von Phosphorchloriden auf Phenanthrenchinon*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1883, **16**, 330–333.
- [114] E. Bandrowski, *Ueber Lichterscheinungen während der Krystallisation*, Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie, 1894, **253–256**.
- [115] E. Bandrowski, *Über Lichterscheinungen während der Krystallisation*, Z. Phys. Chemie, 1894, **15**, 323–326.
- [116] E. Bandrowski, *Ueber Lichterscheinungen während der Krystallisation*, Z. Phys. Chemie, 1895, **17**, 234–244.
- [117] E. Bandrowski, *O świeceniu podczas krystalizacji*, Rozpr. Wydz. Mat. Przyr. AU, 1896, **30** (ser. II, **10**), 336–344.
- [117a] E. Bandrowski, *Ueber Lichterscheinungen während der Krystallisation*, Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie, 1896, **199–203**.
- [118] E. Bandrowski, *O świeceniu podczas krystalizacji*, Rozpr. Wydz. Mat. Przyr. AU, 1897, **31** (ser. II, **11**), 1–10.
- [119] H. Kayser, *Handbuch der Spectroscopie*, IV. Band, S. Hirzel, Leipzig, 1908, s. 680.
- [120] H. Rose, *Ueber die Lichterscheinungen bei der Kristallbildung*, [Poggendorff's] Ann. Phys., 1835, **35**, 481.
- [121] H. Rose, *Ueber die Lichterscheinungen bei der Kristallbildung*, [Poggendorff's] Ann. Phys., 1841, **52**, 443 i 585.
- [122] D. Gernez, *Sur la lumière émise par les cristaux d'anhydride arsénieux*, C. R. Acad. Sci., 1905, **140**, 1134.
- [123] D. Gernez, *Sur la triboluminescence du sulfate de potassium*, C. R. Acad. Sci., 1905, **140**, 1234.
- [124] H. B. Weiser, *Crystalloluminescence. II.*, J. Phys. Chem., 1918, **22**, 576.
- [125] Ł. M. Bielajew, W. W. Nabatow, Ju. N. Martyszew, *O wriemieni swiezczenija w processach tribo- i kristalloluminiescencji*, Kristallografiya, 1962, **7**, 576.
- [126] B. P. Chandra, *Squeezing light out of crystals: Triboluminescence*, Nucl. Tracks, 1985, **10**, 225 (Proc. Natl. Symposium „Theory and Practice of Thermally Stimulated Luminescence and Related Phenomena”, Ahmedabad, India, 8–10 Febr. 1984)
- [127] H. B. Weiser, *Crystalloluminescence*, J. Phys. Chem., 1918, **22**, 480.
- [128] F. Kreutz, *Änderungen in einigen Mineralien und Salzen unter dem Einflusse von Kathodenstrahlen oder von Natriumdämpfen*, Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie, 1896, **112–116**.

- [129] Ch. Racz, *Sur la cristalloluminescence du chlorure de sodium*, C. R. Acad. Sci., 1941, **212**, 604.
- [130] Ch. Racz, *Sur la théorie de la cristalloluminescence*, J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol., 1943, **40**, 236.
- [131] V. A. Garten, R. B. Head, *Crystalloluminescence and the Nature of the Critical Nucleus*, Philos. Mag., 1963, **8**, 1793.
- [132] V. A. Garten, R. B. Head, *Crystalloluminescence*, Nature, 1966, **209**, 705.
- [133] E. Wiedemann, G. C. Schmidt, *Ueber Lumineszenz von reinen anorganischen Körpern und von festen Lösungen*, Z. Phys. Chemie, 1895, **18**, 529.
- [134] Ju. Z. Awotińsz, Ł. T. Bugajenko, Ju. Dzelme, Ju. Je. Tiliks, *Lioluminiscencija*, Wyd. Zinatnie, Ryga, 1984.
- [135] B. Pawlewski, *Ueber Allofluorescein*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1895, **28**, 2360–2362.
- [136] R. Meyer, *Ueber einige Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution*, Z. Phys. Chemie, 1897, **24**, 468.
- [137] B. Pawlewski, *Ueber fluorescirende Körper*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1898, **31**, 310–311.
- [138] R. Meyer, *Fluoreszenz und chemische Constitution*, *ibid.*, 1898, **31**, 510.
- [139] B. Pawlewski, *Erwiderung in Bezug auf das Allofluorescein*, *ibid.*, 1898, **31**, 1302.
- [140] B. Pawlewski, *Ueber die Fluoreszenz der Anthranilsäure*, *ibid.*, 1898, **31**, 1693.
- [141] S. M. Brzozowski, F. Ramotowska, Radziszewski Leonard Bronistaw, [w:] *Polski słownik biograficzny*, t. 30, Ossolineum, Wrocław, 1987, s. 114.