

Fotochemia w pracach dawnych badaczy polskich. Część II. Lata 1900 – 1918

Fotochemia w początkach XX stulecia

U schyłku dziewiętnastego wieku rosło wyraźnie zainteresowanie badaczy tematyką fotochemiczną nie związaną bezpośrednio z procesem fotograficznym. Znaczne postępy poczyniła w tym okresie przede wszystkim fotochemia organiczna [1, 2], do czego przyczyniły się także prace Juliana Schramma (1852–1926) i Bronisława Radziszewskiego (1838–1914), które omawialiśmy w poprzednim rozdziale (por. [3]). W następnych latach, przypadających już na początek dwudziestego stulecia, nastąpił wszechstronny i dynamiczny rozwój fotochemii, która wyodrębniła się wówczas jako specyficzna dziedzina badań. Świadczyło o tym wprowadzenie w 1903 r. odrębnego działu *Photochemie* (fotochemia) w zestawieniach treści roczników „*Chemisches Centralblatt*”, jedyne go wówczas referatowego czasopisma chemicznego; do tego czasu prace fotochemiczne były tam odnotowywane pod hasłem *Licht* (światło), obejmującym także spektroskopię i wszelkie własności optyczne związków chemicznych.

W pierwszych dwóch dziesięcioleciach naszego wieku nadal śledzono wpływ promieniowania Słońca (rzadziej – sztucznych źródeł światła) na przemiany związków organicznych. Szczególnie owocna była tu działalność profesora bolońskiego uniwersytetu Giacomina Luigiego Ciamiciana (1857–

1922), który w latach 1900–1915 ogłosił, wraz ze swym współpracownikiem Paulem Silberem, ponad 80 artykułów poświęconych fotochemii organicznej [4].

Badania fotochemicznych reakcji małych cząsteczek nieorganicznych rozwinięto po 1905 r. (por. np. [5–7]) dzięki wynalezieniu wtedy i wprowadzeniu do laboratoriów źródeł intensywnego promieniowania nadfioletowego. Były to rtęciowe lampy „uwolowe” firmy Schott w Jenie, wykonane ze specjalnego szkła przepuszczającego jeszcze linię emisyjną rtęci 254 nm, oraz rtęciowe lampy firmy Heraeus (Hanau) o osłonach z topionego kwarcu, który przepuszczał promieniowanie do 220 nm [8]. Przede wszystkim jednak lampy rtęciowe ułatwiły prowadzenie ilościowych badań kinetyki przemian fotochemicznych. Rzadziej używano w tym celu takich sztucznych źródeł promieniowania, jak łuk węglowy (np. [9]), płomień acetylenowy [10] czy skondensowana iskra [11, 12].

W latach 1900–1920 rozwijano intensywnie formalną kinetykę reakcji fotochemicznych, co znalazło odzwierciedlenie w treści monografii zamykających ten okres badań [13, 14]. W dziesiątkach prac wyznaczano szybkości rozmaitych reakcji w zależności od natężenia i czasu działania promieniowania (rzadko monochromatycznego) oraz od stężeń substancji obecnych w układzie reagującym. Podano liczne równania szybkości reakcji fotochemicznych, zarówno biegnących jednokierunkowo, jak i przeciwbieżnych („odwracalnych”), zachodzących w różnych warunkach naświetlania układu i absorpcji promieniowania ([13], cz. II, rozdz. 2; [14], rozdz. IV). Poznano stany fotostacjonarne, różnicując je ze stanami równowagi termodynamicznej w układach reagujących [9, 15]. Opisano różnorodne przypadki fotokatalizy, która zdawała się budzić szczególne zainteresowanie ówczesnych fotochemików; około połowy wszystkich typów reakcji fotochemicznych sklasyfikowanych w monografii [13] stanowiły właśnie reakcje fotokatalityczne. Kontynuowane od XIX wieku bada-

nia fotosyntezy chlorowodoru (HCl) z pierwiastków przywiodły teraz do nowych koncepcji mechanistycznych, m.in. reakcji łańcuchowej [16, 17].

Odmienny przebieg niektórych reakcji w podwyższonej temperaturze i na świetle (np. [18]) oraz słaba zależność szybkości reakcji fotochemicznych od temperatury, utwierdziły w początkach XX wieku przekonanie o odrębnym mechanizmie fotoreakcji [19], w co niewiele jeszcze wcześniej niektórzy badacze wątpili [20, 21]. Przypomnijmy przy sposobności, że na znikomą zależność szybkości fotobromowania od temperatury zwrócili uwagę już w 1887 r. Julian Schramm i Ignacy Zakrzewski (por. [3]); jeszcze wcześniej stwierdził to dla innej fotoreakcji wybitny fotochemik austriacki J. M. Eder (1855–1944) [22].

Przez cały okres, który tu omawiamy, pozostawał mechanizm przemian fotochemicznych przedmiotem najróżniejszych hipotez i spekulacji [10, 15, 16 (dyskusja), 23–26]. Należy pamiętać, że nic jeszcze nie wiadomo wtedy o wzbudzonych stanach elektronowych cząsteczek. Osiągnięciem mającym podstawowe znaczenie było powiązanie pierwotnego procesu fotochemicznego z kwantową teorią promieniowania, zapoczątkowaną w 1900 r. przez Maxa Plancka (1858–1947). Rozszerzając jego koncepcję skwantowania energii w procesach absorpcji i emisji, wypowiedział Albert Einstein (1879–1955) w 1905 r. myśl o rozprzestrzenianiu się światła w postaci kwantów energii (fotonów) [27]. W tej samej pracy podał m.in. przykład fotojonizacji gazu jako procesu zachodzącego tak, że jeden foton jonizuje jedną cząsteczkę. W 1908 r. fizyk niemiecki Johannes Stark (1874–1957) wysunął w związku z tym pogląd, iż każda pierwotna reakcja fotochemiczna polega na jonizacji albo dysocjacji cząsteczki, na skutek pochłonięcia fotonu przez elektrony wiążące jej atomy [28]. Przed rokiem 1920 pogląd ten był przyjmowany przez wielu badaczy. W rozważaniach Starka tkwiło już właściwie prawo równoważności fotochemicznej, które Einstein sformułował wyraźnie w 1912 r.

pisząc, że fotochemiczne rozłożenie N cząsteczek wymaga pochłonięcia energii promienistej równej $Nh\nu$, gdzie h oznacza stałą Plancka, a ν – częstość absorbowanego promieniowania [29].

Prawo równoważności, uznane później za fundamentalne prawo fotochemii, budziło w latach 1913–1920 liczne kontrowersje i było oceniane bardzo krytycznie. Przytaczając dane doświadczalne, twierdzono, że jest to prawo wyidealizowane, przybliżone, wymagające modyfikacji [13, s. 170; 11, 12, 15, 26, 30]. Przyczyna takich twierdzeń tkwiła nie tylko w częstych zapewne błędach doświadczalnych, ale także w nieostрым rozróżnianiu pierwotnych reakcji fotochemicznych, do których odnosi się prawo równoważności, od reakcji wtórnych oraz w nieznaności procesów fotofizycznych, konkurujących z fotochemicznymi.

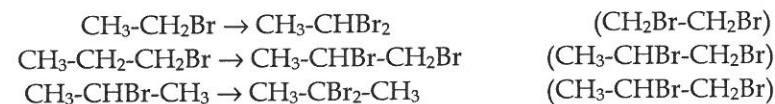
Wśród uczonych, którzy przyczynili się w początkach XX wieku do wszechstronnego rozwinięcia problematyki fotochemicznej, nie zabrakło także Polaków.

Fotochemiczne prace polskich badaczy z lat 1900 – 1918

W dziedzinie fotochemii organicznej zajmowali się chemicy polscy w tym okresie przede wszystkim reakcjami fotobromowania i fotochlorowania. Była to w dużej części kontynuacja tematyki podjętej przed 1900 rokiem przez Radziszewskiego i Schramma, a rozwijanej dalej nie bez ich współudziału i inicjatywy.

Wracając po trzydziestoletniej z górą przerwie (por. [3], tu rozdział XI) do syntez fotochemicznych, opublikował Radziszewski na przełomie stulecia notę [31]. Przedstawił w niej wyniki bromowania w świetle słonecznym bromku etylu

C_2H_5Br , 1-bromopropanu $CH_3-CH_2-CH_2Br$ i 2-bromopropanu $CH_3-CHBr-CH_3$. Celem pracy było, po pierwsze, porównanie produktów fotobromowania z produktami termicznego bromowania tych samych bromoalkanów, otrzymanymi – jak stwierdza Radziszewski – przez Wiktora Meyera⁶⁸ i jego uczniów. Po drugie, chciał Radziszewski porównać kolejność, w jakiej zachodzi fotosubstytucja bromem atomów wodoru w alkanach i w alkiłowych łańcuchach alkiłobenzenów. Wyniki fotobromowania wymienionych substratów były następujące (w nawiasach podano, według [31], produkty bromowania termicznego):



O ile więc w reakcji termicznej drugi atom Br zastępował zawsze wodór przy atomie węgla sąsiadującym z węglem już związanym z bromem, o tyle fotoreakcja prowadziła – przynajmniej w pierwszym i trzecim przypadku – do produktów odmiennych. Powstawanie 2,2-dibromopropanu $CH_3-CBr_2-CH_3$ w trzeciej z przytoczonych fotoreakcji stanowiło pewną analogię do tworzenia się dibromopochodnej etylobenzenu o wzorze $C_6H_5-CBr_2-CH_3$, w wyniku fotobromowania jego monobromopochodnej $C_6H_5-CHBr-CH_3$, co stwierdził był Schramm w pracy [32].

Treść komunikatu [31] zrelacjonowaliśmy tu dość obszernie, ponieważ jest on mało znany i trudno dziś dostępny. Można przypuszczać, że Radziszewski traktował swe doniesienie jako tymczasowe i dlatego poprzestał na ogłoszeniu go po polsku, w wydawnictwie okolicznościowym Uniwersytetu Lwowskiego. Skutkiem tego interesujący ów komunikat nie

⁶⁸ Victor Meyer (1848–1897), wybitny chemik-organik, kolejno profesor politechniki w Zurychu oraz uniwersytetów w Getyndze i Heidelbergu, twórca jednej z metod wyznaczania gęstości pary i stąd masy cząsteczkowej.

został zreferowany w „Chemisches Centralblatt”, a zawarte w nim wyniki nie dotarły ani do tomów encyklopedii Beilsteina, ani do wyczerpującego omówienia prac na temat otrzymywania halogenopochodnych węglowodorów parafinowych, jakie ogłoszono przed 1931 rokiem [33]. Należy tego żałować, gdyż z danych zawartych w tych źródłach wnosimy, że wyniki Radziszewskiego miały charakter nowatorski. Podeszły już w latach uczone nie kontynuował niestety tych badań.

Także nikt z uczniów Radziszewskiego nie zajmował się potem fotohalogenowaniem węglowodorów nasyconych. Może jednak *genius loci* sprawił, że w instytucie chemicznym Uniwersytetu Lwowskiego, wzniesionym w znacznej mierze dzięki staraniom Radziszewskiego (por. np. [34], tu rozdział IV), podjął takie badania jednaście lat później Stanisław Tołłoczko (1868–1935). Życiorys tego zasłużonego chemika został przedstawiony w rozdziale VI (por. [35]). Tołłoczko studiował chemię na rosyjskim uniwersytecie w Warszawie, doktoryzował się w Getyndze. Habilitowany z chemii fizycznej na Wydziale Filozoficznym UJ w roku 1901, został mianowany profesorem nadzwyczajnym Uniwersytetu Lwowskiego w 1905 r. W roku 1911, już jako profesor zwyczajny, objął tam, po przejściu Radziszewskiego na emeryturę, kierownictwo nowo kreowanego I Instytutu Chemicznego, przeznaczonego dla chemii nieorganicznej i fizycznej. W tym właśnie czasie zajął się m.in. fotochlorowaniem naturalnego gazu ziemnego pochodzącego ze złóż w okolicy Borysławia [36].

W opracowanej przez Tołłoczkę metodzie przepływowej, mieszanina gazu ziemnego i chloru stykała się bezpośrednio z gorącą (80–100 °C) osłoną rtęciowej lampy uwiolowej, co mogło wywierać pewien wpływ na przebieg reakcji. Chlorowaniu ulegały najpierw wyższe homologe metanu, przy powtórnych przepływie niemal czysty metan, stanowiący główny składnik gazu. Wśród rozdzielonych przez frakcjonowaną destylację produktów wyodrębnił Autor wszystkie chlorometany, di-, tetra- i heksachloroetan, dichlorek etylenu;

względny udział tych substancji zmieniał się w zależności od wyjściowego stosunku chloru do gazu ziemnego. Z przeglądu [33], w którym praca Tołłoczki jest obszernie zreferowana, wynika, że była ona pierwszym na świecie doniesieniem o fotochlorowaniu takiego gazu. Pomimo późniejszych patentów anglosaskich [33], proces ten nie znalazł praktycznych zastosowań. Z historycznego punktu widzenia warto natomiast zauważyć, że pracą [36] zapoczątkował Tołłoczko polskie badania reakcji fotochemicznych biegnących w fazie gazowej.

Oryginalne badania fotohalogenowania, inspirowane po części pracami Schramma, przeprowadził wcześniej jeszcze w pracowni Radziszewskiego Stanisław Opolski (1876–1918). Ukończył on studia chemiczne na Uniwersytecie Lwowskim, doktoryzował się w 1900 r. u Radziszewskiego, a w latach 1898–1905 był jego asystentem. Po habilitacji w roku 1905, uzyskał profesurę i został w 1911 r. kierownikiem utworzonego właśnie II Instytutu Chemicznego Uniwersytetu Lwowskiego, mającego służyć chemii organicznej [37]. W 1912 r. wydał podręcznik *Chemia organiczna* używany na uczelniach polskich do połowy naszego stulecia.

W okresie swej asystentury zainteresował się Opolski aktualnymi wówczas problemami chemii tiofenu i po raz pierwszy przeprowadził fotochlorowanie i fotobromowanie kilku jego alkilopochodnych (2-metylo-, 2-etylo-, 2-*n*-butylo- i 3-metylotiofenu). Okazało się, że w odróżnieniu od zbadanych przez Schramma alkilobenzenów, substytucji ulegały tu atomy wodoru w pierścieniu, a nie w podstawniku alkilowym. W przypadku 2-alkilopochodnych atom fluorowca lokował się przy węglu 5, tj. w bezpośrednim sąsiedztwie heteroatomu. Taki sam rezultat dawała reakcja termiczna, prowadzona w podwyższonej temperaturze, w 3-metylotiofenie natomiast ulegały wówczas substytucji także wodory grupy metylowej [38, 39]. Spostrzeżenia te posłużyły Autorowi za kanwę porównawczych rozważań o aromatycznym charakte-

rze pochodnych benzenu i tiofenu [39]. Z cytatów w monografii [13a] można wnosić, że co najmniej do 1936 r. wyniki Opolskiego stanowiły jedyne dane na temat fotochemii związków grupy tiofenu.

Bezpośrednią kontynuację badań Schramma przedstawiały dwie prace autorstwa Antoniego Korczyńskiego (1879–1929) i Józefa Salibilla (1885–1952), wykonane w II Zakładzie Chemicznym Uniwersytetu Jagiellońskiego. Po kreowaniu tego Zakładu w 1889 r., pierwszym jego kierownikiem, do roku 1910, był właśnie zaproszony ze Lwowa Julian Schramm [40]. Po roku 1900 nie prowadził on już własnych badań doświadczalnych, ale prace Korczyńskiego i Salibilla powstały, jak świadczą zawarte w nich adnotacje, z jego inicjatywy i pod jego opieką.

Dla Korczyńskiego pobyt w pracowni Schramma był tylko przejściowym etapem studiów chemicznych, które rozpoczął i ukończył na uczelniach niemieckich. Po doktoracie uzyskanym w 1902 r. na uniwersytecie w Erlangen, habilitował się na Wydziale Filozoficznym UJ w 1909 r. W odrodzonej Polsce kierował od 1919 r. katedrą chemii organicznej na Uniwersytecie Poznańskim [41]. Praca [42] była jego pierwszą publikacją naukową. Pokazał w niej, że bromowanie na świetle polimetylobenzenów przebiega odmiennie niż bromowanie mono- i dimetylobenzenów, co stwierdził był już Schramm w przypadku mezytylenu [43]. Duren i pentametylobenzen ulegały na słońcu bromowaniu w pierścieniu, a nie w grupach metylowych, dając monopochodne rdzeniowe. Heksametylobenzen w ogóle nie ulegał w tych warunkach bromowaniu. Brom udawało się wprowadzić z trudem do grup metylowych tego związku, a łatwiej do metylowych grup durenenu, tylko termicznie, w podwyższonych temperaturach [42].

Punktem wyjścia pracy J. Salibilla [44] było stwierdzenie Schramma, że *t*-butylobenzen $C_6H_5-C(CH_3)_3$ nie reaguje z bromem na świetle słonecznym [45]. Salibill sprawdził, że także chlor nie atakuje w trakcie naświetlania grup $-CH_3$ tego

alkilobenzenu, choć zastępuje atomy wodoru w jego pierścieniu. Analogiczne wyniki uzyskał działając na świetle bromem albo chlorem na *orto-t*-butylotoluen $o-CH_3-C_6H_4-C(CH_3)_3$; fotobromowanie natomiast *para-t*-butylotoluenu prowadziło do zastąpienia bromem atomu wodoru w podstawniku metylowym. Różne zachowanie się *orto*- i *para*- pochodnej tłumaczył Autor zawadą przestrzenną istniejącą w pierwszej z nich [44]. Salibill porzucił badania fotochemiczne dla elektrochemii; po promocji doktorskiej z tego zakresu (1915) pracował w szkolnictwie średnim [40, 46].

Równoległe z przedstawionymi studiami fotohalogenowania pojawiały się prace, w których tylko dorywczo uciekano się do fotochemicznej metody otrzymywania halogenopochodnych – z reguły bromowych – rozmaitych związków organicznych. I tak światowej sławy uczony St. Kostanecki⁶⁹ stosował fotobromowanie w świetle słonecznym, syntetyzując, wraz z Wiktorem Lampe⁷⁰, pochodne katechiny, barwnika należącego do grupy flawonów [50]. Wspomniany już w poprzednim rozdziale (por. [3]) Bronisław Pawlewski (1852–1917), profesor lwowskiej Szkoły Politechnicznej, bromował na słońcu produkt kondensacji benzoiny z estrem β -aminokrotonowym; uzyskany barwnik, którego wzoru jednoznacznie nie ustalił, wykazywał ciekawe własności solwatochromowe i stanowił wskaźnik kwasowo-zasadowy [51].

Prowadzone we Lwowie i Krakowie fotochemiczne syntezy halogenopochodnych węglowodorów dały też asumpt do rozległych badań fizykochemicznych. Zanim przejdziemy jednak do ich omówienia, przyjrzyjmy się pracom, w których polscy chemicy zajmowali się na początku

⁶⁹ Stanisław Kostanecki (1860–1910), chemik-organik, od 1890 r. profesor uniwersytetu w Bernie, członek Akademii Umiejętności w Krakowie, badacz barwników roślinnych, twórca chemii flawonoidów (por. np. [47], oraz [48], rozdz. 9).

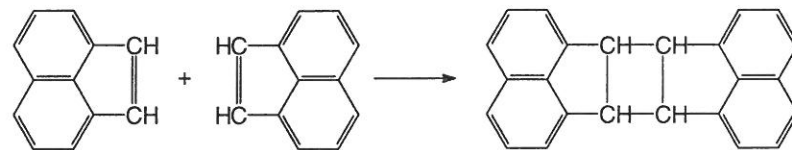
⁷⁰ Wiktor Lampe (1875–1962), chemik-organik, badacz barwników, uczeń i długoletni współpracownik St. Kostaneckiego w Bernie, od 1919 r. profesor Uniwersytetu Warszawskiego, członek PAU i PAN [49].

stulecia syntezą bądź rozkładem innych połączeń organicznych pod działaniem światła.

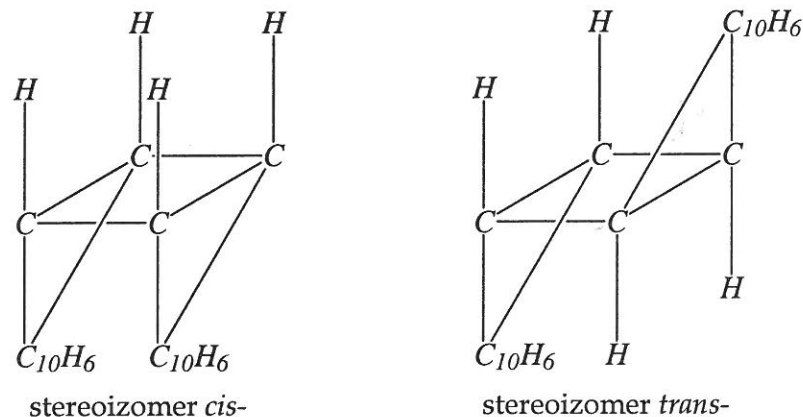
Najciekawsze z tych prac ogłosił, wraz ze współpracownikami, Karol Dziewoński (1876–1943). Życiorys tego uczonego, nakreślony obszernie w artykułach [40, 52], przypomnimy tu w skrócie. K. Dziewoński studiował chemię w lwowskiej Szkole Politechnicznej w latach 1895–1901; jeszcze w okresie studiów został asystentem Br. Pawlewskiego. W latach 1902–1906 pogłębiał swą wiedzę w zakresie chemii organicznej pracując na uczelniach szwajcarskich, ale doktoryzował się, w 1903 r., w macierzystej Szkole Politechnicznej. Kierował następnie przemysłowym laboratorium włókienniczo-kolorystycznym w Rosji. W roku 1911 został zaproszony przez Uniwersytet Jagielloński do objęcia po J. Schrammie II Zakładu Chemicznego, czyli katedry chemii organicznej, którą zajmował do 1939 r. Należał do tych profesorów UJ, którym dane było przeżyć wywiezienie przez okupantów niemieckich do obozu koncentracyjnego, skąd powrócił w 1940 r. i wziął jeszcze udział w tajnym nauczaniu uniwersyteckim. W okresie międzywojennym był członkiem wielu towarzystw naukowych, m.in. PAU i Akademii Nauk Technicznych.

Głównym przedmiotem badań K. Dziewońskiego była synteza węglowodorów o licznych pierścieniach skondensowanych, a także wielopierścieniowych układów heterocyklicznych. W pierwszych latach swej profesury zainteresował się przemianami acenaftyleny prowadzącymi do węglowodorów o większych cząsteczkach. Wraz z G. Rapalskim stwierdził, że naświetlanie benzenowych roztworów tego związku (na świetle słonecznym, w ciągu kilku dni) powoduje jego dimeryzację [53]. Powstałemu dimerowi przypisali Autorzy – głównie na podstawie identyfikacji produktu jego utlenienia

– strukturę dinaftylenocyklobutanu (który nazwali też heptacyklenem)⁷¹, powstającego w reakcji:



Już w pracy [53] okazało się, że prócz dimeru, który stanowił główny produkt fotoreakcji (t. topn. 306–307 °C), powstaje jeszcze drugi produkt, o t. topn. 232–234 °C. W pracy [55] otrzymał Dziewoński, wspólnie ze swym asystentem, Czesławem Paschalskim, większe jego ilości i wykazał, że jest to także dimer acenaftyleny o strukturze dinaftylenocyklobutanu. Autorzy nazwali ten dimer β -heptacyklenem, w odróżnieniu od poprzedniego, nazwanego przez nich α -heptacyklenem. Wyszuli oni pogląd, że odmiany α i β odpowiadają dwóm stereoizomerom heptacyklu, *cis*- i *trans*-, których struktury pokazali na reprodukowanych tu wzorach:



⁷¹ W nowszej literaturze podawana jest także nazwa cyklobuta[1.2-a:3.4-a']diacenaftylen [54].

Jako argument przemawiający za taką koncepcją przytoczono w pracy [55] identyczny wynik utleniania obu odmian dimeru za pomocą kwasu chromowego oraz różnice, jakie wykazywały produkty ich reakcji z kwasem pikrynowym, jak również z bromem. Na podstawie dostępnych wówczas danych nie można było rozstrzygnąć, któremu ze stereoizomerów odpowiadała odmiana α , a któremu odmiana β .

Wskazane prace Dziewońskiego i współpracowników stanowiły w literaturze światowej czwarte dopiero doniesienie o polimeryzacji cząsteczek węglowodorów pod wpływem światła [53]. Zawarta w tekście [55a] uwaga, że dimeryzacja zachodzi też podczas naświetlania sproszkowanego acenaftyleny, należy do wczesnych doniesień o fotoreakcjach tego rodzaju w ciele stałym. Omówienie prac [53] i [55] znalazło się w monografii [13] i w znacznie późniejszym przeglądzie [56], obejmującym badania fotodimeryzacji do roku 1950.

Przede wszystkim jednak trzeba podkreślić, że współczesny rozwój badań fotochemicznych przyniósł ogromny wzrost zainteresowania reakcjami fotocykloaddycji z wytworzeniem pierścienia cyklobutanowego, a odkryta przez Dziewońskiego reakcja fotodimeryzacji acenaftyleny stała się podręcznikowym przykładem tak zwanej cykloaddycji typu $[2\pi + 2\pi]$, [57, 58]. W nowych pracach o tej fotodimeryzacji [59, 60] potwierdzono rentgenograficznymi i chemicznymi metodami struktury obu odmian dimeru acenaftyleny, które zaproponował był Dziewoński; okazało się, że konfigurację *trans*-dinaftylenocyklobutanu ma α -heptacyklen, β -heptacyklen natomiast – konfigurację *cis*-. Potwierdzono też, i szczególnie badano, zasygnalizowany w pracach [53, 55] wpływ rozpuszczalnika na stosunek wydajności dwóch konfiguracji fotodimeru [54, 61]. W publikacjach [59–61], jak też w pracach poświęconych molekularnemu mechanizmowi fotodimeryzacji acenaftyleny [54, 62–64] cytowane są artykuły Dziewońskiego jako pionierskie. Powołują się na nie także współcześni spektroskopisci, którzy preparowali do swych

badania obie formy heptacyklenu [65]; promienie słońca zastąpiła teraz lampa rtęciowa dużej mocy.

Pokrewną, o ile można dzisiaj sądzić, reakcję fotochemiczną zaobserwował Antoni Ferdynand Ossendowski (1878–1945). Ossendowski, znany przede wszystkim jako bardzo popularny w okresie międzywojennym pisarz i podróżnik, był z wykształcenia chemikiem. Urodzony w okolicach Witebska, studiował pod koniec XIX w. chemię na uniwersytecie w Petersburgu, a w latach 1899–1900 – chemię i fizykę w Paryżu. Po powrocie do Rosji pracował przez pewien czas jako chemik i publikował artykuły poświęcone przeważnie badaniom kopalni i towaroznawstwu [66]. Fotochemii dotyczy tylko nota [67], określona przez Autora jako „komunikat tymczasowy”.

Ossendowski naświetlał naniesione na szkło warstwy żelatyny, zawierające 5% 2-fenyl-1-nitroetenu $C_6H_5-CH=CH-NO_2$. Według jego badań, światło powodowało wewnątrzcząsteczkowe przegrupowanie, w wyniku którego powstawał 2-nitrostyren $O_2N-C_6H_4-CH=CH_2$. Inne badania jednakże, zarówno dawne [68, 69], jak i najnowsze [70], wskazują, że naświetlanie krystalicznego 2-fenyl-1-nitroetenu powoduje jego dimeryzację; w pracy [70] pokazano, że polega ona na cykloaddycji, z wytworzeniem podstawionego pierścienia cyklobutanowego. Wydaje się prawdopodobne, iż w mikrokryształach substratu rozproszonych w naświetlanej warstwie żelatynowej następowała taka sama dimeryzacja. W każdym razie, o proponowanym przez Ossendowskiego fotoprzegrupowaniu brak w piśmiennictwie chemicznym – o ile można stwierdzić – innych wzmianek.

Wspomnijmy w tym miejscu o pracach z tego samego okresu, zawierających jakościowe obserwacje zmian barwy związków organicznych pod działaniem światła. St. Kostanecki odnotował zmiany barwy, jakie wykazywały roztwory kilku polimetoksylowych pochodnych benzhydrolu $C_6H_5-CH(OH)-C_6H_5$ w świetle słonecznym [71, 72]. Krótki przegląd [73] został poświęcony zjawisku wybiela-

nia barwników trójfenylometanowych w wyniku jednoczesnego działania czynników utleniających (głównie nadtlenku wodoru H_2O_2) i światła; obserwacje Autora artykułu wskazywały, że niektóre pospolite aniony mają wpływ na szybkość tego procesu.

Tematyką fotochemiczną zajął się na pewnym etapie swej wielostronnej twórczości naukowej Jan Bielecki (1869–1926), badacz w dziedzinie chemii i fizykochemii organicznej oraz biochemii, od 1919 r. kierownik katedry chemii organicznej Politechniki Warszawskiej. W opublikowanych biografjach tego uczonego [48, s. 83; 74] czytamy, że studia chemiczne rozpoczęte w 1889 r., w zrusyfikowanym Uniwersytecie Warszawskim, ukończył na politechnice w Zurychu. Pracował potem jako chemik-kolorysta w Anglii, doktoryzował się zaś (1899) i habilitował (1903) na uniwersytecie w Genewie. Po przeplatających się okresach pobytu i pracy w Szwajcarii oraz w Warszawie, przebywał od 1910 r. we Francji. Tam prowadził badania naukowe do wybuchu I wojny światowej, najpierw w Instytucie Pasteura, następnie w laboratorium fizjologicznym Sorbony. W laboratorium tym współpracował z wybitnym uczonym, Wiktorem Henrim⁷².

Wspólnie z długoletnim współpracownikiem Henriego, późniejszym profesorem Sorbony, René B. Wurmserem (1890–?) przeprowadził Bielecki fotolityczny rozkład skrobi [75]. W latach 1910–1912 studiowano w wielu laboratoriach fotochemiczną odbudowę węglowodanów; z badaniami tymi wiązano nadzieje na poznanie dróg syntezy substancji odżywczych w roślinach [75]. Bielecki i Wurmser pierwsi fotolizowali nie zhydrolizowaną uprzednio skrobię, w roztworach starannie oczyszczonych od elektrolitów. Roztwory te na-

⁷² Victor Henri (1872–1940), 1917–1918 profesor fizjologii na uniwersytecie w Moskwie, profesor chemii fizycznej uniwersytetów w Zurychu (1920–1930) i Liège (od 1931). Autor prac i monografii z psychologii, chemii biofizycznej i fizycznej, szczególnie spektroskopii i fotochemii; odkrywca zjawiska predysocjacji cząsteczek (1923).

świecili w aparaturze karuzelowej lampami rtęciowymi dość dużej mocy. Postęp fotolizy śledzili ponad 250 godzin, wykorzystując pomiary konduktometryczne i potencjometryczne. Posługując się metodami chemicznymi i spektroskopią absorpcyjną, zidentyfikowali wśród produktów fotolizy dekstryny, pentozy i heksozy, kwasy karboksylowe, formaldehyd. Praca ta była cytowana w monografiach z dziedziny fotochemii jeszcze wiele lat po ukazaniu się [13a, 76].

Wraz z V. Henrim prowadził Bielecki systematyczne badania widm absorpcyjnych różnych klas połączeń alifatycznych, wyznaczając żmudną metodą fotograficzną wartości molowych współczynników absorpcji w zależności od długości fali promieniowania ([77] i cytowane tam wcześniejsze prace Autorów). Omawianie tych prac wykracza poza temat niniejszego artykułu, jednakże na jedną z nich musimy zwrócić uwagę, gdyż wpłynęła ona na poglądy rozwijane przez fotochemików w drugim dziesięcioleciu naszego wieku. Otóż w pracy [78] Bielecki i Henri donieśli, że w widmie absorpcji formaldehydu i kilku jego homologów, w tym aldehydu octowego, można wyróżnić słabe pasmo ok. 280 nm oraz obszar silnej absorpcji w dalszym nadfiolecie. Słabe pasmo przypisali pochłanianiu grupy aldehydowej. Wkrótce potem Henri i Wurmser stwierdzili, iż promieniowanie odpowiadające temu właśnie pasmu absorpcji aldehydu octowego powoduje wielokrotnie szybszą jego fotolizę niż silniej absorbowane promieniowanie o długości fali ok. 220 nm [79]. Powołując się na pracę [78], sformułowali na tej podstawie „prawo absorpcji fotochemicznej” głoszące, że fotochemiczną reakcję wywołuje jedynie promieniowanie absorbowane przez to ugrupowanie w obrębie cząsteczki, które ulega w danej reakcji przemianie [79, 16 (dyskusja)]. Podobną koncepcję „fotochemicznej absorpcji” znajdujemy w monografii [13], gdzie także jest cytowana w tym kontekście praca [78] Bieleckiego i Henriego. Koncepcje te mają znaczenie już tylko historyczne; wiadomo dziś, że wraz ze zmianą długości fali absorbowanego

promieniowania zmienia się mechanizm i skład produktów fotolizy aldehydów, w tym aldehydu octowego (por. np. [80]). Niezależnie jednak od tego nazwisko Bieleckiego było wymieniane wśród autorów klasycznych prac o widmach absorpcji aldehydów i ketonów jeszcze w podręczniku fotochemii napisanym w latach trzydziestych [81].

Wpływ długości fali absorbowanego promieniowania na szybkość reakcji fotochemicznych stanowił jedno z zagadnień, jakie poruszał w swych badaniach kinetyki tych reakcji Ludwik Bruner (1871–1913). O życiu i działalności tego uczonego pisali obszernie w nowszych czasach dziejopisarze katedr chemicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego [40, 46].

Ludwik Bruner rozpoczął studia chemiczne na rosyjskim uniwersytecie w Warszawie, a ukończył je w roku 1893 na uniwersytecie w Dorpacie (dzisiejsze Tartu), wykonując pracę dyplomową w laboratorium znanego fizykochemika Gustawa Tammana (1861–1938). W roku akad. 1894/95 był asystentem Br. Pawlewskiego w Szkole Politechnicznej we Lwowie. Następnie, jako stypendysta Kasy im. Mianowskiego, przebywał w pracowni M. Berthelota (1827–1907) w Paryżu, gdzie zajmował się termicznymi własnościami cieczy. Z końcem 1895 r. objął asystenturę w II Zakładzie Chemicznym UJ, u J. Schramma. Doktoryzował się tam w 1898 r., a habilitował z chemii fizycznej w lwowskiej Szkole Politechnicznej (1901) i powtórnie na Uniwersytecie Jagiellońskim, gdzie uzyskał *veniam legendi* w roku 1904. Rozwijając szerokim frontem badania fizykochemiczne i prowadząc wykłady z tej dziedziny, pozostawał na etacie asystenta w II Zakładzie, nawet po nominacji na profesora nadzwyczajnego, która nadeszła w 1907 r. Niewiele lat wcześniej postawiło austriackie Ministerstwo Wyznań i Oświaty w takiej samej sytuacji innego chemika polskiego, Bronisława Lachowicza, na Uniwersytecie Lwowskim; był to niewątpliwie jeden ze sposobów oszczędzania wydatków na uczelnie galicyjskie, i tak skąpo uposażane. Dopiero w 1911 r. powstał w II Zakładzie Che-

micznym samodzielny Oddział, którego kierownictwo objął Bruner. Oddział ten był w istocie rzeczy pierwszym na ziemiach polskich odrębnym zakładem chemii fizycznej i tak był ogólnie nazywany [40]. Niespodziewana śmierć profesora Brunera w grudniu 1913 r. przerwała prace, które tam prowadzi.



Fot. 13. Ludwik Bruner (1871–1913).

Bruner był uczonym o nader szerokich horyzontach i wiedzy pogłębianej w najlepszych pracowniach fizykochemicznych Niemiec (w latach 1898 i 1903) i Anglii (w r. 1907). Wraz z licznym gronem uczniów, z których niejeden został później profesorem chemii (por. [40] i [41]), zajmował się m.in. elektrochemią niewodnych roztworów, fizykochemicznymi podstawami chemii analitycznej, promieniotwórczością. Jednakże dziedziną, której poświęcił najwięcej uwagi i prac, była kinetyka – zarówno procesów biegnących w układach nie-

jednorodnych, jak i reakcji w układach jednorodnych, w tym także reakcji fotochemicznych⁷³.

Do tematyki fotochemicznej doprowadziły Brunera rozległe studia nad kinetyką termicznych reakcji bromowania węglowodorów aromatycznych; wyniki tych studiów publikował w latach 1901–1902 [46]. Można przypuszczać, że zainteresowanie Brunera reakcjami bromowania wzbudził Schramm, który nie uczestniczył jednak w jego pracach.

Bromowaniem na świetle zajął się Bruner dopiero kilka lat później, początkowo tylko na marginesie prac, które ogłosił wspólnie ze swymi doktorantami, Anielą Janiną Dłuską i Juliuszem Vorbrodtem⁷⁴. W pracach tych wykazano, że rodzaj rozpuszczalnika wpływa na kierunek reakcji fotobromowania toluenu [83] i kilku innych alkilobenzenów [84] tak samo, jak na odpowiednie reakcje termiczne. W rozpuszczalnikach niepolarnych, jak czterochlorek węgla CCl_4 czy dwusiarczek węgla CS_2 , bromowaniu ulegały przede wszystkim alifatyczne łańcuchy podstawników, w środowiskach silnie polarnych (kwas octowy, nitrobenzen) natomiast atomy bromu były kierowane głównie do rdzenia benzenowego. Podane w pracy [83] przypuszczenie, że podstawienie w rdzeniu aromatycznym następuje – w odróżnieniu od podstawienia w bocznym łańcuchu – za pośrednictwem jonów, których powstaniu z cząsteczek bromu Br_2 sprzyja polarny rozpuszczalnik, jest w zasadzie zgodne z dzisiejszymi poglądami na mechanizm takich reakcji (por. np. [85]); zwrócił już na to uwagę I. Stroński [46]. Rozpoznanie opisanego wpływu rozpuszczalnika pozwoliło uzupełnić w pracy [84] omówione tu uprzednio wyniki Korczyńskiego [42].

⁷³ Podany w artykule [46] wykaz publikacji L. Brunera zawiera, prócz prac badawczych, liczne podręczniki, tłumaczenia i recenzje dzieł chemicznych oraz artykuły popularyzatorskie. Do tego trzeba dodać twórczość literacką Brunera, obejmującą poezje, nowele, studia krytyczne i tłumaczenia, publikowane pod pseudonimem Jan Sten [82].

⁷⁴ Niektóre dane biograficzne doktorantów L. Brunera są zawarte w artykułach [40, 46].

W całości została poświęcona pewnym aspektom kinetyki fotobromowania dopiero rozprawa [86], poprzedzona rok wcześniej wstępnym doniesieniem [87]. Współautorem tych publikacji był doktorant Brunera, Zygmunt Łahociński. Najważniejsze było w nich stwierdzenie, że po stosunkowo krótkim naświetleniu roztworu bromu w toluenie, powodującym przereagowanie tylko części bromu, reakcja bromowania biegnie nadal w ciemności. Tworzy się wówczas ten sam produkt, co w trakcie naświetlania, to znaczy atom bromu zastępuje atom wodoru w podstawniku alkilowym. W reakcji termicznej natomiast, prowadzonej w takich samych warunkach, ale bez uprzedniego naświetlania, zachodziła substytucja w pierścieniu. Autorzy nazwali opisany efekt „fotochemicznym działaniem następczym” [87]. W pracy [86] pokazali, że efekt ten występuje tylko wtedy, gdy roztwór poddawany wstępnemu naświetlaniu zawiera tlen; przy jego udziale powstaje w trakcie naświetlania jakieś nietrwałe połączenie tlenowe bromu, BrO_x , katalizujące dalszą reakcję, biegnącą już w ciemności [86, 87].

Nota [87] należy do najwcześniejszych doniesień o fotoinicjowanych reakcjach katalitycznych, do których sprowadza się „fotochemiczne działanie następcze”. Są to właśnie reakcje, w trakcie których powstaje na drodze fotochemicznej katalizator reakcji termicznej (por. np. [89]). Wcześniej od polskich badaczy opisał tego typu reakcję rosyjski fizykochemik Włodzimierz A. Kistiakowski (1865–1952) w 1900 r. [90]. Niemniej praca Brunera i Łahocińskiego także widnieje (choć z błędną datą) w zestawieniu historycznie znaczących w fotochemii osiągnięć, zamieszczonym w monografii [13, 13a].

Wszechstronne badania ilościowe kinetyki fotobromowania toluenu przedstawił Bruner w rozprawie [91], opublikowanej wspólnie z jednym ze swoich doktorantów, Stefanem Czarnieckim. Autorzy stwierdzili przede wszystkim, że śladowa nawet zawartość tlenu w naświetlanych roztworach powoduje niepowtarzalność pomiarów kinetycznych, i opra-

cowali metodę zapobiegania temu, polegającą na wprowadzeniu do roztworów znikomych ilości jodu. Wykazali następnie, że w warunkach zupełnej absorpcji wzbudzającego światła przez brom, szybkość reakcji powstawania bromku benzylu $C_6H_5CH_2Br$ jest niezależna od stężenia bromu i proporcjonalna do stężenia toluenu w roztworze. Określili wpływ różnych rozpuszczalników i temperatury na szybkość tej reakcji oraz porównali szybkości fotobromowania toluenu, licznych jego pochodnych i homologów. Usiłowali wreszcie ustalić wpływ długości fali działającego światła na szybkość reakcji, do czego jeszcze powrócimy.

Pracę Brunera i Czarneckiego omawiał obszernie w rozprawie [25] jeden z najwybitniejszych chemików-kinetyków pierwszej ćwierci XX wieku, Max Bodenstein (1871–1942), podówczas profesor politechniki w Hanowerze. Ustalone przez polskich badaczy równanie szybkości fotobromowania potwierdzało ogólniejsze rozważania Bodensteina. Wyniki dotyczące wpływu różnych czynników, a szczególnie temperatury, na tę szybkość, uznał Bodenstein za nadzwyczaj interesujące (*zweifelloos ausserordentlich interessant*) i dyskutował je w świetle aktualnych w owym czasie poglądów.

Wątki badawcze rozwinięte w pracy [91] odnajdujemy w późniejszych studiach fotochemicznych Brunera. Nadal zajmowało go hamujące działanie tlenu na niektóre reakcje fotochemiczne i sposoby zapobiegania temu zjawisku. Śledził je z kolei na przykładzie fotoaddycji bromu do wiązania etylenowego, czemu została poświęcona praca [92]. Była to ostatnia publikacja naukowa Ludwika Brunera, ogłoszona już pośmiertnie. Rozpoczęte badania kontynuował po roku 1918 współautor tej publikacji, Jan Kozak (1880–1941), późniejszy profesor UJ. Pracował on w laboratorium Brunera od 1911 r., ucząc jednocześnie w II Szkole Realnej w Krakowie [93]. Jednakże fotochemią interesował się jeszcze jako student chemii na Wydziale Filozoficznym UJ, o czym świadczy ogłoszony w 1902 r. artykuł przeglądowy [94]. Zostały w nim przedsta-

wione postępy fotochemii organicznej, głównie na podstawie prac Ciamiciana i Silbera z przełomu stulecia.

Od pracy [91] zaczęły się też dociekania Brunera dotyczące wpływu długości fali absorbowanego światła na przebieg reakcji fotochemicznych. Pionierskie badania Schramma i Zakrzewskiego [95] zdały się wskazywać, że fotobromowanie toluenu biegnie najszybciej pod działaniem światła zielono-żółtego (530–590 nm), mimo iż maksimum absorpcji bromu przypada na niebiesko-fioletowy obszar widma. Jednakże był to rezultat pomiarów półilościowych, niewolnych od systematycznych błędów (por. [3], tu rozdział XI). Bruner i Czarnecki postanowili sprawdzić przytoczony wynik. Po żmudnych pomiarach i obliczeniach, obarczonych na niektórych etapach dość znaczną niepewnością, uznali za prawdopodobne – choć wymagające potwierdzenia w dalszych badaniach – że szybkość reakcji zależy wyłącznie od energii absorbowanego w jednostce czasu promieniowania, bez względu na długość jego fali [91].

Zagadnieniem tym, które przed rokiem 1920 było – jak już nadmienialiśmy – przedmiotem licznych dociekań, zajął się znany fotochemik I. Płotnikow⁷⁵. Podał on w wątpliwość zarówno rezultat Schramma i Zakrzewskiego, jak Brunera i Czarneckiego, wnosząc na podstawie własnych doświadczeń, że reakcje fotobromowania będą najszybciej pod wpływem światła niebieskiego, o długości fali odpowiadającej wierzchołkowi absorpcji bromu [96, 97]. Jednocześnie rozwinął pogląd o istnieniu fotochemicznie aktywnych i nieaktywnych pasm w widmach absorpcyjnych [13, 96, 97]. Wyniki i koncepcje Płotnikowa zaatakował ostro Bruner, wytykając mu błędy metodyczne i niedokładność pomiarów [98]; Płotnikow nie pozostał dłużny [99]. Polemikę zakończyła krótka

⁷⁵ Iwan Płotnikow (1878–1955), w latach 1912–1917 profesor moskiewskiego uniwersytetu, 1920–1941 profesor chemii fizycznej politechniki w Zagrzebiu, autor monografii [13, 13a].

nota Brunera [100]. Z perspektywy czasu można zauważyć, że przy ówczesnym stanie wiedzy i możliwościach doświadczalnych, spór ten był właściwie nierozstrzygalny. Warto zaznaczyć, że Bruner konsekwentnie podkreślał konieczność przeprowadzenia nowych, dokładniejszych pomiarów [91, 98, 101].

Wspólnie ze swym doktorantem, Mieczysławem Królikowskim, zajmował się Bruner fotoizomeryzacją kwasu maleinowego do kwasu fumarowego w obecności bromu [102]. W takich właśnie warunkach zrealizował po raz pierwszy tę przemianę w 1895 r. J. Wislicenus⁷⁶ [2]. Pod nieobecność bromu zachodziła ona na świetle słonecznym (które wykorzystywali też Bruner i Królikowski) bardzo powoli: Ciamician i Silber osiągnęli po roku naświetlania przemianę 12,5% wyjściowej ilości kwasu maleinowego w fumarowy [103]. Może to być przykładem cierpliwości, z jaką potrafili prowadzić doświadczenia pionierzy fotochemii.

Praca [102] przyniosła pierwsze informacje o kinetyce omawianej fotoizomeryzacji. Autorzy ustalili m.in., że wywołuje ją światło absorbowane tylko przez brom i doszli do wniosku, że izomeryzacja jest tu sprzężona z reakcją fotoaddycji bromu do kwasu maleinowego. Postęp przemiany śledzili konduktometrycznie, wykorzystując różnicę przewodności elektrolitycznych kwasu maleinowego i fumarowego. Metodę tę powtórzono w późniejszej, często cytowanej pracy [104], nie wspominając w ogóle publikacji polskich autorów. Zainteresowanie Brunera zagadnieniami fotokatalizy przejawiało się najwyraźniej w pracy [105], poświęconej fotolizie kwasu szczawiowego w obecności soli uranylowych. Choć zajmowali się nią liczni badacze już wcześniej (por. [13]), to nowością było stwierdzenie Brunera i Kozaka, że wydaj-

ność tej fotolizy jest praktycznie niezależna od temperatury, zmienianej w szerokim zakresie [105]. Właściwość ta, ważna dla zastosowań aktynometrycznych, została potwierdzona w późniejszych pomiarach, prowadzonych znacznie doskonalszymi metodami; np. według pracy [106] współczynnik temperaturowy wydajności kwantowej omawianej reakcji wynosi 1,03, a więc jest istotnie bliski jedności.

Z fragmentów pracy [105] wynika, że pociągała Brunera wysunięta nieco wcześniej hipoteza, traktująca procesy fotochemiczne jako elektrolizę zachodzącą w szybkozmiennym polu elektrycznym [23]. W związku z tym wskazywał na analogię – czysto formalną – między zmodyfikowanym przez nad napięcie prawem Ohma dla elektrolizy a zależnością szybkości niektórych reakcji fotochemicznych od natężenia światła [101, 105]. Jest to przykład fałszywych tropów, jakimi nieraz błądzi myśl badaczy w toku rozwijania nauki.

Niespełna rok przed śmiercią wygłosił Bruner i opublikował referat [101]. Przedstawił w nim, nawiązując do własnych wyników, aktualne problemy kinetyki i energetyki reakcji fotochemicznych. Zaproponował też własny podział tych reakcji.

Pionierskie badania chemi- i krystaloluminescencji rozwinięte z końcem XIX w. przez Bronisława Radziszewskiego i Ernesta Bandrowskiego (por. [3], tu rozdział XI), nie znalazły kontynuatorów wśród polskich uczonych działających w początkach następnego stulecia. Odnotować można jedynie napisany w tym czasie artykuł przeglądowy [107], w którym zostały omówione prace Bandrowskiego poświęcone krystaloluminescencji.

⁷⁶ Johannes Wislicenus (1835–1902), zasłużony badacz na polu stereochemii, jeden z pionierów fotochemii organicznej (por. [2]), profesor uniwersytetu w Würzburgu, później w Lipsku.

Prace polskie z pogranicza fotochemii w początkach XX wieku

Badania z pogranicza fotochemii podejmował dorywczo – jak pod koniec poprzedniego stulecia (por. [3], tu rozdział XI) – Bronisław Pawlewski. W nocy [108] stwierdził na przykładzie licznych barwników, że fluorescencja jest na ogół znacznie czulszą od barwy własnością, gdyż wykazują ją roztwory tak rozcieńczone, że obserwacja barwy staje się już niemożliwa. W tej samej nocy opisał Pawlewski fluorescencję rozmaitych frakcji borysławskiej ropy naftowej, niesłusznie jednak przypisując tę emisję związkom alifatycznym.

Z problematyką fotochemiczną wiązały się jeszcze niektóre badania prowadzone w latach 1907–1914 przez Józefa Wierusza Kowalskiego (1866–1927), fizyka i fizykochemika. Życiorys tego wybitnego, dziś nieco zapomnianego, uczonego nakreślmy tu na podstawie obszerniejszych not biograficznych [109, 110].

Jak wielu utalentowanych Polaków z zaboru rosyjskiego, J. Wierusz Kowalski studiował, a później pracował naukowo, w zachodniej Europie. Studia fizyczne ukończył na uniwersytecie w Getyndze, doktoryzując się tam w 1889 r. Terminował następnie w berlińskiej pracowni fizycznej Augusta Kundta (1839–1894), został asystentem Wilhelma C. Röntgena (1845–1923) w Würzburgu, a w 1891 r. – asystentem przy katedrze elektrotechniki Politechniki Związkowej w Zurychu, w której uzyskał stopień inżyniera. Przedstawivszy rozprawę habilitacyjną o termodynamice mieszanin cieczy, został w 1892 r. docentem fizyki i chemii fizycznej na uniwersytecie berneńskim. W trakcie kilkakrotnych pobytów naukowych w Paryżu, w latach 1892–1894, pogłębiał swe studia w zakresie elektrotechniki i chemii. W roku 1894 podjął się zorganizowania wydziału matematyczno-przyrodniczego na

uniwersytecie we Fryburgu, obejmując tam katedrę fizyki. W ciągu dwudziestu następnych lat rozwijał na tym stanowisku żywą i wielostronną pracę naukową, przyciągając do niej wielu Polaków przebywających na emigracji. Między innymi zaproponował w 1897 r. asystenturę Ignacemu Mościckiemu i rozpoczął z nim badania syntezy tlenków azotu w łuku elektrycznym, wielokrotnie omawiane w polskiej literaturze chemicznej (np. [111]). Po wybuchu pierwszej wojny światowej działał w Szwajcarii na rzecz Polaków i sprawy polskiej. Kiedy w zajętej przez wojska niemieckie Warszawie zaczęto organizować polski uniwersytet i politechnikę, przyjechał Wierusz Kowalski do kraju, objął w obu uczelniach wykłady fizyki i włożył wiele trudu w wyposażenie nowo wybudowanego zakładu fizycznego uniwersytetu. W 1919 r. został jednak mianowany profesorem politechniki i odcięty przez to od warsztatu pracy, który stworzył. Zniechęcony tym, przeszedł do służby dyplomatycznej. Będąc w latach 1921–1924 posłem w Hadze, nawiązał jeszcze współpracę ze znakomitym kriofizykiem, laureatem Nagrody Nobla w 1913 r., H. Kammerlingh-Onnesem (1853–1926). Zmarł jako poseł Rzeczypospolitej w Ankarze.

Około 1907 roku zaczął Wierusz Kowalski badać we Fryburgu zjawiska luminescencji. Początkowo interesował się solami nieorganicznymi, ale w pracy [112] zajął się też fosforescencją substancji organicznych, naświetlanych w niskiej temperaturze. Poświęcił jej następnie prace [113–119], po części opublikowane wraz z asystentem, J. Dzierzbickim; artykuł [118] stanowi podsumowanie wcześniejszych wyników Autora.

Na fosforescencję związków organicznych zwrócono uwagę dopiero pod koniec XIX wieku [120] i przed Kowalskim zajmowali się nią nieliczni badacze (zob. cytaty w [118] i [121]). Jednakże znaczenie przytoczonych prac Wierusza Kowalskiego nie sprowadza się do tego tylko, że poruszał w nich tematykę mało jeszcze przeoraną. Były to najwcześniejsze

prace, w których poddano porównawczym badaniom dużą grupę celowo dobranych, pokrewnych związków chemicznych (benzen i 40 jego pochodnych, kilka policyklicznych węglowodorów aromatycznych), zwracając uwagę na czystość badanych substancji i na możliwość ich rozkładu pod działaniem wzbudzającego promieniowania łukowej lampy rtęciowej [113, 118].



Fot. 14. Józef Wierusz Kowalski (1866–1927).

Aby zmniejszyć wpływ resztkowych zanieczyszczeń, badał Kowalski roztwory silnie rozcieńczone, które zestalał w temperaturze ciekłego powietrza. Dzięki szczęśliwie dobranym warunkom doświadczalnym, były to pierwsze obserwa-

cje fosforescencji izolowanych cząsteczek, a w pracach [114, 116–118] – pierwsze pomiary jej widm.

Należy zauważyć, że fosforescencją nazywał Wierusz Kowalski, podobnie jak większość współczesnych mu badaczy, każdą poświatę dającą się zauważyć po przerwaniu wzbudzenia próbki [122]; nie zawsze była to fosforescencja w myśl dzisiejszej terminologii. Kowalski opisywał w swych pracach poświatę dwojakiego rodzaju. Jedną z nich, o szerokich, pozbawionych struktury widmach nazwał fosforescencją chwilową (fr. *phosphorescence instantanée*, niem. *momentane Phosphoreszenz*), gdyż pojawiała się natychmiast po przerwaniu wzbudzania i bardzo szybko gasła. Jednoznaczne odgadnięcie jej pochodzenia byłoby dziś trudne. Przypuszczenie, że w pewnych wypadkach była to emisja związana z obecnością zanieczyszczeń ([123, s. 267), zdają się potwierdzać np. dane pracy [119]. Z drugiej strony, takie cechy tej poświaty, jak bezpośrednie sąsiedztwo jej widma z długofalowym krańcem widma absorpcji badanej substancji [118] i wydłużenie czasu trwania świecenia przez obniżenie temperatury zestalonego roztworu [115] sugerują, że była to niekiedy tak zwana obecnie opóźniona fluorescencja typu E (aktywowana termicznie – por. np. [124]).

Drugi rodzaj poświaty nazwał Wierusz Kowalski fosforescencją narastającą (fr. *phosphorescence progressive*, niem. *progressive Phosphoreszenz*), gdyż obserwował stopniowy wzrost jej natężenia w trakcie wzbudzania próbek. W odróżnieniu od „fosforescencji chwilowej”, widma tej emisji, które zdołał sfotografować, składały się z wąskich pasm. Porównanie zebranych w pracy [118] liczb falowych tych pasm z liczbami falowymi silnych pasm w obecnie badanych, dobrze rozdzielonych widmach fosforescencji – np. benzenu [125], toluenu i ksylenów [126], mezytylenu [127] – pozwala stwierdzić bardzo dobrą zgodność. Świadczy ona, że „fosforescencja narastająca” Kowalskiego była fosforescencją w dzisiejszym rozumieniu tego terminu. Jak obecnie wiadomo, fosforescencja

cząstek organicznych jest wynikiem przejść elektronowych z ich wzbudzonych stanów trypletowych do stanów podstawowych (por. np. [124]). Wynikające z danych widmowych Kowalskiego energie stanów trypletowych uprzednio wymienionych i niektórych innych związków (np. fenolu, kwasu benzoowego) są zgodne ze znanymi dzisiaj z dokładnością lepszą niż 0,02 eV (por. np. [128]). Był więc Wierusz Kowalski pierwszym właściwie badaczem stanów trypletowych, tak ważnych w fotochemii związków organicznych (por. np. [124]), choć o istnieniu i roli tych stanów nic jeszcze za jego życia nie wiadano.

Publikacje Wierusza Kowalskiego przypomniano po trzydziestu latach od ich ogłoszenia w podstawowych pracach o fosforescencji organicznych cząsteczek [129, 130]. Wyniki jego były obszernie omawiane w dawniejszych monografiach [121, 131], a w drugiej połowie naszego stulecia są nadal wzmiankowane w monografiach z zakresu luminescencji i fotochemii związków organicznych [123, 132] czy niskotemperaturowych metod spektroskopii [133].

Dodajmy, że J. Wierusz Kowalski upatrywał w teorii kwantów rozwiniętej przez Plancka i Einsteina jedyną racjonalną podstawę opisu zjawisk absorpcji światła, luminescencji i procesów fotochemicznych. Podkreślał też znaczenie prawa równoważności fotochemicznej Einsteina–Starka, nie docenianego jak już wspominaliśmy – przez wielu współczesnych mu badaczy [134].

Uwagi końcowe

Jeśli pominiemy opracowania fototechniczne, związane bezpośrednio z fotografią (omówione np. w monografii [135]), to stwierdzamy, że fotochemicy polscy zajmowali się na początku XX wieku wyłącznie związkami organicznymi. W dziedzinie syntezy głównym tematem ich zainteresowania

były – jak w poprzednim stuleciu – procesy fotohalogenowania. Reakcje fotochlorowania i fotobromowania, przeważnie związków aromatycznych, stały się – rzecz można – polską specjalnością; na traktujących o nich stronicach monografii z 1920 roku [13] cytowani są niemal wyłącznie polscy autorzy. Późniejsze badania mechanistyczne i opracowania nowych metod fotohalogenowania sprawiły, że prace ich straciły w dużej mierze swą aktualność. Niemniej odegrały one istotną rolę w rozwoju fotochemii organicznej. Próbę czasu wytrzymało – jak wskazaliśmy – dokonane przez K. Dziewońskiego odkrycie fotodimeryzacji acenaftyleny.

Jedynym w omówionym tu okresie uczonym polskim, który zajmował się fizykochemicznymi aspektami reakcji fotochemicznych, był Ludwik Bruner. Poruszał on w swych pracach niemal wszystkie aktualne wtedy problemy kinetyki tych reakcji, uczestniczył w polemikach i dyskusjach fotochemików na forum międzynarodowym [16] (dyskusja), [98]. Jeszcze w latach trzydziestych prace Brunera były wielokrotnie cytowane w monografii [13a].

Współczesny historyk fotochemii organicznej opublikował w 1988 r. mapę Europy z końca XIX w. z naniesionymi na nią nazwiskami ośmiu wybitnych twórców tej dyscypliny z lat 1865–1895 [1]. Figuruje wśród nich, w pobliżu Lwowa, nazwisko Schramma; dodalibyśmy przy nim nazwisko Radziszewskiego. W ciągu następnego ćwierćwiecza względny udział polskich badaczy w rozwoju fotochemii niewątpliwie zmalał, pomimo cennych niekiedy wyników, które przypomnieliśmy w tym artykule. Sprawił to przede wszystkim rozwój podstawowych badań fotochemicznych w bogatych krajach europejskich, szczególnie w Niemczech. Od przełomu stulecia rosła tam szybko liczba pracowni uniwersyteckich, w których uprawiano fotochemię, a pracownie te były zaopatrywane w specjalną, na ogół kosztowną, aparaturę. Tymczasem badacze polscy mieli do dyspozycji wciąż te same, ciasne i ubogo wyposażone laboratoria trzech uczelni galicyjskich,

chronicznie przez rząd austriacki niedofinansowywanych [46, 136]. W ostatnich latach zaborów zaczęto wprawdzie reaktywować polskie szkolnictwo wyższe i życie naukowe także w Warszawie [137], ale rozwinięcie tam nowych badań doświadczalnych nie było jeszcze w tym czasie możliwe. Lepsze warunki pracy badawczej znajdowały nieliczne jednostki, które zdołały wyrobić sobie pozycję w obcych ośrodkach naukowych, jak Bielecki czy Wierusz Kowalski.

Zmianę sytuacji badaczy polskich przyniosło dopiero odzyskanie w 1918 roku własnej państwowości.

Podziękowania

Autor dziękuje Panu Profesorowi Ursowi P. Wildowi (Zurich) za kserokopie prac J. Wierusza Kowalskiego drukowanych w „Archives des sciences physiques et naturelles”, Genève, a Panu Profesorowi Zbigniewowi R. Grabowskiemu za użyczenie trudno dostępnych pozycji [14] i [129] cytowanego piśmiennictwa. Panu Profesorowi J. Godeaux, Sekretarzowi Generalnemu Société Royale des Sciences de Liège, składa autor podziękowanie za uprzejme przysłanie biografii V. Henriego. Za cenną dyskusję jest autor wdzięczny Pani dr hab. Halinie B. Smolińskiej, a za rady dotyczące nazewnictwa związków organicznych – Panu Profesorowi Przemysławowi Mastalerzowi. Praca niniejsza była sponsorowana przez Dział Nauki Politechniki Wrocławskiej.

Piśmiennictwo cytowane

- [1] H. D. Roth, *Organic Photochemistry One Hundred Years Ago*, EPA Newsletters, 1988, No. 32, 1.
- [2] H. D. Roth, *Die Anfänge der organischen Photochemie*, Angew. Chem., 1989, **101**, 1220.
- [3] Z. Ruziewicz, *Fotochemia w pracach dawnych badaczy polskich. Część I. Wiek dziewiętnasty*, Wiad. Chem., 1997, **51**, 383.
- [4] V. Carassiti, *History of Photochemistry at the University of Bologna. A Search for the Motivation of Research*, EPA Newsletters, 1988, No. 33, 11.
- [5] A. Coehn, *Studien über photochemische Gleichgewichte. IV. Das Lichtgleichgewicht Knallgas-Wasserdampf*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1910, **43**, 880.
- [6] D. Berthelot, H. Gaudechon, *Sur la dissociation des composés gazeux par la lumière; gaz hydrogénés des familles de l'azote et du carbone; gaz divers*, C. R. Acad. Sci., 1913, **156**, 1243.
- [7] D. Berthelot, H. Gaudechon, *Sur les réactions d'addition entre l'oxyde de carbone et d'autres gaz sous l'influence des rayons ultraviolets*, C. R. Acad. Sci., 1913, **157**, 129.
- [8] O. Schott, *Über eine neue Ultraviolet-Quecksilberlampe (Uviol-Lampe)*, Z. Angew. Chem., 1905, **18**, 615.
- [9] R. Luther, F. Weigert, *Über umkehrbare photochemische Reaktionen im homogenen System. Anthracen und Dianthracen. I*, Z. Phys. Chemie, 1905, **51**, 297; *II*, *ibid.*, 1905, **53**, 385.
- [10] M. Wildermann, *Über chemische Dynamik und Statik unter dem Einfluß des Lichtes*, *ibid.*, 1903, **42**, 257.
- [11] V. Henri, R. Wurmser, *Énergie absorbée dans les reactions photochimiques*, C. R. Acad. Sci., 1913, **156**, 1012.
- [12] V. Henri, R. Wurmser, *Action des rayons ultraviolets sur l'eau oxygénée*, *ibid.*, 1913, **157**, 126.
- [13] J. Plotnikow, *Allgemeine Photochemie*, W. de Gruyter & Co., Berlin-Leipzig, 1920.
- [13a] J. Plotnikow, *Allgemeine Photochemie*, [wyd. II, zmienione], W. de Gruyter & Co., Berlin-Leipzig, 1936.
- [14] P. P. Łazariew, *Osnowy uczenia o chemicznym diejstwie światła. Cz. I. Obszczaja fotochimija*, Naucz. Chim.-tiechn. izd., Pietrograd, 1919.
- [15] F. Weigert, *Über reale photochemische Vorgänge*, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem., 1917, **23**, 357.

- [16] M. Bodenstein, *Photochemische Kinetik des Chlorknallgases*, *ibid.*, 1913, 19, 836.
- [17] M. Bodenstein, *Die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff*, *ibid.*, 1916, 22, 53.
- [18] M. Bodenstein, *Die Zersetzung des Jodwasserstoffgases im Licht*, *Z. Phys. Chemie*, 1897, 22, 23.
- [19] E. Goldberg, *Beitrag zur Kinetik photochemischer Reaktionen. Die Oxydation von Chinin durch Chromsäure*, *ibid.*, 1902, 41, 1.
- [20] [M.] Berthelot, *Recherches sur les relations qui existent entre les énergies lumineuses et les énergies chimiques*, *Ann. Chim. Phys. [Paris]*, 1898, 7 sér., 15, 332.
- [21] G. Lemoine, *Transformation du styrolène en métastyrol* **Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.ène sous l'influence de la lumière**, *C. R. Acad. Sci.*, 1899, 129, 719.
- [22] J. M. Eder, *Geschichte der Photographie*, Verl. W. Knapp, Halle (Saale), 1932, s. 584.
- [23] A. Byk, *Zur thermodynamischen und elektrochemischen Berechnung chemischer Reaktionen*, *Z. Phys. Chemie*, 1908, 62, 454.
- [24] F. Weigert, *Über chemische Lichtwirkungen. V. Photochemische Erscheinungen an Farbstofflösungen*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1910, 43, 164.
- [25] M. Bodenstein, *Eine Theorie der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeiten*, *Z. Phys. Chemie*, 1913, 85, 329.
- [26] M. Trautz, *Das Gesetz der thermodynamischen Vorgänge (Zusammenfassung) und das der photochemischen Vorgänge*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1918, 102, 81.
- [27] A. Einstein, *Ueber einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, *Ann. Physik*, 1905, [4] 17, 132.
- [28] J. Stark, *Weitere Bemerkungen über die thermische und chemische Absorption in Bandenspektrum*, *Physik. Z.*, 1908, 9, 889.
- [29] A. Einstein, *Thermodynamische Begründung des photochemischen Äquivalentgesetzes*, *Ann. Physik*, 1912, [4] 37, 832.
- [30] E. Warburg, *Quantentheoretische Grundlagen der Photochemie*, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, 1920, 26, 54.
- [31] B. Radziszewski, *O działaniu bromu na bromki alkylów alifatycznych. Księga pamiątkowa Uniwersytetu Lwowskiego dla uczczenia pięćsetnej rocznicy fundacji Jagiellońskiej Uniwersytetu Krakowskiego*, nakł. Uniw. Lwowskiego, Lwów 1900, s. 1–5.
- [32] J. Schramm, *Ueber den Einfluß des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reaktionen beim Bromieren aromatischer Verbindungen*. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1885, 18, 350–355; [też:] *O wpływie światła na chemiczne podstawienie*, *Rozpr. Sprawozd. Wydz. Mat. Przyr. AU*, 1887, 16, 90–125
- [33] G. Egloff, R. E. Schaad, C. D. Lowry Jr., *The Halogenation of the Paraffin Hydrocarbons*, *Chem. Revs.*, 1931, 8, 1.
- [34] Z. Ruziewicz, *Początki chemii fizycznej na Uniwersytecie Lwowskim – Bronisław Lachowicz jako fizykochemik*, *Wiad. Chem.*, 1996, 50, 535.
- [35] Z. Ruziewicz, *Stanisław Tołłoczko (1868–1935) – jeden z pierwszych fizykochemików polskich*, *ibid.*, 1985, 39, 379.
- [36] S. Tołłoczko, *O chlorowaniu naturalnych gazów naftowych. Część II. Chlorowanie pod wpływem promieni lampy rtęciowej (uwolowej)*, *Rozpr. Wydz. Mat. Przyr. AU*, 1912, 52A (ser. III, 12A), 307–316.
- [37] S. M. Brzozowski, *Opolski Stanisław*, [w:] *Polski Słownik Biograficzny*, t. 24, Ossolineum, Wrocław, 1979, s. 131.
- [38] St. Opolski, *Wpływ światła i ciepła na chlorowanie i bromowanie homologów tiofenu*, *Rozpr. Wydz. Mat. Przyr. AU*, 1904, 44A (ser. III, 4A), 205–215.
- [38a] St. Opolski, *Über den Einfluß des Lichtes und der Wärme auf die Chlorierung und Bromierung der Tiophenhomologe*, *Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie, Cl. Sci. Math. Nat.*, 1904, 727–733.
- [39] St. Opolski, *Wpływ światła i ciepła na chlorowanie i bromowanie homologów tiofenu (Część II)*, *Rozpr. Wydz. Mat. Przyr. AU*, 1905, 45A (ser. III, 5A), 145–155.
- [39a] St. Opolski, *Über den Einfluß des Lichtes und der Wärme auf die Chlorierung und Bromierung der Tiophenhomologe. II. Teil*, *Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie, Cl. Sci. Math. Nat.*, 1905, 548–557.
- [40] Z. Wojtaszek, *Zarys historii katedr chemicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego*, [w:] *Studia z dziejów katedr Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego*, PWN, Kraków, 1964, s. 133.
- [41] M. Sarnecka-Keller, *Korczyński Antoni*, [w:] *Polski Słownik Biograficzny*, t. 14, Ossolineum, Wrocław, 1968–1969, s. 48.
- [42] A. Korczyński, *O działaniu bromu na durol, pięciometylobenzol i sześciometylobenzol*, *Rozpr. Wydz. Mat. Przyr. AU*, 1902, 42A (ser. III, 2A), 11–21.
- [42a] A. Korczyński, *Über die Einwirkung des Broms auf das Durol, Penta- und Hexamethylbenzol*, *Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie, Cl. Sci. Math. Nat.*, 1902, 14–18.
- [43] J. Schramm, *Ueber den Einfluß des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reaktionen bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen. (Vierte Mittheilung)*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1886, 19, 212–218; [też:] *O wpływie światła na chemiczne podstawienie*, *Rozpr. Sprawozd. Wydz. Mat. Przyr. AU*, 1887, 16, 90–125.
- [44] J. Salibill, *Działanie światła na bromowanie orto- i para-butylotoluoli trzeciorzędnych oraz na chlorowanie trzeciorzędnego butylotoluolu i orto-*

- butylotoluolu, Rozpr. Wydz. Mat. Przyr. AU, 1910, 50A, (ser. III, 10A), 311–316.
- [44a] J. Salibill, *Über die Wirkung des Lichtes auf die Bromierung der tertiären Ortho- und Para-Butyltoluole und die Chlorierung des tertiären Butylbenzols und Ortho-Butyltoluols*, Bul. Intern. Acad. Sci. Cracovie, Cl. Sci. Math. Nat., Sér. A, 1910, 606–608.
- [45] J. Schramm, *Über den Einfluß des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reaktionen bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen. Aromatische Kohlenwasserstoffe mit einer nicht normalen Seitenkette*, Sitzungsber. Akad. Wien, Math. Naturwiss. Cl., Abt. IIb, 1888, 97, 723–734; [przedruk w:] *Monatsh. Chem.*, 1888, 9, 842–853.
- [46] I. Stroński, *Pierwszy zakład chemii fizycznej w Polsce*, *Studia i Mat. z Dziejów Nauki Pol.*, ser. C, 1964, zes. 9, 107.
- [47] M. Sarnecka-Keller, *Kostanecki Stanisław*, [w:] *Polski Słownik Biograficzny*, t.14, Ossolineum, Wrocław, 1968–1969, s. 334.
- [48] I. Z. Siemion, *Reakcje imienne chemików Polaków*, PWN, Warszawa, 1987.
- [49] H. Sarnecki, *Lampe Wiktor*, [w:] *Polski Słownik Biograficzny*, t.16, Ossolineum, Wrocław, 1971, s. 431.
- [50] St. v. Kostanecki, V. Lampe, *Zur Kenntniss des Catechins*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1906, 39, 4007–4014.
- [51] Br. Pawlewski, *Kondensacja benzoiny z estrem β -amidokrotonowym*, *Chemik Polski*, 1907, 7, 361–362.
- [52] K. Łopata, Z. Kluz, *Karol Dziewoński i Jego uczniowie*, [w:] *Szkoły naukowe chemików polskich* (red. R. Mierzecki), wyd. Polskie Tow. Chemiczne, Warszawa 1993, s. 128.
- [53] K. Dziewoński, G. Rapalski, *Über die photochemische Umwandlung des Acenaphthylens. I.*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1912, 45, 2491–2495.
- [53a] K. Dziewoński, G. Rapalski, *Über die photochemische Umwandlung des Acenaphthylens. I. Teil. Synthese des Heptacyklens (Dinaphthylencyklobutans)*, *Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie, Cl. Sci. Math. Nat., Sér. A*, 1912, 714–720.
- [54] I.-M. Hartmann, W. Hartmann, G. O. Schenck, *Zum Mechanismus der sensibilisierten und unsensibilisierten Photodimerisation von Acenaphthylene in Lösung*, *Chem. Ber.*, 1967, 100, 3146.
- [55] K. Dziewoński, C. Paschalski, *Über die photochemische Umwandlung des Acenaphthylens. II.*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1913, 46, 1986–1992.
- [55a] K. Dziewoński, C. Paschalski, *Über die photochemische Umwandlung des Acenaphthylens. II Teil. Synthese von zwei stereoisomeren Heptacyklenen (Dinaphthylencyklobutanen)*, *Bull. Acad. Sci. Cracovie, Cl. Sci. Math. Nat., Sér. A*, 1913, 326–334.
- [56] A. Mustafa, *Dimerization Reactions in Sunlight*, *Chem. Revs.*, 1952, 51, 1.
- [57] D. O. Cowan, R. L. Drisko, *Elements of Organic Photochemistry*, Plenum Press, New York & London, 1976, rozdz. 10.1.
- [58] *Einführung in die Photochemie* (red. H. G. O. Becker), II Aufl., VEB Deutscher Verl. der Wissenschaften, Berlin, 1983, rozdz. 10.3.1.
- [59] J. D. Dunitz, L. Weissman, *The constitution of the dimer of acenaphthylene*, *Acta Crystallogr.*, 1949, 2, 62.
- [60] G. W. Griffin, D. F. Veber, *cis,cis,cis-1,2,3,4-tetracarboxymethoxycyclobutane; Structure of β -Heptacyclene*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82, 6417.
- [61] R. Livingston, Kei Sin Wei, *Reversible Photochemical Dimerization of Acenaphthylene. I.*, *J. Phys. Chem.* 1967, 71, 541.
- [62] E. J. Bowen, J. D. F. Marsh, *The Photochemical Dimerisation of Acenaphthylene*, *J. Chem. Soc.*, 1947, 109.
- [63] D. O. Cowan, R. L. E. Drisko, *The Photodimerization of Acenaphthylene. Mechanistic Studies*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 6286.
- [64] D. O. Cowan, J. C. Koziar, *Heavy-Atom Effects on the Spin-Forbidden Processes of Acenaphthylene*, *ibid.*, 1975, 97, 249.
- [65] W. I. Michajlenko, Ju. R. Ried'kin, *Elektronno-kolebatielnyje spiektry produktow fotochimizskich priewraszczenij acenaftilena*, *Opt. Spiekt.*, 1975, 38, 493.
- [66] W. Michałowski, Ossendowski Antoni, [w:] *Polski Słownik Biograficzny*, t. 24, Ossolineum, Wrocław, 1979, s. 381.
- [67] A. Ossendowski, *O nowej reakcji fotochemicznej. (Komunikat tymczasowy)*, *Chemik Polski* 1907, 7, 197–198.
- [68] B. Prieb, *Ueber die Einwirkung des Benzaldehyds auf Nitromethan und Nitroäthan-Derivate des Phenylnitroäthylens*, *Liebigs Ann. Chem.*, 1884, 225, 319.
- [69] J. Meisenheimer, F. Heim, *Ueber Phenylnitroäthylen*, *ibid.*, 1907, 355, 260.
- [70] D. B. Miller, P. W. Flanagan, H. Shechter, *Structure and Photochemistry of the Photodimer of trans- β -Nitrostyrene*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, 3912.
- [71] St. v. Kostanecki, V. Lampe, *Zur Kenntniss des Maclurins*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1906, 39, 4014–4021.
- [72] St. v. Kostanecki, J. Tambor, *Synthese des Maclurin-pentamethyläthers*, *ibid.*, 1906, 39, 4022–4027.
- [73] T. Rolla-Dobiński, *Kilka słów o wpływie światła na barwniki organiczne*, *Chemik Polski*, 1911, 400–401.
- [74] R. Małachowski, *Wspomnienie o ś.p. Janie Bieleckim i jego działalności naukowej*, *Rocz. Chem.*, 1926, 6, 849.

- [75] J. Bielecki, R. Wurmser, *Über die Wirkung ultravioletter Strahlen auf Stärke*, *Biochem. Z.*, 1912, **43**, 154–164.
- [75a] J. Bielecki, R. Wurmser, *O działaniu promieni ultrafioletowych na skrobię*, *Kosmos*, 1912, **37**, 679–689.
- [75b] J. Bielecki, R. Wurmser, *Action de rayons ultraviolets sur l'amidon*, *C. R. Acad. Sci.*, 1912, **154**, 1429–1432.
- [76] W. A. Noyes Jr., P. A. Leighton, *The Photochemistry of Gases*, Reinhold Publ. Corp., New York, 1941, Appendix S-II.
- [77] J. Bielecki, V. Henri, *Quantitative Untersuchungen über die gegenseitige Beeinflussung zweier Chromophore bei der Absorption ultravioletter Strahlen. Vorausberechnung der Absorptionskurve. V.*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1914, **47**, 1690–1718.
- [78] J. Bielecki, V. Henri, *Étude quantitative de l'absorption des rayons ultraviolets par les alcools, aldéhydes et cétones de la série grasse*, *C. R. Acad. Sci.*, 1912, **155**, 456–458.
- [79] V. Henri, R. Wurmser, *Loi de l'absorption photochimique élémentaire*, *ibid.*, 1913, **156**, 230.
- [80] J. A. Barltrop, J. D. Coyle, *Excited States in Organic Chemistry*, J. Wiley & Sons, London-New York, 1975, s. 181.
- [81] K. F. Bonhoeffer, P. Harteck, *Grundlagen der Photochemie*, Verl. Th. Steinkopff, Dresden-Leipzig, 1933, par. 16.
- [82] T. Estreicher, *Bruner Ludwik*, [w:] *Polski Słownik Biograficzny*, t. 3, nakł. PAU, Kraków, 1937, s. 21.
- [83] L. Bruner, J. Dłuska, *Chemische Dynamik der Bromierung des Toluols*, *Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie, Cl. Sci. Math. Nat.*, 1907, 691–730.
- [84] L. Bruner, J. Vorbrodts, *Einfluß der Lösungsmittel auf die Verteilung der Isomere*, *ibid.*, 1909, 221–238.
- [85] P. Mastalerz, *Mechanizmy reakcji w chemii organicznej*, WNT, Warszawa, 1970, rozdz. XI.
- [86] L. Bruner, Z. Łahociński, *Photokinetik der Bromsubstitution. II Teil. Der Verlauf und die Faktoren der chemischen Nachwirkung*, *Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie, Cl. Sci. Math. Nat., Sér. A*, 1910, 560–593.
- [87] L. Bruner, Z. Łahociński, *Über photochemische Nachwirkung*, *Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie, Cl. Sci. Math. Nat.*, 1909, 265–267.
- [88] L. Bruner, *Badania dynamiczne nad reakcją bromowania*, *Kosmos*, 1910, **35**, 550–556.
- [89] Z. Stasicka, *Homogeniczne układy fotokatalityczne z udziałem kompleksów metali przejściowych*, *Wiad. Chem.*, 1985, **39**, 571.
- [90] W. Kistiakowsky, *Versuche über die Lichtempfindlichkeit des Wasserstoffsperoxyds in wässrigen Lösungen beim Zusatz von Blutlaugensalzen*, *Z. Phys. Chemie*, 1900, **35**, 431.
- [91] L. Bruner, S. Czarnecki, *Photokinetik der Bromsubstitution. I. Teil. Der Verlauf der Lichtreaktion*, *Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie, Cl. Sci. Math. Nat. Sér. A*, 1910, 516–559.
- [92] L. Bruner, J. Kozak, *Photokinetik der Bromaddition. I. Teil. Über den negativen Einfluß des Sauerstoffs auf den Verlauf der Bromaddition an Acetylendichlorid unter der Wirkung des Lichtes*, *ibid.*, 1915, 211–235.
- [93] L. Musiał, Kozak Jan Józef, [w:] *Polski Słownik Biograficzny*, t. 14, Ossolineum, Wrocław, 1968–1969, s. 592.
- [94] J. Kozak [w druku „Kazak”], *O najnowszych badaniach nad wpływem światła na niektóre związki organiczne*, *Chemik Polski*, 1902, **2**, 751–755 i 778–782.
- [95] J. Schramm, I. Zakrzewski, *Spektraluntersuchungen über die Energie der Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe*, *Sitzungsber. Acad. Wien, Math. Naturwiss. Cl., Abt. IIb*, 1887, **96**, 8–18; [przedruk w:] *Monatsh. Chem.*, 1887, **8**, 299–309.
- [96] J. Plotnikow, *Photochemische Studien. V. Lichtabsorptionsmessungen an Farbstoff- und Bromlösungen*, *Z. Phys. Chemie*, 1912, **79**, 357.
- [97] J. Plotnikow, *Photochemische Studien. VI. Über die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit von Brom*, *ibid.*, 1912, **79**, 641.
- [98] L. Bruner, *Wellenlänge und Reaktionsgeschwindigkeit*, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, 1913, **19**, 555–558.
- [99] J. Plotnikow, *Über die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit bei Lichtreaktionen*, *ibid.*, 1913, **19**, 753.
- [100] L. Bruner, *Nochmals zur Frage: Wellenlänge und Reaktionsgeschwindigkeit. (Antwort an Herrn J. Plotnikow)*, *ibid.*, 1913, **19**, 885–886.
- [101] L. Bruner, *O chemicznem działaniu światła*, *Kosmos*, 1913, **38**, 339–354.
- [102] L. Bruner, M. Królikowski, *Zur Kenntnis der photochemischen Umlagerung der Maleinsäure*, *Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie, Cl. Sci. Math. Nat., Sér. A*, 1910, 192–208.
- [103] G. Ciamician, P. Silber, *Chemische Lichtwirkung (VII. Mitteilung)*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1903, **36**, 4266.
- [104] A. Kailan, *Über das Gleichgewicht und gegenseitige Umwandlungsgeschwindigkeit von Fumar- und Maleinsäure im Lichte einer Quarzquecksilberlampe*, *Z. Phys. Chemie*, 1914, **87**, 333.
- [105] L. Bruner, J. Kozak, *Zur Kenntnis der Photokatalyse. I. Die Lichtreaktion in Gemischen: Uransalz + Oxalsäure*, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, 1911, **17**, 354–360.
- [106] W. G. Leighton, G. S. Forbes, *Precision Actinometry with Uranyl Oxalate*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 3139.
- [107] A. Prokopeczko, *O świeceniu podczas krystalizacji*, *Chemik Polski*, 1902, **2**, 169–177.

- [108] B. Pawlewski, *O natężeniu barwy i fluorescencji ciał*, Chemik Polski, 1910, **10**, 169–174.
- [109] L. Klecki, *Ś.P. Józef Wierusz Kowalski*, Sprawozd. Prace PTF, 1929, **4**, 1.
- [110] B. Średniawa, S. Zabiello, *Kowalski Józef Wierusz-*, [w:] *Polski Słownik Biograficzny*, t. 14, Ossolineum, Wrocław, 1968–1969, s. 558.
- [111] I. Pollo, *Wytwarzanie tlenków azotu – polskie prace z początku XX wieku*, Wiad. Chem., 1991, **45**, 599.
- [112] J. de Kowalski, *Sur la phosphorescence à basse température*, C. R. Acad. Sci., 1907, **145**, 1270–1272.
- [113] J. Dzierzbicki, J. Kowalski, *Über die Phosphoreszenz von organischen Substanzen bei niedrigen Temperaturen*, Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie, Cl. Sci. Math. Nat., 1909, 724–731.
- [113a] J. de Kowalski, J. Dzierzbicki, *La phosphorescence aux basses températures de quelques substances organiques*, Archives de sciences physiques et naturelles, Genève [Skraćane dalej: Arch. sci. phys. nat. Genève], 1909, [4] **28**, 227–236.
- [114] J. de Kowalski, *Beiträge zur Kenntnis der Lumineszenz. IV. Absorption und Phosphoreszenz gewisser organischer Verbindungen*, Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie, Cl. Sci. Math. Nat., Sér. A, 1910, 17–22.
- [115] J. de Kowalski, *La phosphorescence progressive à basse température*, C. R. Acad. Sci., 1910, **151**, 810–812.
- [116] J. de Kowalski, J. de Dzierzbicki, *Sur le spectre de phosphorescence progressive des composés organiques à basse température*, *ibid.*, 1910, **151**, 943–945.
- [117] J. de Kowalski, J. de Dzierzbicki, *Influence de groupements fonctionnels sur le spectre de phosphorescence progressive*, *ibid.*, 1911, **152**, 83–85.
- [118] J. von Kowalski, *Untersuchungen über Phosphoreszenz organischer Verbindungen bei tiefen Temperaturen*, Physik. Z., 1911, **12**, 956–969.
- [118a] J. de Kowalski, *Recherches sur la phosphorescence de composés organiques à basse température*, Arch. sci. phys. nat. Genève, 1912, [4] **33**, 5–27.
- [119] F v. Hauer, J. v. Kowalski, *Zur Photometrie der Lumineszenzerscheinungen*, Physik. Z., 1914, **15**, 322–327.
- [120] E. Wiedemann, G. C. Schmidt, *Über Lichtemission organischer Substanzen im gasförmigen, flüssigen und festen Zustand*, [Wiedemann's] Ann. Phys. Chem., 1895, N. F. **56**, 18.
- [121] P. Lenard, R. Tomaschek, *Phosphoreszenz und Fluoreszenz*, 1. Teil, rozdz. VIC: *Organische Phosphore*, [w:] *Handbuch der Experimentalphysik* (W. Wien, F. Harms, H. Lenz wyd.), B. 23, 1. Teil.
- [122] J. de Kowalski, *Beiträge zur Kenntnis der Lumineszenz*, Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie, Cl. Sci. Math. Nat., 1908, 749–764.
- [123] Th. Förster, *Fluoreszenz organischer Verbindungen*, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1951, rozdz. XII.
- [124] J. A. Barltrop, J. D. Coyle, *Fotochemia – podstawy*, tłum z ang., PWN, Warszawa 1987.
- [125] J. D. Spangler, N. G. Kilmer, *Electronic Spectra of Benzene in Cyclohexane at 77 °K*, J. Chem. Phys., 1968, **48**, 698.
- [126] A. Schmillen, R. Legler, *Lumineszenz organischer Substanzen*, [w:] *Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen*, Neue Serie, Gruppe II, B. 3, Springer Verl., Berlin-Heidelberg-New York, 1967, ss. 259–262.
- [127] P. P. Dikun, B. Ja. Swieszchnikow, *Issledowanije spiekttra fosforiescencji miezitolena*, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1949, **65**, 827.
- [128] D. S. McClure, *Triplet-Singlet Transitions in Organic Molecules. Lifetime Measurements of the Triplet State*, J. Chem. Phys., 1949, **17**, 905.
- [129] A. Terenin, *Photochemical Processes in Aromatic Compounds*, Acta Physicochim. U.R.S.S., 1943, **18**, 210.
- [130] G. N. Lewis, M. Kasha, *Phosphorescence and the Triplet State*, J. Am. Chem. Soc., 1944, **66**, 2100.
- [131] P. Pringsheim, *Fluorescence and Phosphorescence*, Interscience Publ. Inc., New York, 1949, rozdz. V. E.
- [132] A. N. Tierienin, *Fotonika molekul krasitielej*, Izd. Nauka, Leningrad, 1967, rozdz. IV.
- [133] B. Meyer, *Low Temperature Spectroscopy*, Am. Elsevier Publ. Comp. Inc., New York, 1971, rozdz. 2. I.
- [134] J. de Kowalski, *Rayonnement et matière*, Arch. sci. phys. nat. Genève, 1912, [4] **34**, 289–310.
- [135] I. Płazewski, *Spojrzenie w przeszłość polskiej fotografii*, PIW, Warszawa, 1982.
- [136] S. Brzozowski, *Warunki organizacyjne życia naukowego w trzech zaborach. Zabór austriacki*, [w:] *Historia nauki polskiej* (red. B. Suchodolski), t. IV, cz. I–II, Ossolineum, Wrocław, 1987, s. 82, 246, 302.
- [137] S. Brzozowski, *Warunki organizacyjne życia naukowego w trzech zaborach. Zabór rosyjski – Królestwo Polskie*, *ibid.*, s. 361–489.