

## Prace Tadeusza Rotarskiego – polski epizod w początkach badań ciekłych kryształów<sup>38</sup>

W maju 1988 roku minęła setna rocznica odkrycia ciekłych kryształów, odnotowana także w polskim piśmiennictwie naukowym [1]. Odkrycia tego dokonał Fryderyk Reinitzer (1857–1927), podówczas asystent w instytucie fizjologii roślin niemieckiego uniwersytetu w Pradze, a później (od roku 1895) profesor w instytucie botanicznym politechniki w Grazu [2]. Praca Reinitzera [3] o cholesterolu i jego estrach, przedstawiona w dniu 3 maja 1888 roku wiedeńskiej Akademii Nauk, zawierała opis anomalii, jakie wykazywał stopiony benzoesan cholesterylu. Obserwacje Reinitzera potwierdził Otto Lehmann (1855–1922), profesor fizyki na politechnice w Karlsruhe, któremu Reinitzer jeszcze w marcu 1888 roku przesłał swe preparaty (także octan cholesterylu) z prośbą o dokładniejsze zbadanie [4]. Mętna, dwójłomna ciecz, która powstawała przez stopnienie kryształów benzoesanu cholesterylu i ulegała w wyższej temperaturze sklarowaniu, tracąc przy tym anizotropię optyczną, była pierwszym opisanym przykładem fazy ciekłokrystalicznej (inaczej – mezomorficznej).

W następnych latach Lehmann usiłował przypisać sobie wyłączną zasługę odkrycia substancji tworzących takie fazy,

---

<sup>38</sup> Współautorem studium jest Ignacy Z. Siemion.

które nazwał ciekłymi kryształami. Utrzymywał, że do wykrycia ich doprowadziły go własne badania kryształów plastycznych i niektórych później otrzymanych substancji, nie zaś obserwacje Reinitzera; enuncjacje związane ze sporem o pierwszeństwo zapełniły niejedną stronicę czasopism naukowych [5–8]. Trzeba jednak podkreślić, że w dwudziestoleciu 1890–1910 badania ciekłych kryształów rozwinęły się – głównie w Niemczech – w niemałej mierze za sprawą i przy współudziale Lehmana.

Wśród badaczy, których pociągało w owych latach wyjaśnienie natury faz ciekłokrystalicznych, znalazł się i Polak, Tadeusz Rotarski. Nazwiska tego przedwcześnie zgasłego chemika próżno by szukać w większości opracowań dziejów polskiej chemii, a nawet w artykule poświęconym specjalnie udziałowi Polaków w badaniach ciekłych kryształów [9], choć Rotarski był pierwszym Polakiem, który zajął się tą dziedziną: wspomina o nim jedynie Ignacy Stroński w swym zarysie historii chemii fizycznej w Polsce do 1918 roku [10]. O życiu T. Rotarskiego mamy wiadomości bardzo niekompletne. Głównym ich źródłem jest wspomnienie pośmiertne, ogłoszone przez redakcję „Chemika Polskiego” [11].

Tadeusz Rotarski urodził się w roku 1874. Studia wyższe rozpoczął na Wydziale Lekarskim zrusyfikowanego Uniwersytetu Warszawskiego, ale rychło przeniósł się na sekcję przyrodniczą Wydziału Matematyczno-Fizycznego tego uniwersytetu. W roku 1896 wyjechał Rotarski na dalsze studia do Dorpatu (dzisiejsze Tartu). Przypomnijmy, że przez cały wiek XIX uniwersytet dorpacki, który był zorganizowany bardziej na modłę uniwersytetów niemieckich niż rosyjskich i w którym większość wykładów była prowadzona w języku niemieckim, przyciągał młodzież polską z zaboru rosyjskiego. Po latach absolwenci tej uczelni wspominali panującą w niej atmosferę swobody akademickiej i wysoki poziom nauczania (por. np. [12], [13]). Wprawdzie w roku 1893 uniwersytet został zrusyfikowany, a sam Dorpat przechrzczony na Juriew

[14], ale wciąż wykładali tam tacy uczeni jak Gustaw Tammann (1861–1938), pod kierunkiem którego Rotarski specjalizował się, uzyskując w 1900 roku stopień kandydata nauk przyrodniczych.

Właśnie w dorpackiej pracowni Tammanna zajął się Rotarski ciekłymi kryształami. Wykonane przez niego badania preparatów *p*-azoksyanizolu przedstawił Tammann w dwóch swoich publikacjach [15, 16], podkreślając w nich wielokrotnie udział Rotarskiego. Dodajmy tutaj, iż w [10] podano mylnie, że Rotarski rozpoczął swe badania pod kierunkiem Tammanna w Getyndze. Przeczy temu zarówno zaznaczone w pracy [16] miejsce wykonania (Dorpat), jak i stwierdzenie samego Rotarskiego [R1a], że badania swe podjął u Tammanna w roku 1900; Tammann objął katedrę w Getyndze dopiero w 1903 roku [17].

Z okresem dorpackich studiów Rotarskiego należy jeszcze wiązać tłumaczenie na język polski podręcznika chemii organicznej A. Bernthseny [R11], wydanego w 1902 roku w Warszawie, z zapomogi Kasy im. Mianowskiego. Grono tłumaczy podręcznika stanowili: B. Hryniewiecki, T. Rotarski, W. Ciechoński, H. Miączyński i K. Jędrychowski. O trzech z nich wiadomo, że studiowali w Dorpacie. Są to, obok Rotarskiego, Bolesław Hryniewiecki (1875–1963), znakomity później botanik, który w Dorpacie ukończył równocześnie studia chemiczne i biologiczne, oraz Wacław Ciechoński, wymieniony w [12] wśród członków Konwentu Polskiego, organizacji polskich studentów na dorpackiej uczelni. Można więc przypuszczać, że cała piątka tłumaczy stanowiła grono koleżeńskie, połączone wspólnymi studiami w Dorpacie.

Po opuszczeniu Dorpatu przebywać miał Rotarski, celem dalszych studiów, w Krakowie i Getyndze [11], ale o poczynaniach jego aż do roku 1903 brak bliższych danych. W okresie tym ogłosił w „Chemiku Polskim” artykuł o ciekłych kryształach [R12] stanowiący w polskim piśmiennictwie naukowym drugą, o ile nam wiadomo, publikację na ten te-

mat, po artykule W. Heinricha [18]. Władysław Heinrich (1869–1957) wybitny filozof, zajmował się głównie psychologią eksperymentalną. W latach 1897–1900 był on jednak asystentem profesora fizyki doświadczalnej UJ, Augusta Witkowskiego (1854–1913) i wówczas pisywał artykuły popularnonaukowe na tematy fizyczne. Prócz artykułu [18], o ciekłych kryształach nie napisał niczego więcej [19].

Od roku 1903 pracował Rotarski naukowo w Petersburgu, początkowo jako asystent przy katedrze chemii fizjologicznej Żeńskiego Instytutu Medycznego. Kierownikiem tej katedry był podówczas Siergiej Sałazkin (1862–1932) i idąc za jego sugestią zajął się tam Rotarski przejściowo chemią białek. Wykonał on mianowicie pewne badania, mające na celu sprawdzenie zasadności teorii budowy białek W. Kühnego [R2]. Przede wszystkim jednak powrócił Rotarski – co zapowiadał już w artykule [R12] – do rozpoczętych w Dorpacie chemicznych badań ciekłych kryształów. Wykonanie pracy [R1] ułatwiła mu dotacja przyznana przez Kasę im. Miąnowskiego (por. [R1a]).

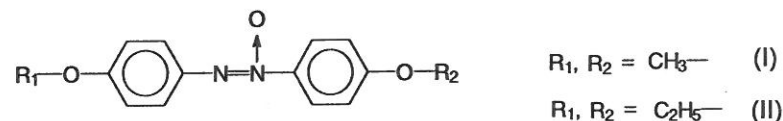
W roku 1904 przeniósł się Rotarski do petersburskiego Instytutu Politechnicznego, gdzie objął asystenturę przy katedrze chemii ogólnej. Katedrę zajmował wówczas wybitny chemik Mikołaj A. Mienszutkin (1842–1907), autor klasycznych prac z dziedziny kinetyki chemicznej. Pisząc o nim po kilku latach wspomnienie pośmiertne [R13] podkreślał Rotarski nie tylko zasługi naukowe Mienszutkina, ale i przymioty jego osobowości, a między innymi „niekorzystanie z pracy asystentów”. Istotnie, w pracowni Mienszutkina mógł Rotarski kontynuować swą własną tematykę. Sam, bądź ze współpracownikami, publikował wyniki dotyczące ciekłokrystalicznych własności wybranych substancji, przeważnie azoksy- i azozwiązków. Szczególnie intensywne badania rozwinął w latach 1904–1905, bo w ciągu roku opublikował w czasopiśmie Instytutu Politechnicznego aż 5 prac [R3–R7], z których cztery ogłosił także w bardziej poczytnych czasopismach na-

ukowych [R3a, R4a, R6a, R7a]. Najistotniejsze wyniki pracy [R8] streścił w krótkich notach [R8a] i [R8b].

Ostatnia, napisana w Petersburgu, praca Rotarskiego pochodzi ze stycznia 1909 r. [R10]. Według wspomnienia [11] wysłali ją do druku jego koledzy, gdy autor zapadł w 1909 roku na ciężką chorobę psychiczną. Niemniej w roku 1911 Rotarski napisał jeszcze po polsku rozszerzoną wersję tej pracy, zamieszczając ją w „Chemiku Polskim” [R10a]. We wspomnieniu [11] wyrażona jest opinia, że wersja ta była jakoby bardziej „fantastyczna” od pierwotnej [R10]. Opinia ta nie wydaje się słuszna, gdyż w pracy [R10a] zostały przedstawione bardziej szczegółowo te same poglądy i hipotezy autora, które znajdujemy już w [R10].

Wkrótce potem, w kwietniu 1912, Tadeusz Rotarski zmarł w Warszawie, zmorzony nękającą go chorobą.

Badaniami ciekłych kryształów zajął się Rotarski w okresie, w którym struktura faz ciekłokrystalicznych stanowiła jeszcze zagadkę. Według artykułu [R12] znano w 1902 r. zaledwie 8 takich substancji. Niektórzy fizykochemicy wręcz przeczyli możliwości istnienia jednorodnych faz ciekłych, wykazujących anizotropię optyczną. Do najbardziej znanych spośród sceptyków należał uniwersytecki mistrz Rotarskiego, G. Tammann. Wysunął on przypuszczenie, że mętne fazy ciekłe, powstające przez stopienie substancji uznanych za ciekłokrystaliczne, a przede wszystkim *p*-azoksy-anizolu (I) i *p*-azoksyfenetolu (II), są emulsjami.



Jeśli chodzi o benzoesan cholesterylu, to Tammann przychylił się w wyniku swych obserwacji do poglądu Quinckiego [20], iż ciekłokrystaliczna faza przedstawia zawiesinę

kryształów w izotropowej cieczy [15]. Emulsje miały by się tworzyć przy udziale zanieczyszczeń obecnych w stałych kryształach badanych związków. Hipoteza emulsyjna pozwalała m.in. tłumaczyć, dlaczego podwyższenie temperatury powoduje sklarowanie mętnej fazy ciekłej. Obserwowana pod mikroskopem polaryzacyjnym dwójłomność takiej fazy mogła pochodzić, zdaniem Tammanna od cząstek emulsji zaadsorbowanych na powierzchniach szkiełek mikroskopowych [15].

W toku sprawdzania przedstawionej hipotezy zlecił Tammann Rotarskiemu oczyszczenie *p*-azoksyanizolu przez wielokrotną destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, bądź z parą wodną. Kilkustopniowe zmniejszenie różnicy pomiędzy temperaturą topnienia i temperaturą sklarowania osiągnięte w wyniku tych operacji uznał Tammann za potwierdzenie swej koncepcji [15], choć Lehmann [21] i inni krytycy [22, 23] przypisywali tę zmianę – zapewne słusznie – rozkładowi azoksyzwiązku w wyniku długotrwałego ogrzewania. O wynikach Rotarskiego dotyczących wpływu metody i warunków syntezy *p*-azoksyanizolu na jego czystość oraz na temperatury topnienia i sklarowania donosił Tammann w następnej publikacji [16].

W Petersburgu kontynuował początkowo Rotarski badania rozpoczęte w laboratorium Tammanna [R1]. Pomimo złej powtarzalności niektórych wyników (czego autor bynajmniej nie ukrywał) doszedł do wniosku, że powszechnie badane preparaty *p*-azoksyanizolu były zanieczyszczone, głównie *p*-azoanizolem, a najprawdopodobniej i nitrozopochodną i dlatego tworzyły – zgodnie z hipotezą Tammanna – emulsje, być może nawet trójskładnikowe [R1, R5]. Potwierdzenia tej hipotezy dopatrywał się Rotarski także w przebiegach krzywych ostygania *p*-azoksyanizolu, a także *p*-azoksyfenetolu, które rejestrował przy współpracy S. F. Żemczużnego [R3, R3a]. (Siergiej F. Żemczużnyj (1873–1929), to znany później chemik i metalurg, uczeń N. S. Kurnakowa (1840–1941), współtwórca analizy termicznej.

Rotarski i Żemczużnyj posługiwali się nowoczesnym wówczas „pirometrem” Kurnakowa, umożliwiającym fotograficzną rejestrację krzywych ostygania, użytym też w pracy [R6]).

Wymienione prace Rotarskiego spotkały się z krytyką Lehmana [24] i niektórych innych autorów [22, 25]. Dopiero dokładniejsze studia chemicznych przemian azoksyzwiązków [R8] przekonały Rotarskiego w kilka lat później, że oczyszczając *p*-azoksyanizol przeprowadzał go nieświadomie w chloropochodną [R10]. W pracy [R8] stwierdził też, że zarówno *p*-azoksyanizol jak i *p*-azoksyfenetol zachowują pomimo starannego oczyszczania stałe temperatury topnienia i sklarowania. We wczesnych pracach wyrażał jednak Rotarski – w ślad za Tammannem [16] – przekonanie, że substancje te w stanie czystym nie wykazują własności ciekłokrystalicznych, a nawet podawał w wątpliwość, podobnie jak Tammann (l.c.), czy tak zwane ciekłe kryształy w ogóle istnieją [R1, R1a].

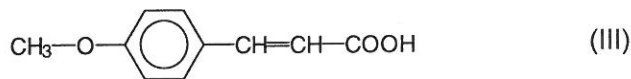
Trzeba tu zwrócić uwagę, że Gustaw Tammann, uznawany z perspektywy czasu za współtwórcę podstaw chemii fizycznej [26], zajmował się w owym czasie głównie badaniami równowag heterogenicznych, a w roku 1903 wydał monografię o procesach krystalizacji i topnienia [17, 26]. Posiadał więc wszelkie kompetencje do zabierania głosu w dyskusji o powstawaniu faz ciekłokrystalicznych. Na błędne stanowisko, jakie w niej z uporem zajmował, wpłynęły niewątpliwie wczesne poglądy Lehmana i jego zwolenników, zdaniem których fazy te miały być zbudowane z bardzo miękkich, niezdolnych do zachowania swej postaci kryształów, które można by jednak zaszeregować do znanych grup krystalograficznych [4, 23]. Z punktu widzenia budowy sieci krystalicznej pogląd taki był dla Tammanna nie do przyjęcia (por. [23], dyskusja i [R12]). Trudny był zresztą do przyjęcia i dla innego znakomitego fizykochemika, Waltera Nernsta (1864–1941), późniejszego laureata Nagrody Nobla. Jeszcze w 1909 roku,

w IV wydaniu swego słynnego podręcznika pt. „Theoretische Chemie”, przedstawił on poglądy Lehmana dotyczące istoty faz ciekłokrystalicznych jako wątpliwe i pełne sprzeczności, z czym Lehmann żywo polemizował [27].

Można sądzić, że brak przekonujących dowodów na to, by zanieczyszczenia wpływały na ciekłokrystaliczne właściwości azoksyzwiązków oraz krytyka, jakiej poddano na zjeździe Niemieckiego Towarzystwa Bunsenowskiego (Deutsche Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie) w 1905 r. hipotezę emulsyjną w jej pierwotnej postaci [23, 24], skłoniły Tammanna do sformułowania nowej wersji tej hipotezy [28]. Substancja ciekłokrystaliczna miałaby stanowić związek międzycząsteczkowy (np.  $A_mB_n$ ), który topiąc się ulega rozpadowi z utworzeniem dwóch ciekłych faz (bogatszej w A i bogatszej w B – według Tammanna mogły by to być np. cząsteczki dwóch izomerów), tworzących emulsję ulegającą homogenizacji w temperaturze sklarowania. Sprawdzeniem słuszności tej hipotezy musiało być w każdym konkretnym przypadku otrzymanie ciekłokrystalicznego związku  $A_mB_n$  przez stopnienie ze sobą A i B [28].

W tym samym czasie W. Nernst wypowiedział na Kongresie Chemii Stosowanej w Rzymie przypuszczenie, że faza ciekłokrystaliczna przedstawia emulsję dwóch tautomerów danego związku, które w stanie ciekłym nie mieszają się całkowicie ze sobą [29].

Z ostatnich publikacji Rotarskiego [R10, R10a] dowiadujemy się, że poddawał on zmodyfikowaną hipotezę Tammanna weryfikacji doświadczalnej, usiłując otrzymać przez stopienie stosownie dobieranych związków niektóre znane podówczas substancje ciekłokrystaliczne, jak np. kwas metoksycynamonowy (III):



Negatywny wynik tych prób przekonał Rotarskiego o bezpodstawności i tak zmodyfikowanej hipotezy emulsyjnej. Praca [R10] zawiera stwierdzenie, że długotrwałe badania chemiczne doprowadziły autora do odrzucenia kolejnych wersji tej hipotezy i do przekonania, iż fazy ciekłokrystaliczne są chemicznie i fizycznie jednorodne. Do przekonania tego musiał dojść Rotarski już w pierwszej połowie 1908 roku, o czym świadczy wyraźnie praca [R9]; nie był to jeszcze wtedy pogląd powszechnie przyjęty.

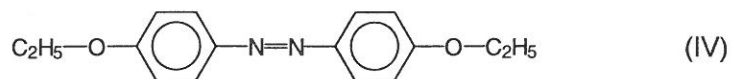
Rozeznanie jednorodności faz ciekłokrystalicznych nie wyjaśniało nadal przyczyn i sposobu ich powstawania. Te pozostawały wciąż dyskusyjne (por. np. [27]). Rotarski przedstawił w pracach [R10] i [R10a] własną koncepcję, w myśl której tworzenie faz ciekłokrystalicznych i przechodzenie ich w cieczy izotropowe miało by być związane z wewnątrzcząsteczkowymi przemieszczeniami grup atomowych, zachodzącymi pod wpływem zmian temperatury. Koncepcja ta miała charakter czysto spekulatywny. Rotarski zakładał, że wspomniane przemieszczenia zachodzą w sposób zsynchronizowany, co powoduje przestrzenne uporządkowanie cząsteczek względem siebie. „Przyjmowanie jednakowego położenia przez wszystkie cząsteczki – pisał – nadaje cieczy cechy różnokierunkowości” [R10a].

Już jako gorliwy zwolennik hipotezy emulsyjnej stał się Rotarski dość znany w początku naszego stulecia wśród badaczy ciekłych kryształów. Niezależnie jednak od tego, w toku swych prac uzyskał szereg wartościowych wyników doświadczalnych, które były nie raz cytowane i wykorzystywane przez innych autorów.

I tak, w pracy [R1] stwierdził Rotarski, że czysty *p*-azofenetol (IV) nie tworzy po stopnieniu fazy ciekłokrystalicznej, wbrew wcześniejszemu doniesieniu dwóch badaczy włoskich. Ponownie stwierdził to wraz z F. Dreyerem w pracy [R6, R6a]. Opisane tam obserwacje mikroskopowe zainteresowały Lehmana; korzystając z przesłanego mu przez Rotarskiego pre-

paratu bardzo czystego *p*-azofenetolu wykazał [30], że zachodzi tu przemiana monotropowa — labilną fazę ciekłokrystaliczną tego związku można otrzymać tylko przez przechłodzenie izotropowej ciekłej fazy.

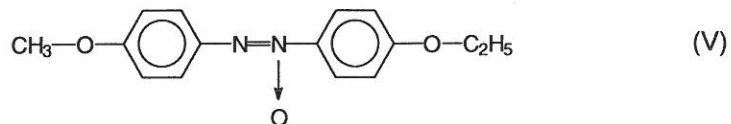
Praca [R6] stała się też punktem wyjścia dla autorów rosyjskich [31], którzy badali zależność temperatury topnienia i sklarowania mieszanin *p*-azofenetolu z *p*-azoksyfenetolem potwierdzając wyniki Rotarskiego i Lehmana.



Istotnym osiągnięciem Dreyera i Rotarskiego (l.c.) było wykrycie przemiany polimorficznej w kryształach *p*-azofenetolu i dokładne wyznaczenie charakteryzujących ją parametrów na drodze pomiarów kalorymetrycznych i dylatometrycznych. Ich wyniki bywały niejednokrotnie cytowane, zarówno wkrótce po ogłoszeniu (np. [32]), jak nawet w trzydziści lat później [33].

W pracy [R7] wyznaczyli autorzy diagram topnienia układu *p*-azoksyanizol — *p*-azoksyfenetol. Diagram ten został przytoczony i w pewnych fragmentach poprawiony w pracy A. Prins [34], a powoływali się nań i inni badacze [31].

Badania przedstawione w [R7] zostały podjęte głównie dla stwierdzenia czy syntezowany i badany przez niektórych autorów ciekłokrystaliczny związek V był istotnie odrębnym związkiem, czy też równomolową mieszaniną *p*-azoksyanizolu i *p*-azoksyfenetolu:

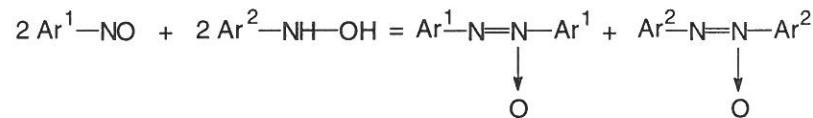


Analiza diagramu topnienia układu: *p*-azoksyanizol — *p*-azoksyfenetol doprowadziła autorów pracy do stwierdzenia, że badaniom poddawano mieszaninę obu tych produktów, a nie czysty związek V.

W czasach Rotarskiego syntezowano azoksyzwiązki na następujących dwóch drogach:

1. redukując związki nitrowe w alkalicznym środowisku,
2. kondensując nitrozoareny z N-arylohydroksyloaminami.

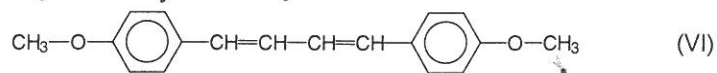
Rzekomo czysty preparat związku V uzyskał Rising [35] na drugiej z tych dróg. Jednakże, kilka lat wcześniej Bamberger i Renauld [36] wykazali, że w trakcie takich kondensacji powstają mieszaniny symetrycznie podstawionych produktów, zgodnie z reakcją:



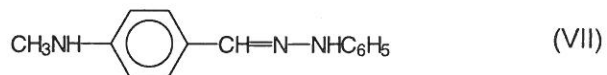
Rotinjanc i Rotarski potwierdzili ten wynik studiując reakcję kondensacji nitrozoanizolu z fenylhydroksyloaminą [R7]. Wyniki te znalazły pełne potwierdzenie w późniejszych badaniach. Asymetrycznie podstawione azoksyłączenia powstają w omawianej reakcji w bardzo małych tylko ilościach. Głównym produktem reakcji jest mieszanina dwóch symetrycznie podstawionych azoksyłączeń. Podobnie mają się sprawy, jeśli redukować do azoksyzwiązków mieszaninę dwóch różnych nitroarenów [37]. Zważywszy te okoliczności wniosek Rotinjancja i Rotarskiego należy uznać za w pełni poprawny.

Przyczynił się wreszcie Rotarski do powiększenia niezbyt długiej listy substancji ciekłokrystalicznych, znanych pod koniec pierwszego 10-lecia naszego wieku. W pracy [R9] sprawdził rozproszone w piśmiennictwie doniesienia o kilku

związkach chemicznych, w trakcie ogrzewania których obserwowano powstawanie mętnych, ulegających sklarowaniu w wyższej temperaturze, stopów. Między innymi zmodyfikował opisaną jeszcze w 1889 r. syntezę 1,4-dianizylo-1,3-butadienu (VI) i przy współudziale Lehmana, któremu przesłał preparat, ustalił, że związek ten istotnie tworzy po stopnieniu fazę ciekłokrystaliczną.



Co więcej, był pierwszym, który stwierdził (por. Beilstein, wyd. IV, t. 16, s. 400), że fazy takie tworzy fenyl Hydrazon *p*-(*N*-metyloamino)-benzaldehydu (VII) oraz jego analog z grupą etylową w miejscu metylowej [R9]:



Choć był Rotarski uczniem Tammanna i choć poświęcił się dziedzinie leżącej na pograniczu fizyki i chemii, to tylko publikacje [R3], [R6] i [R7] Rotarskiego można nazwać pracami fizykochemicznymi. Większość badań, jakie wykonał zajmując się ciekłymi kryształami, wchodzi raczej do zakresu chemii organicznej. Wybór azoksyzwiązków, jako substancji modelowych do studiów nad zjawiskiem ciekłokrystaliczności, skłonił Rotarskiego do bliższego zajęcia się reakcją syntezy tych połączeń na drodze redukcji odpowiednich nitropochodnych węglowodorów aromatycznych w alkoholowych roztworach zasad nieorganicznych. Zbadał więc m.in. wpływ temperatury na tę reakcję i wyjaśnił, że sprzyja jej podwyższenie temperatury. Zauważył też, że biegnie ona skuteczniej w obecności alkoholanów sodu, niżeli w obecności wodorotlenków sodu czy potasu. Wykazał, że można ją prowadzić nawet w benzenie i toluenie, jednak jej szybkość znacznie

wówczas maleje. Stwierdził też, że zamiast wodorotlenku potasu bądź sodu można do reakcji użyć roztartych na proszek wodorotlenku lub tlenku baru.

Badając [R4] wpływ temperatury na przebieg reakcji zauważył Rotarski, że o ile w podwyższonych temperaturach redukcji nitropochodnych towarzyszy utlenienie alkoholu do odpowiedniego kwasu karboksylowego, to w niższych temperaturach alkohol utlenia się do aldehydu. W związku z tą obserwacją wykonał Rotarski kontrolne próby, mające na celu ustalenie, czy aldehydy mogą same przez się redukować związki nitrowe do azoksy połączeń. Okazało się, że z aldehydami reakcja nie biegła. Istotnie, jak wskazuje literatura patentowa omówiona w „Houben-Weilu” [38], aldehydy szeregu alifatycznego mogą być użyte jako reduktory w tej reakcji, ale dopiero w obecności molekularnych stymulatorów redukcji typu pochodnych 1,4-naftochinonu.

W toku swoich badań otrzymał Rotarski szereg azoksyzwiązków (por. [R8]), w tym kilka po raz pierwszy. Przenikająca jego wcześniejsze prace idea sprawdzenia emulsyjnej hipotezy faz ciekłokrystalicznych skłoniła go do wypróbowania wszelkich możliwych dróg syntezy związków typu azoksy połączeń. W toku tych prac poszukiwał Rotarski, jak pamiętamy, zanieczyszczeń w substancjach ciekłokrystalicznych. Te same zaś związki, ale otrzymane na różnych drogach, winny się różnić rodzajem zanieczyszczeń – a więc i własnościami ciekłokrystalicznymi. Tak więc, *p*-azoksyanizol otrzymywał np. Rotarski tak z nitroanizolu, jak z nitrozoanizolu i anizolohydroksyloaminy. Zauważył przy tym, że azoksyanizol tworzy się z anizolohydroksyloaminy nawet gdy alkoholowy roztwór tego ostatniego związku pozostawić w temperaturze pokojowej i to bez dodatku zasady.

Wiele uwagi poświęcił Rotarski własnościom chemicznym *p*-azoksyanizolu, stwierdzając m.in., że związek ten nie ulega zmianie przy stapianiu z ługiem, nie utlenia się bezwodnikiem chromowym, nie redukuje potasem metalicznym

w metanolu i nie ulega pod wpływem kwasu przegrupowaniu do odpowiedniego hydroksyazozwiązku. Jak wiemy, przegrupowanie takie odkrył w 1880 roku O. Wallach [39]. Dzisiaj wiadomo, że reakcji przeszkadza obecność w rdzeniach aromatycznych podstawników elektronodonorowych. To mogłoby tłumaczyć negatywny wynik Rotarskiego.

Szczegółowo badał również Rotarski własności chemiczne kwasu metoksycynamonowego [R9]. Fakt, iż działanie nań kwasu siarkowego nie zmieniało fizykochemicznych charakterystyk preparatu poczytał Rotarski za dowód, że dysponował „zwykłą” (tj. *trans*) postacią związku. Wiadomo bowiem było, że *cis*-izomer kwasu cynamonowego izomeryzuje się pod wpływem kwasu do postaci *trans*, co zmienia stałe fizykochemiczne. Jako alternatywne wyjaśnienie stałości charakterystyk fizykochemicznych rozważał jednak Rotarski i taką możliwość, iż w przypadku kwasu metoksycynamonowego postaci *trans* i *cis* nie różnią się pod tym względem. To alternatywne objaśnienie spotkało się z krytyką Stoermera [40], który naświetlając lampą ultrafioletową *trans* (tj. „zwykły”) izomer kwasu metoksycynamonowego przekształcił go w labilny *cis* izomer i stwierdził, że obydwa izomery różnią się stałymi fizykochemicznymi. Dodajmy, że i Rotarski badał wpływ wielodniowego działania światła słonecznego na swój preparat kwasu, rozpuszczony w benzenie, i stwierdził, że w odróżnieniu od kwasu cynamonowego nie biegną w tych warunkach procesy polimeryzacyjne.

Jak podaliśmy na wstępie, w pierwszym roku swego pobytu w Petersburgu zajmował się przejściowo Rotarski chemią białek. Za sugestią prof. Sałazkina zajął się mianowicie Rotarski sprawdzeniem teorii budowy białek Kühnego. W. Kühne (1837–1900), znany jako odkrywca trypsyny, ogłosił swą teorię w 1883 roku [41]. Była ona dyskutowana jeszcze pod koniec XIX wieku i nadal rozwijana i komplikowana przez jego uczniów (patrz np. [42]). Wedle tej teorii cząsteczki białek miałyby się składać z dwóch części: hemipeptonu

(hemigrupy) – ulegającego trawieniu enzymatycznemu, i antypeptonu (antygrupy), takiemu trawieniu nie ulegającego. Wywody swoje oparł Kühne m.in. na obrazie hydrolizy enzymatycznej albuminy jaja. Rotarski wykazał, że przebieg hydrolizy enzymatycznej tego białka zależy od tego, czy podlega jej białko natywne, czy też zdenaturowane termicznie. Tylko w przypadku białka zdenaturowanego stwierdzał on powstawanie niewielkiej ilości „antypeptonu” Kühnego. „Nie ma żadnej podstawy – konkludował [R2] – by mówić o preegzystencji hemigrupy i antygrupy w cząsteczce białka.” Ta krytyka była w pełni zasadna i chociaż w chwili wystąpienia Rotarskiego teoria Kühnego dożywała już swego wieku – wystąpienie to mogło przyczynić się w jakiejś mierze do – używając terminu Poppera – falsyfikacji tej teorii.

Jak już mówiliśmy, w czasie swych studiów w Dorpacie uczestniczył Rotarski w zbiorowym tłumaczeniu podręcznika chemii organicznej A. Bernthsena [R11]. Podręcznik ten był szeroko używany, zwłaszcza w krajach niemieckojęzycznych. Wystarczy tu stwierdzić, że polskie tłumaczenie książki zostało dokonane w oparciu o szóste i siódme wydanie niemieckie. O okolicznościach powstania tłumaczenia tak pisał w przedmowie znany warszawski chemik i wydawca, B. Znatowicz (1851–1910):

„Przed dawniejszym już czasem zgłosiło się do mnie pięciu młodych chemików, których nazwiska są wypisane na karcie tytułowej tej książki, z oświadczeniem, że zbiorowymi siłami dokonali przekładu rozgłosznie znanego podręcznika Bernthsena z jego 6-go wydania i zapytaniem, czy nie zająłbym się wydrukowaniem tłumaczenia. Gdy zapomoga, przyznana przez Kasę im. Mianowskiego, zapewniła wyjście książki, przystąpiliśmy do druku. Zanim jednak robota wyszła ze stanu przygotowań, autor oryginału zdążył wydać następne, siódme wydanie, w wielu miejscach zmienione, zwłaszcza co dotyczy drobnych, choć nieraz bardzo ważnych szczegółów. To pociągnęło za sobą konieczność najpilniejsze-



go porównania przekładu niemal wyraz za wyrazem z nowym wydaniem, ponieważ zaś tłumacze przez ten czas rozproszyli się po świecie a po części zmienili rodzaj zajęcia, porównaniem owem zająć się musiałem sam jeden. Ta czynność, oraz sprowadzenie do jednostajności języka i słownictwa, stanowią mój udział w wydaniu Podręcznika chemii Bernthseny."

Charakterystyczną cechą podręcznika Bernthseny było mocne osadzenie prezentowanych treści w piśmiennictwie chemicznym. Omawiając poszczególne problemy autor odwołuje się z reguły do obficie cytowanych prac oryginalnych. Podręcznik, prezentując stan ówczesnych wiadomości z chemii organicznej, stwarzał więc czytelnikom możliwość szybkiego dotarcia do właściwej literatury przedmiotu.

Trzeba też powiedzieć, że w podręczniku Bernthseny wielokrotnie były cytowane odkrycia i dokonania chemików polskich. Mówi się w nim więc np. o syntezie fuksyny Jakuba Natansona, o reakcjach syntezy ketonów i syntezie cyklopropanu według Augusta Freunda, o świetnych pracach E. Wróblewskiego z chemii związków aromatycznych, o badaniach J. Schramma nad fluorowcowaniem węglowodorów aromatyczno-alifatycznych i o pracach S. Kostaneckiego, dotyczących teorii barwy związków organicznych. Rekordy cytowań – jeśli chodzi o naszych uczonych – bije tam jednak J. Brühl. Bernthsen omawia tak jego prace refraktometryczne i termochemiczne, jak i dotyczące zjawisk tautomerii, budowy benzeny i badań nad terpenami. Szereg osiągnięć uczonych polskich jak np. synteza amidów według Radziszewskiego, synteza azotowych analogów chinonów według Bandrowskiego, reakcja biuretowa Piotrowskiego – omówione są w podręczniku bez podania nazwisk odkrywców. Podręcznik Bernthseny poświadcza więc znaczną rolę chemików polskich w rozwoju chemii organicznej w drugiej połowie XIX stulecia.

Dodajmy na zakończenie, że Rotarski nie był pierwszym Polakiem, który pracując na terenie Rosji zajmował się chemią

związków azowych i azoksylowych. W latach 70-tych ubiegłego wieku badania takie prowadził ze swymi uczniami Aleksander Weryho (1837–1905), profesor Uniwersytetu Odeskiego. Był on autorem metody syntezy azozwiązków na drodze redukcji odpowiednich nitropołączeń amalgamatem sodu [43]. Wykrył też reakcję przejścia od azoksy- do azopołączeń; przejście takie ma miejsce, gdy na azoksyzwiązek działać pięciobromkiem lub pięciochlorkiem fosforu [44].

## Spis publikacji naukowych Tadeusza Rotarskiego

### A. Prace badawcze

- [R1] *Über die sogenannten flüssigen Krystalle*, Ber., 1903, 36, 3158–3163.
- [R1a] *O tak zwanych kryształach ciekłych*. Chemik Polski, 1903, 3, 793–796.
- [R2] *Über Antialbumid und die Frage über die Antigruppe im Eiweissmolekül*, Z. physiol. Chem., 1903, 38, 552–554.
- [R3] T. Rotarski, S. F. Żemczużnyj, *Piromietriczeskoje issledowanije niekotorych "żidkich" kristałłow*, Izv. Petersb. Politechn. Inst., 1905, 3, (z. 1–2), 21–26.
- [R3a] T. Rotarski, S. F. Żemczużnyj, *Pyrometrische Untersuchung einiger "flüssiger" Kristalle*, Ann. Phys., 1905, [4] 17, 185–188.
- [R4] *O wosstanowlenii nitrosojedinenij alkoholami w szczetocnoj sriedie*, Izv. Petersb. Politechn. Inst., 1905, 3 (z. 1–2), 123–130.
- [R4a] *O wosstanowlenii nitrosojedinenij alkoholami w szczetocnoj sriedie*, Zh. Russ. Fiz.-Chim. Obsc., 1905, 37 (cz. chim.), 569–575.
- [R5] *Ob odnorodnosti para-azoksianizola*. Izv. Petersb. Politechn. Inst., 1905, 3 (z. 1–2), 131–134.
- [R6] F. Dreyer, T. Rotarski, *Niekotoryje swojstwa para-azofienietola*, Izv. Petersb. Politechn. Inst., 1905, 3 (z. 1–2), 135–157.
- [R6a] F. Dreyer, T. Rotarski, *Einige Konstanen des p-Azophenetols*, Z. Phys. Chem., 1906, 54, 353–366.
- [R7] Ł. Rotinjanc, T. Rotarski, *Tiermiczeskoje issledowanije odnoj anizotropnoj židkosti*, Izv. Petersb. Politechn. Inst., 1905, 4 (z. 1–2), 171–180.
- [R7a] Ł. Rotinjanc, T. Rotarski, *Tiermiczeskoje issledowanije odnoj anizotropnoj židkosti*, Zh. Russ. Fiz.-Chim. Obsc., 1906, 38 (cz. chim.), 782–789.

- [R8] *Ob azoksisojedinienijach*, Izv. Petersb. Politechn. Inst., 1907, 7, 109–133.
- [R8a] *Azoksyzwiazki*, Chemik Polski, 1907, 7, 287–289.
- [R8b] *Über Azoxyverbindungen*, Ber., 1908, 41, 865–866.
- [R9] *Übersehene Angaben betreffs flüssiger Krystalle*, Ber., 1908, 41, 1994–1998.
- [R10] *Molekular-mechanische Theorie der anisotropen Flüssigkeiten oder der sogenannten flüssigen Krystalle*, J. prakt. Chem., N.F., 1910, 82, 23–37.
- [R10a] *Cząsteczkowo-mechaniczna teoria cieczy różnokierunkowych czyli tak zwanych kryształów ciekłych*, Chemik Polski, 1911, 11, 289–293 i 332–347.

## B. Prace przeglądowe i inne publikacje

- [R11] A. Bernthsen, *Podręcznik chemii organicznej*. Przełożyli: B. Hryniewicz, T. Rotarski, H. Miączyński, W. Ciechoński i K. Jędrychowski. Wyd. B. Znatowicza, z zapomogi Kasy im. Mianowskiego. Warszawa 1902, w Drukarni Lepperta i S-ki. Biblioteka Przyrodnicza Wszechświata. Ss. IV + 563 + XXIX.
- [R12] *Kryształy ciekłe*, Chemik Polski, 1902, 2, 467–470.
- [R13] *Mikołaj Aleksandrowicz Mienszutkin*, Chemik Polski, 1907, 7, 342–343.

## Piśmiennictwo cytowane

- [1] M. Mięśowicz, J. Janik, *Makro- i mikrodynamiczne efekty w ciekłych kryształach (w stulecie odkrycia ciekłych kryształów)*, Post. Fiz., 1989, 40, 383.
- [2] J. C. Poggendorff's *biographisch-literarisches Handwörterbuch*, Bd.V, Vrlg. Chemie, Leipzig-Berlin 1925–1926.
- [3] P. Reinitzer, *Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins*, Monatsh. Chem., 1888, 9, 421.
- [4] O. Lehmann, *Über fließende Krystalle*, Z. Phys. Chem. 1889, 4, 462.
- [5] O. Lehmann, *Zur Geschichte der flüssigen Kristalle*, Ann. Phys., 1908, [4] 25, 852.
- [6] F. Reinitzer, *Zur Geschichte der flüssigen Kristalle*, ibid., 1908, [4] 27, 213.
- [7] O. Lehmann, *Bemerkungen zu F. Reinitzers Mitteilung über die Geschichte der flüssigen Kristalle*, Ann. Phys., 1908, [4] 27, 1099.
- [8] O. Lehmann, *Dimorphie sowie Mischkristalle bei flüssig-kristallinen Stoffen und Phasenlehre*, Z. Phys. Chem., 1910, 73, 598.

- [9] M. Mięśowicz, *50 lat polskich badań nad ciekłymi kryształami*. Post. Fiz., 1975, 26, 129.
- [10] I. Stroński, *Zarys historii chemii fizycznej w Polsce w latach 1850–1918*, III. *Osiągnięcia naukowe Polaków pracujących za granicą*, Wiad. Chem., 1970, 24, 795.
- [11] (Nota redakcyjna, nie podpisana), *Tadeusz Rotarski, (Wspomnienie pośmiertne)*, Chemik Polski, 1912, 12, 411.
- [12] E. Heinrich, *Luźne kartki ze wspomnień uniwersyteckich spisane przez staro dorpatczyka*, Warszawa 1917.
- [13] M. Bończa-Kunicki, *Fragmenty wspomnień z Dorpatu*. Lublin 1927.
- [14] G. Manteuffel, *Z dziejów Dorpatu i byłego uniwersytetu dorpackiego*, Warszawa 1911.
- [15] G. Tammann, *Über die sogenannten flüssigen Krystalle*, Ann. Phys., 1901, [4] 4, 524.
- [16] G. Tammann, *Über die sogenannten flüssigen Krystalle II*, ibid., 1902, [4] 8, 103.
- [17] W. Biltz, *Gustav Tammann zum siebzigsten Geburtstag am 28. Mai 1931*, Z. Anorg. Allg. Chem., 1931, 198, 3.
- [18] W. Heinrich, *O kryształach ciekłych*, Wszechświat, 1900, 19, 772.
- [19] B. J. Gawęcki, *Władystaw Heinrich*, Ruch Filoz., 1958, 18, 2.
- [20] G. Quincke, *Über freiwillige Bildung von hohlen Blasen, Schaum und Myelinformen durch ölsaure Alkalien und verwandte Erscheinungen, besonders des Protoplasmas*, Ann. Phys. Chem., 1894, 53, 593.
- [21] O. Lehmann, *Flüssige Krystalle, Entgegnung auf die Bemerkungen des Hrn. G. Tammann*, Ann. Phys., 1901, [4] 5, 236.
- [22] A. C. de Kock, *Über Bildung und Umwandlungen fließender Mischkristallen*, Z. Phys. Chem., 1904, 48, 129.
- [23] R. Schenck, *Über die Natur der kristallinen Flüssigkeiten und der flüssigen Kristalle*, Z. Elektrochem., 1905, 11, 951.
- [24] O. Lehmann, *Bericht über die Demonstration der flüssigen Kristalle*, ibid., 1905, 11, 955.
- [25] R. Schenck, E. Eichwald, *Ueber die flüssigen Kristalle*, Ber., 1904, 36, 3873.
- [26] E. W. Garner, *Gustav Tammann 1861–1938*, J. Chem. Soc., 1952, 1961.
- [27] O. Lehmann, *Flüssige Kristalle und Avogadros Gesetz*, Z. Phys. Chem., 1910, 71, 355.
- [28] G. Tammann, *Über die Natur der „flüssigen Kristalle“ III*, Ann. Phys., 1906, [4] 19, 421.
- [29] (Nota redakcyjna, nie podpisana), *Vom VI Internationalen Kongress für angewandte Chemie (Rom 26.IV.–3.V.1906)*, Z. Elektrochem., 1906, 12, 431.

- [30] O. Lehmann, *Erweiterung des Existenzbereiches flüssiger Kristalle durch Beimischungen*, Ann. Phys., 1906, [4] 21, 181.
- [31] A. Bogojawlensky, N. Winogradow, *Über das Verhalten von Schmelz- und Klärungskurven der flüssigen Krystalle und ihrer Mischungen*, Z. Phys. Chem., 1907, 60, 433.
- [32] O. Lehmann, *Molekulare Drehmomente bei enantiotroper Umwandlung*, Ann. Phys., 1906, [4] 21, 381.
- [33] D. Vorländer, *Schmelzpunkts-Erniedrigung durch gemischte Struktur der Molekeln von krystallin festen und krystallin flüssigen Substanzen*, bearb. mit K. Ort, Ber., 1938, 71, 1688.
- [34] A. Prins, *Flüssige Mischkristalle in binaren Systemen*, Z. Phys. Chem., 1909, 67, 689.
- [35] A. Rising, *Über die Methyl- und Aethyl-Aether des p-Oxyphenylhydroxylamins und die daraus dargestellten Azoxyverbindungen*, Ber., 1904, 37, 43.
- [36] E. Bamberger, E. Renauld, *Über alphylierte und alkylirte Hydroxylamine*, *ibid.*, 1897, 30, 2278.
- [37] *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weil)*, Wyd.4, T.X/3, G. Thieme, Stuttgart 1965, s. 752.
- [38] Jak wyżej, s. 758.
- [39] O. Wallach, L. Belli, *Über die Umwandlung von Azoxybenzol in Oxyazobenzol*, Ber., 1880, 13, 525.
- [40] R. Stoermer, *Über die Umlagerung der stabilen Stereoisomeren in labile durch ultravioletten Licht*, *ibid.*, 1911, 44, 637.
- [41] W. Kühne, R. Chittenden, *Über die nächsten Spaltungsprodukte der Eiweisskörper*, Z. f. Biologie, 1883, 19, 159.
- [42] R. Neumeister, *Lehrbuch der physiologischen Chemie*, Jena 1897.
- [43] A. Werigo, *Über die Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitrotoluol*, Z. f. Chem. Pharm., 1864, 7, 481.
- [44] A. Werigo, *Die Einwirkung von fünffach Bromphosphor auf Azoxybenzid*, Z. f. Chem., N.F., 1870, 6, 387.