

Sołoniewicz, Rajmund

Pierwsi Polsce badacze związków kompleksowych

Kwartalnik Historii Nauki i Techniki 38/1, 37-50

1993

Artykuł umieszczony jest w kolekcji cyfrowej Bazhum, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych tworzonej przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego.

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie ze środków specjalnych MNiSW dzięki Wydziałowi Historycznemu Uniwersytetu Warszawskiego.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.



Rajmund Sołowiecz
(Łódź)

Pierwsi polscy badacze związków kompleksowych

Chemia koordynacyjna obchodzi obecnie 100-lecie podania przez Alfreda Wernera, profesora chemii w Zurychu, teorii strukturalnej tłumaczącej budowę ważnej klasy związków nieorganicznych, nazwanych później związkami kompleksowymi lub koordynacyjnymi. Powstają one w wyniku połączenia się dwóch odrębnych związków, tylko pozornie „wysyconych”, tzn. nie przyłączających innych pierwiastków lub związków. Koncepcja Wernera spowodowała intensywny rozwój badań nad syntezą i strukturą związków kompleksowych. Badania te pozwoliły na prawidłowe i dokładne wytłumaczenie właściwości dotychczas otrzymanych związków tej grupy oraz przyczyniły się do powstania nowego kierunku naukowego, noszącego obecnie nazwę chemii koordynacyjnej. Efektem prac powiązanych z tą teorią był znaczny rozwój chemii, szczególnie nieorganicznej, gdyż związki kompleksowe powstają przez przyłączenie się innych związków, w tym również organicznych do związku nieorganicznego, np. soli metali ciężkich. Powstały nowy związek jest jakościowo różny od jego części składowych; są to różnice wyglądu i właściwości oraz różnice w reakcjach chemicznych.

W badaniach związków kompleksowych, zarówno przed powstaniem teorii Wernera, jak i w okresie po jej akceptacji przez świat naukowy brali udział również uczeni polscy. W artykule zostaną przedstawione osiągnięcia chemików polskich, pracujących w tej dziedzinie od połowy XIX wieku do 1939 r. Okres ten można bowiem, jak się wydaje, uznać za wstępny etap badań polskich chemików nad związkami kompleksowymi. Intensywny rozwój chemii koordynacyjnej w Polsce, związany z zastosowaniem nowych metod badawczych rozpoczął się w Polsce dopiero po 1945 r.

Przedstawię najpierw krótki rys historyczny rozwoju naszej wiedzy o tych związkach, uważanych początkowo za połączenia addycyjne tworzące się między cząsteczkami różnych związków chemicznych. Według Basolo i Johnsona¹ najwcześniej poznanym związkiem tego typu był błękit pruski, nazywany również berlińskim. Otrzymał go na początku XVIII w. Diesbach². W 1798 r. Tassaert³ otrzymał związek chlorku kobaltu z amoniakiem o składzie $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. Wcześniej, bo w 1753 r. Macquer⁴ otrzymał tzw. żółtą pruską sól potasową, czyli związek $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN}$, nazywany obecnie heksacyjanożelazianem (II) potasu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Związek ten otrzymywano przez rozkład błękitu pruskiego alkaliami lub przez wprowadzenie do stopionego węglanu potasu substancji organicznych zawierających azot, jak np. krew, skóra, ścinki kopyt zwierzęcych itp.⁵ Liczba związków addycyjnych, otrzymywanych przez ówczesnych chemików zaczynała się wyraźnie powiększać. W połowie XIX wieku otrzymano szereg amoniaków soli kobaltu, zawierających różne ilości przyłączonych cząsteczek amoniaku, przypadających na jedną cząsteczkę soli kobaltu, np. chlorku. Związki te nazywano ogólnie kobaltiakami, a w zależności od liczby cząsteczek amoniaku (również w odniesieniu do soli innych metali) — luteosolami, purpureosolami itd., ze względu na ich charakterystyczne barwy.

W okresie tym powstawały teorie, które próbowały wytłumaczyć powstawanie tych związków i ich budowę. Według Grahama⁶ (1837 r.) amoniakaty, np. $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ są solami amonowymi, w których jeden z atomów wodoru został zastąpiony przez atom metalu. Teorię tę modyfikowało w połowie XIX w. wielu wybitnych chemików, jak np. Gerhardt⁷, Wurtz⁸, Hofmann⁹, Boedecker¹⁰ i inni. Podobieństwo między amoniaka-

1 F.Basolo, R.C.Johnson: *Chemia koordynacyjna*, tłum. z jęz. angielskiego, Warszawa PWN, 1968, s. 12.

2 Błękit pruski, stosowany jako farba pigmentowa, ma przybliżony wzór $\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$.

3 Tassaert: „Ann.chim.phys.” 1798 t. 28 s. 92, cyt. wg Bailara (przyp. 12), s. 100.

4 D.P.Graddon: *Wstęp do chemii związków kompleksowych*, tłum. z jęz. angielskiego, Warszawa WNT, 1963, s. 9.

5 H.Remy: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Leipzig 1959, t. 2, s. 333.

6 Graham: *Elements of Chemistry*, London, 1837, cyt. wg Bailara (przyp. 12), s. 100.

7 Ch.Gerhardt: „Jahresber. Fortschr. pharm. tech. chem. Physik (Liebig)” 1850, t. 3, s. 335, cyt. wg Bailara (przypis 12), s. 100.

8 A.Wurtz: „Ann. chim. phys.” 1850, t. 30, s. 480, cyt. wg Bailara (przyp. 12), s. 100.

9 Hofmann: „Ann. der Chemie” 1859, t. 78, s. 253, cyt. wg Bailara (przyp. 12), s. 100.

10 Boedecker: „Ann. der Chemie” 1862, t. 123, s. 56, cyt. wg Bailara (przyp. 12), s. 100.

tami i hydratami, tj. związkami zawierającymi przyłączone cząsteczki wody próbowała uzasadniać teoria podana w 1854 r. przez Clausa¹¹. Według niej skutek powiązania z solą metalu amoniak traci swoje charakterystyczne właściwości¹².

Następne teorie, tłumaczące powstawanie związków addycyjnych powstawały w wyniku przeniesienia na te związki strukturalnej teorii związków organicznych, podanej w 1858 r. przez Coupera i Kekul'ego. Według tej teorii atomy węgla tworzą w związkach organicznych cztery wiązania, odpowiadające czterem wartościowościom tego pierwiastka. Część tych wartościowości zostaje zużyta na utworzenie wiązania między atomami węgla. Na tej drodze wykazano istnienie struktur łańcuchowych, np. wyższych węglowodorów¹³. Analogiczną strukturę próbowano przypisywać cząsteczkom związków addycyjnych. Po pewnym czasie okazało się jednak, że wiele faktów doświadczalnych przeczy zastosowaniu teorii łańcuchowej do związków addycyjnych. Nieorganiczne związki kompleksowe nie dały się wtłoczyć w ramy powszechnie zaakceptowanej teorii organicznych związków łańcuchowych. Jak twierdzą niektórzy specjaliści chemii koordynacyjnej, stosowanie teorii łańcuchowej do wytłumaczenia budowy związków kompleksowych zahamowało na kilkadziesiąt lat dalszy rozwój chemii nieorganicznej¹⁴. Okazało się jeszcze raz, że bardzo ryzykowne jest przenoszenie na inne obszary naszej wiedzy koncepcji teoretycznych z tej dziedziny, w której daje ona doskonałe wyniki i może być w związku z tym uznana w obszarze początkowego zastosowania za prawidłową.

Teorię łańcuchową związków kompleksowych rozwijał początkowo Blomstrand¹⁵, a następnie Jörgensen¹⁶, wybitny badacz tych związków. Według ich koncepcji atom metalu, np. w amoniakatach kobaltu, wiąże dodatkowo atomy chloru znajdujące się w cząsteczce, np. w $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$.

11 C.Claus: *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle*, Dorpat 1854; „Chem. Zentralblatt” 1854, t. 25, s. 789; „Annalen der Chemie” 1856 t. 98, s. 317, cyt. wg Bailara (przypis 12), s. 100.

12 J.C.Bailar, jr: *The Chemistry of the Coordination Compounds*, New York, 1956; tłumaczenie rosyjskie Moskwa 1960.

13 R.Sołoniewicz: *Rozwój podstawowych pojęć chemicznych*, Warszawa WNT 1986, s. 119.

14 D.P.Graddon: p. przypis 4), s. 10.

15 Blomstrand: *Chemie der Jetztzeit*, Heidelberg 1869; „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft” 1871, t. 4, s. 40.

16 Jörgensen, prace publikowane w „Journal für praktische Chemie” w latach 1878-1899, p. Bailar, przypis 12.

Wzory te nie pozwalały jednak na wytłumaczenie zachowania się wszystkich atomów chloru, np. tylko niektóre spośród nich tworzyły chlorek srebra z solami tego metalu. Liczba izomerów tych związków nie dawała się wytłumaczyć za pomocą przypisywanych im wzorów łańcuchowych.

W 1874 r. van't Hoff oraz Le Bel wykazali¹⁷, że atomy pierwiastków otaczających atom węgla w łańcuchowych związkach organicznych nie leżą w jednej płaszczyźnie, lecz tworzą otoczenie przestrzenne, mianowicie tetraedryczne (czworościenne). Teoria stereochemiczna, wraz z powstałą dziesięć lat później teorią dysocjacji elektrolitycznej Arrheniusa¹⁸ stanowiły podstawę, na której Alfred Werner zbudował teorię związków kompleksowych, tłumaczącą ich budowę. W 1891 r. ogłosił on pracę¹⁹, w której przedstawił pogląd, że atom może tworzyć różną liczbę wiązań walencyjnych, gdyż są one wynikiem oddziaływania całej powierzchni atomu, a nie tylko jego części i mogą w związku z tym mieć różną siłę. W 1893 r., przyjmowanym za początek teorii koordynacyjnej Werner ogłosił pracę, w której rozwinął stereochemiczną koncepcję budowy związków kompleksowych²⁰. Według założeń jego teorii atomy obok tzw. wartościowości głównej dysponują również wartościowością poboczną, dzięki której mogą przyłączać dodatkowo inne atomy, jony lub cząsteczki. Według Wernera należy wyróżnić w związku kompleksowym atom centralny, koordynujący wokół siebie owe jony lub cząsteczki, natomiast pozostałe jony związku kompleksowego znajdują się w tzw. sferze zewnętrznej cząsteczki związku, tworząc jony, które w roztworach ulegają oddysocjowaniu. Liczba jonów lub cząsteczek przyłączonych przez atom centralny (są one nazywane obecnie ligandami) może być różna i wynosi np. 2, 3, 4, 6 i więcej. Budowa otoczenia ligandowego wokół atomu centralnego zależy od rodzaju tego atomu i ligandów, które tworzą ugrupowanie przestrzenne lub płaskie. Tak np. w amoniakacie chlorku kobaltu o wzorze $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ cząsteczki amoniaku otaczają ośmiościenne (oktaedryczne) jon kobaltu (III), a atomy (jony) chloru znajdują się w jego sferze zewnętrznej. Mamy więc w tym przypadku układ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} 3\text{Cl}^-$. Teorię Wernera potwierdziły liczne doświadczenia i mimo początkowych sprzeciwów badaczy, uznających koncepcje dotychczasowe, została powszechnie przyjęta przez świat naukowy. Zagadnienie wzajemnej koor-

17 p. przypis 13), s. 124.

18 p. przypis 13), s. 72.

19 A. Werner: *Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz*, cyt. wg Bailara, przypis 12.

20 A. Werner: *Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen*, „Zeitschrift für anorganische Chemie” 1893, t. 3, s. 267.

dynacji jonów i cząsteczek stało się jednym z podstawowych kierunków badań chemii nieorganicznej.

Teorię Wernera potwierdziły późniejsze badania związków kompleksowych metodami pomiarów elektroprowadnictwa ich roztworów, a przede wszystkim badania pozwalające na bezpośrednie ustalenie struktury związków w stanie krystalicznym metodami rentgenostrukturalnymi. W późniejszym okresie olbrzymią rolę w badaniach związków koordynacyjnych odegrały metody spektroskopowe.

Pierwszym chemikiem polskim, który otrzymał i badał nowe związki kompleksowe był prawdopodobnie Józef Bohdan Rogójski (1818-1896). Obszerne studium jego działalności ogłosił w 1911 r. Jan Zawidzki²¹. Rogójski studiował w latach 1835-1838 nauki rolnicze i weterynaryjne w uczelniach niemieckich. W związku z zamiłowaniami do nauk przyrodniczych wstąpił w późniejszych latach do pracowni wybitnego chemika francuskiego Gerhardta w Paryżu. W 1851 r. Rogójski ogłosił pracę dotyczącą siarczanów (IV) (siarczynów) miedzi (I)²². Otrzymał hydrat tej soli $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oraz sól podwójną o składzie $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$. Następnie podjął badania nad amoniakami kobaltu. Zawidzki w pracy ogłoszonej w 1902 r.²³ uważał Rogójskiego za odkrywcę pewnej grupy amoniaków kobaltu, tzw. luteokobaltiaków, tj. kobaltiaków, w których na atom kobaltu przypada 6 cząsteczek amoniaku. Zawidzki nie podał jednak w tym komunikacie, że pierwszy związek z tej grupy otrzymał Tassert²⁴ już w 1798 r. Za odkrywcę luteokobaltiaków (związków o jasno-żółtej barwie, stąd nazwa tych związków) oraz innych kompleksowych soli kobaltu, zawierających amoniak uważany jest Fremy²⁵, a późniejsi badacze, jak wykazał Zawidzki²⁶ pomijali milczeniem osiągnięcia Rogójskiego. Obszerne sprawozdania tego chemika z jego badań nad

21 J.Zawidzki: *Dr Józef Bohdan Rogójski (1818-1896) i jego prace z dziedziny chemii ścisłej oraz stosowanej*, „Chemik Polski” 1911, t. 11, s. 460, 487, 509, 535, 557.

22 J.Rogójski: *Recherches s. l. sulfites de cuivre*, „Comptes rendus des travaux de Chimie de Laurent et Gerhardt” 1851, t. 7, s. 156, cyt. wg Zawidzkiego, przypis 21, s. 461.

23 J.Zawidzki: *O klasyfikacji złożonych soli mineralnych, w szczególności połączeń amoniakalnych kobaltu i platyny*, „Chemik Polski” 1902, t. 2, s. 817 i 841. Informacja o Rogójskim została podana na s. 822, w nocie u dołu strony.

24 p. przypis 3).

25 E.Fremy: „Comp. rend.” 1851, t. 34, s. 198, cyt. wg Bailara, przypis 12. Także: „Annalen der chemie” 1852, t. 83, s. 227.

26 p. przypis 21), s. 557.

solami luteokobaltowymi zostały ogłoszone w latach 1852²⁷⁻²⁸ i 1854²⁹. Zawidzki³⁰ przełożył i opatrzył komentarzami pracę Rogójskiego z 1852r., ogłoszoną w „Journal für praktische Chemie”, noszącą tytuł *O pewnych nowych związkach kobaltu*. Został w niej podany sposób otrzymywania luteosoli $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. Rogójski podawał w swoich pracach wzory związków według sposobu stosowanego w ciągu prawie całego XIX wieku, a mianowicie symbol pierwiastka we wzorze sumarycznym oznaczał nie jego atom, lecz równoważnik, a więc np. podana wyżej luteosól miała wzór $\text{Co}_2\text{Cl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. W wyniku rozkładu tej soli otrzymał związek uboższy o jedną cząsteczkę amoniaku. Rogójski podał też sposób otrzymywania chloroplatynianu „dwukobaltianinu”, który według obecnie stosowanego sposobu zapisu ma wzór $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot 3\text{PtCl}_4 \cdot 3/2 \text{H}_2\text{O}$. Według Zawidzkiego bardziej poprawny byłby natomiast wzór z nieco większą liczbą cząsteczek amoniaku i wody. Rogójski podaje również wzory innych związków kompleksowych, które otrzymał przez działanie amoniaku na azotan i siarczany kobaltu (III). Opis badań w pracy Rogójskiego jest bardzo staranny. Prowadzi on polemikę z aktualnymi badaczami związków kompleksowych, a podawane przez siebie wzory związków uzasadniał szczegółowymi analizami. W pracy cytuje również poglądy Gerhardta, dotyczące związków kompleksowych. Praca Rogójskiego była typową pracą preparatywną, zawierającą pewne próby wytłumaczenia składu powstających związków za pomocą akceptowanej wówczas „amoniakalnej” teorii związków kompleksowych.

Rogójski uzyskał w Niemczech i Francji dwa stopnie doktorskie, z filozofii i nauk przyrodniczych. Przetłumaczył na język polski słynne dzieło Gerhardta, wprowadzające do chemii tzw. unitarny system budowy cząsteczek, *Introduction dans l'etude de chimie après le système unitaire*, na które jednak nie znalazł wydawcy. W związku z pracą nad tłumaczeniem książki brał czynny udział w propozycjach dotyczących polskiego słownictwa chemicznego^{31, 32}. Rogójski był autorem ciekawych rozpraw

27 J.Rogójski: „Compt. rend.” 1852, t. 34, s. 186 oraz „Journal für praktische Chemie” 1852, t. 55, s. 357, cyt. wg Zawidzkiego, przypis 21, s. 462.

28 J.Rogójski: „Journal f.prakt. Chemie” 1852, t. 56, s. 491, cyt. wg Zawidzkiego, przypis 21, s. 462.

29 J.Rogójski: „Ann. de Chimie et Phys.” 1854, t. 41, s. 445.

30 p. przypis 21, s. 557.

31 J.B.Rogójski: *O zasadach słownictwa chemicznego*, oparte na Gerhardt: *Introduction dans l'etude de chimie d'apres système unitaire*, „Rocznik Towarzystwa Naukowego Krakowskiego”, 1852.

naukowych, a głównym obiektem jego zainteresowań po powrocie do kraju była agrochemia i produkcja nawozów sztucznych.

Badania fizykochemiczne reakcji powstawania związków kompleksowych prowadził w końcu XIX wieku Bronisław Lachowicz (1856-1903). Od 1891 r. był on pracownikiem naukowym, a od 1894 r. — profesorem chemii ogólnej uniwersytetu we Lwowie³³. Wykładał statykę chemiczną, jak również chemię fizyczną. Lachowicz zajmował się reakcjami organicznych amin z różnymi solami nieorganicznymi. W wyniku tych reakcji powstawały związki kompleksowe, np. należące do klasy ogólnej $\text{MeX}_2 \cdot 2\text{NH}_2\text{R}$, gdzie MeX — sól metalu, NH_2R — amina. Badania Lachowicza polegały na tym, że działaniu wodnych roztworów soli metali poddawał eterowe lub benzenowe roztwory amin³⁴⁻³⁵⁻³⁶. Wykazał on m.in., że zdolność tworzenia podanych wyżej związków kompleksowych przez sole różnych metali zależy w złożony sposób od ilości ciepła wydzielającego się podczas dokonywanej syntezy. Za wskaźnik zdolności tworzenia związku kompleksowego Lachowicz przyjmował szybkość ekstrakcji zasady organicznej z roztworu niewodnego. Jego prace i ich znaczenie przedyskutował w rozprawie, dotyczącej złożonych zasad metalicznych, rosyjski chemik N.S.Kurnakow, znany specjalista z zakresu związków kompleksowych³⁷.

W obszernych przypisach do powyższej monografii Kurnakowa znajduje się odsyłacz do publikacji chemika o nazwisku Rajewski³⁸, który opublikował we Francji pracę dotyczącą syntezy związków kompleksowych platyny o ogólnym wzorze $\text{PtX}_4 \cdot 4\text{NH}_3$, gdzie X oznacza resztę kwasową. Brak jest jednak bliższych danych dotyczących tego badacza.

Teoria Wernera struktury związków kompleksowych wpłynęła na zainteresowanie się fizykochemików tymi związkami. Badania rozpoczął również prof. P.Walden w politechnice w Rydze, który powierzył część

32 J.Rogójski: „Biblioteka Warszawska” 1854, t. 2, s. 376.

33 W.Hubicki: *Chemia (w:) Zarys dziejów nauk przyrodniczych w Polsce*, Warszawa, Wiedza Powszechna, 1983, s. 299.

34 B.Lachowicz, F.Bandrowski: „Monatshefte für Chemie” 1888, t. 9, s. 510. Przypisy 34 — 36 są cytowane wg Kurnakowa, przypis 37, s. 86.

35 B.Lachowicz: „Monatshefte f. Chemie”, 1889, t. 10, s. 884.

36 B.Lachowicz: „J. pract. Chem.” 1899, t. 39, s. 99.

37 N.S.Kurnakow: *O słożnych metalliczeskich osnowanijach*, (w:) *Trudy po chimii kompleksnych sojedinenij*, Moskwa 1963. (Praca znajdująca się w tym zbiorze została po raz pierwszy ogłoszona w 1893 r.).

38 C.Rajewski: „Compt. rend.” 1846, t.23, s. 353; *ibid.* 1847, t. 24, s. 1151; „Ann. chim. phys.” 1848, t. 22, s. 278. Pzycyje cytowane wg Kurnakowa, przypis 37.

eksperymentów swojemu asystentowi, którym był Jan Zawidzki (1866-1928). W ramach pracy dyplomowej otrzymał on szereg cyjankowych i rodankowych związków kompleksowych i mierzył przewodnictwo elektryczne ich roztworów. Badania te pozwalały na określenie liczby powyższych anionów, koordynowanych przez jon metalu. Jednak wyniki badań wykonanych około 1890 r. Zawidzki ogłosił w krótkim komunikacie dopiero w 1899 r.³⁹, w którym podał wyniki pomiarów przewodnictwa elektrolitycznego dziewięciu kompleksowych cyjanków („sinków”, według ówczesnie stosowanego słownictwa chemicznego). Badania te wykazały słuszność koncepcji Wernera, dotyczącej koordynowania jonów cyjankowych przez kationy metali ciężkich, np. kobaltu, cynku, niklu, rtęci, srebra itd. Zawidzki wykazał, że na drodze pomiaru przewodnictwa można łatwo stwierdzać, czy jon kompleksowy ulega częściowemu rozkładowi w roztworach, czyli dysocjacji wtórnej. W następnej pracy⁴⁰ Zawidzki podał przepis preparatywny otrzymywania kompleksów kobaltu, zawierających w charakterze ligandów jony rodankowe (tj. tiocyjania-nowe) i cząsteczki amoniaku, a w pracy z 1900 r.⁴¹ — sposób preparatyki chlorku, azotanu i siarczanu rodanokobaltowego (podaję według stosowanej wówczas nomenklatury związków). W 1910 r. Zawidzki opublikował krótką pracę (raczej notatkę laboratoryjną) p.t. *O widmach absorpcyjnych roztworów kobaltorodanku potasowego w rozpuszczalnikach organicznych*⁴², wyciągając istotne wnioski dotyczące wpływu rozpuszczalnika na położenie maksimum absorpcji widma jonu kompleksowego. Innych prac doświadczalnych dotyczących chemii związków kompleksowych Zawidzki nie opublikował.

W 1895 r. Zawidzki otrzymał dyplom inżyniera — chemika w Politechnice w Rydze. W latach 1896-1900 wykonywał w laboratorium prof. Wilhelma Ostwalda w Lipsku badania fizykochemiczne, głównie pomiary prężności par układów dwuskładnikowych. Badania te zostały uwieńczone stopniem doktorskim, a rozprawa doktorska została wysoko oceniona przez ówczesny świat naukowy i była cytowana w licznych dziełach

39 J.Zawidzki: *O przewodnictwie elektrolitycznym kilku sinków złożonych*, „Kosmos” 1899, t. 24, s. 596.

40 J.Zawidzki: *O solach rodo-amino-kobaltowych. Notatka tymczasowa*. „Kosmos” 1899, t. 24, s. 598.

41 J.Zawidzki: *Über Rhodanatokobaltiake*, „Zeitschrift f.anorgan. Chemie”, 1900, t. 22, s. 422 (cyt. wg „Chem. Zentralblatt” 1900, t. I, s. 399).

42 J.Zawidzki: *O widmach absorpcyjnych roztworów kobaltorodanku potasowego w rozpuszczalnikach organicznych*, „Chemik Polski” 1910, t. 10, s. 49.

fizykochemicznych. Zawidzki wrócił następnie do katedry prof. P. Waldena w Rydze, gdzie został docentem prywatnym. W 1907 r. przyjął oferowaną mu katedrę chemii w Akademii Rolniczej w Dublanach pod Lwowem i kierował nią do 1916 r. Po rocznym pobycie w Uniwersytecie Jagiellońskim został profesorem i kierownikiem katedry chemii nieorganicznej w Politechnice Warszawskiej. Zmarł w pełni sił twórczych w 1928 r.⁴³

Chemią związków kompleksowych Zawidzki interesował się raczej przejściowo. Główną dziedziną jego badań były klasyczne problemy młodej wówczas dyscypliny naukowej — chemii fizycznej, a więc kinetyka i statyka chemiczna oraz kataliza. Tym niemniej warto zwrócić uwagę na poglądy Zawidzkiego na budowę związków kompleksowych, które przedstawił w 1902 r. w dwóch pracach przeglądowych. W pierwszej z nich⁴⁴, dotyczącej klasyfikacji tych połączeń, Zawidzki opierając się na teorii Wernera rozwija poglądy tego badacza dotyczące struktury amoniakalnych związków kompleksowych kobaltu i platyny. Zadziwiać może fakt, że dopiero w tej pracy, mającej charakter w zasadzie referatowy, Zawidzki podał w obszernym przypisie wyniki własnych prac doświadczalnych, dotyczących przewodnictwa roztworów kilku związków kompleksowych, których dotychczas nie opublikował. Badania te potwierdziły założenia teorii Wernera. Zawidzki sądził, że wzory wielu złożonych związków nieorganicznych dadzą się dzięki tej teorii sprowadzić do kilku wzorów zasadniczych. Dzisiejszego chemika, który przyjmuje koncepcje Wernera jako coś zupełnie oczywistego mogą jednak zadziwić wnioski, które Zawidzki podał w końcowej części pracy. Twierdził on mianowicie, że „gdy różnorodność postaci ogółu połączeń nieorganicznych zostanie sprowadzona do niewielu form zasadniczych, wówczas i dla tych ostatnich uwidoczną się prawdopodobnie ściśle stosunki liczebne, które, miejmy nadzieję, doprowadzą do wykrycia ogólnych praw matematycznych, będących wyrazem możliwych sposobów wzajemnego łączenia się pierwiastków chemicznych”. Zawidzki preferuje więc prawa matematyczne, a nie podstawowe prawa strukturalne, jakimi wówczas operowała już chemia. Pogląd ten wyjaśnia całkowicie jedno z następnych zadań tej pracy: „Również i ten dział przyrodoznawstwa (chodzi o chemię — R.S.) powinienby się z czasem wyzwolić z krępujących go hipotetycznych pierwia-

43 M. Centnerszwer: *Jan Zawidzki. Geneza jego pracy naukowej i społecznej*. „Roczniki Chemii” 1929, t. 9, s. 149.

44 J. Zawidzki: *O klasyfikacji złożonych soli mineralnych, w szczególności połączeń amoniakalnych kobaltu i platyny*, „Chemik Polski” 1902, t. 2, s. 817 (część I) i s. 841 (dokończenie).

stków pojęciowych w rodzaju atomu, cząsteczki, wartościowości itd., stawiając na ich miejsce czysto matematyczne reguły i prawa, symbolicznie odtwarzające rzeczywistość w sposób najkrótszy a zarazem najwierniejszy". Przypuszczenia Zawidzkiego, jak doskonale wiadomo, nie sprawdziły się. Opierały się one na filozoficznej koncepcji energetyzmu, uznawanego przez Wilhelma Ostwalda, którą Zawidzki, jak to można stwierdzić w oparciu o powyższe cytaty, zaakceptował. W filozofii tej została odrzucona realność istnienia atomów i cząsteczek, które stanowiły przecież podstawę stereochemicznych rozważań teorii budowy związków koordynacyjnych. Ostwald wycofał się z prezentowanych przez siebie poglądów dopiero w 1908 r., gdy zaakceptował ostatecznie kinetyczną teorię materii, która opierała się na założeniu, że atomy i cząsteczki są tworami realnymi. W jeszcze silniejszym stopniu poglądy Ostwalda zaznaczają się w drugiej pracy przeglądowej Zawidzkiego⁴⁵, w której bardzo dokładnie wyklada opracowaną przez Wernera stereochemiczną koncepcję budowy jonów koordynacyjnych. Zawidzki krytykuje jedno z podstawowych założeń tej teorii — zdolność atomów centralnych do przyłączania ligandów, wyrażona zapomocą liczby koordynacyjnej (w oryginale Wernera „Coordinationszahl”). Tłumaczy ten termin jako „liczbę rzędności”, próbując przez to dostosować go do swoich koncepcji ujmowania tych związków tylko z matematycznego punktu widzenia. Krytykę teorii Wernera Zawidzki posunął tak daleko, że przedstawił ją jako krok wstecz w porównaniu z dotychczasowymi teoriami omawianych związków, podanymi przez Clavego i Jörgensena. Zawidzki pisał, że należy „odmówić Wernerowskiej teorii budowy soli złożonych tego znaczenia oraz tego zakresu zastosowania, jaki posiadają np. teorie stereochemiczne lub wogóle teorya struktury związków organicznych”. Krytykował on pojęcie wartościowości cząstkowych, wysunięte przez Wernera, stwierdzając, że „bytowanie” „rzędności” jest już policzone na godziny i spełniając rolę swego przeznaczenia, ustąpi ona miejsca innym bardziej kunsztownym i zawiłym hipotezom”. Zawidzki twierdził, że przez pojawienie się wartościowości „zmiennych”, „ukrytych”, „szczątkowych”, „parcjalnych”, „ubocznych” i tp. zaczyna się chylić ku upadkowi cała teoria budowy chemicznej. Sądzę, że wyrażony powyżej stosunek Zawidzkiego do teorii związków koordynacyjnych był jedną z zasadniczych przyczyn porzucenia przez niego badań w tej dziedzinie i zajęcie

45 J. Zawidzki: O budowie złożonych soli amoniakalnych kobaltu i platyny, „Chemik Polski”, 1902 t.2, s. 1129.

się inną dziedziną, mianowicie formalną kinetyką chemiczną, szczególnie reakcji autokatalitycznych. Koncepcje Wernera zostały jednak potwierdzone przez doświadczenia i powszechnie zaakceptowane. W 1913 r. została mu za prace nad strukturą związków koordynacyjnych przyznana nagroda Nobla.

Pracując w Akademii Rolniczej w Dublanach Zawidzki interesował się jednak problemami fizykochemicznymi, związanymi z reakcjami powstawania związków kompleksowych. Promował w tym okresie rozprawę doktorską Wilhelma Staronki, późniejszego profesora Akademii Górniczej w Krakowie, dotyczącą związków addycyjnych (czyli kompleksowych) soli rtęci z zasadami aromatycznymi, np. pirydyną, chinoliną i aniliną⁴⁶. W wyniku reakcji między tymi związkami powstają połączenia typu $HgX_2.Z$, gdzie X — cyjanek lub chlorowiec, Z — zasada aromatyczna. Skład powstających połączeń Staronka udowodnił przez analizę przebiegu krzywych temperatur topnienia mieszanin składników wchodzących w skład związku addycyjnego oraz przez oznaczenie rozpuszczalności soli rtęci w zasadach organicznych. Praca ma charakter fizykochemiczny i nie były w niej poruszane problemy strukturalne.

Badania fizykochemiczne roztworów pospolitego związku kompleksowego, mianowicie heksacyjanożelazianu(II) potasu, nazywanego dawniej żelazocyjankiem potasu $K_4[Fe(CN)_6]$ prowadził Walenty Dominik (1891-1944), profesor chemii nieorganicznej na Wydziale Leśnym Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie. Zajmował się problemami krystalizacji tego związku⁴⁷, przemianą soli sodowej na potasową przez krystalizację z roztworów chlorku potasu⁴⁸ oraz otrzymywaniem heksacyjanożelazianu(III) potasu, nazywanego dawniej żelazicyjankiem potasu $K_3[Fe(CN)_6]$ ⁴⁹.

Pierwszym polskim uczonym, który prowadził systematyczne badania związków kompleksowych, uznając tę dziedzinę chemii nieorganicznej za główny obiekt swoich prac naukowych był Wiktor Jakób (1886-1971). Był on niewątpliwie twórcą tego kierunku badań w Polsce. W. Jakób

46 W. Staronka: *O związkach addycyjnych soli chlorowortęciowych z zasadami aromatycznymi*, „Chemik Polski”, 1910, t. 10, s. 525.

47 W. Dominik: *Krystalizacja żelazocyjanku sodu z roztworów Na_2SO_4 i $Na_4[Fe(CN)_6]$* , „Przemysł Chemiczny” 1922, t. 6, s. 317.

48 W. Dominik: *Przemiana żelazocyjanku sodowego na potasowy za pomocą chlorku potasowego*, „Przemysł Chemiczny” 1924, t. 8, s. 97.

49 W. Dominik: patent RP nr 5647 (1926 r.), n.t. *Sposób otrzymywania żelazicyjanku potasowego z żelazocyjanku potasowego i wapieniowego*.

studiował chemię w Uniwersytecie Lwowskim. W latach 1912-1914 był asystentem prof. Stanisława Tołłoczki w tym uniwersytecie, a następnie, w latach 1919-1926 — pracownikiem naukowym Stacji Chemiczno-Rolniczej w Dublanach, którą kierował wówczas prof. Marian Górski. (W dorobku tego uczonego znajdowała się wówczas praca analityczna nad czułością reakcji, m.in. powstawania jonu koordynacyjnego z jonów kobaltowych i rodankowych⁵⁰). W.Jakób habilitował się, pracując w podanej wyżej Stacji i w 1926 r. uzyskał tytuł profesora i stanowisko kierownika katedry chemii nieorganicznej w Politechnice Lwowskiej. Katedrą tą kierował do wybuchu wojny w 1939 r. W okresie powojennym kierował katedrą chemii nieorganicznej w Politechnice Śląskiej, a następnie w Uniwersytecie Jagiellońskim.

Jakób zapoznał się z teorią Wernera związków kompleksowych jeszcze jako student. W swoim życiorysie⁵¹ pisał, że na wybór przez niego kierunku nieorganicznego w przyszłych badaniach silny wpływ wywarła książka Wernera *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie (Nowsze poglądy z dziedziny chemii nieorganicznej)*. Już jako asystent prof. S.Tołłoczki powtórzył w głównych zarysach podstawowe badania niektórych związków kompleksowych, m.in. chlorków chromu(III) i na krótko nawiązał kontakt z Wernerem. W swojej pracy był raczej samoukiem, gdyż profesorowie kierujący katedrami nieorganicznej byli najczęściej fizykochemikami⁵², a w tym okresie nieorganikiem był tylko prof. Tadeusz Miłobędzki, kierujący katedrą chemii nieorganicznej w Uniwersytecie Poznańskim.

Już pierwsze badania Jakóba z chemii koordynacyjnej dotyczyły jej najbardziej aktualnych zagadnień. Pracując w Stacji Chemiczno-Rolniczej w Dublanach zbadał złożony związek kompleksowy, powstający w reakcji molibdenianu amonu z kwasem mrówkowym i podał dla niego wzór empiryczny $\text{HCO}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_2 (\text{NH}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oraz scharakteryzował jego strukturę⁵³.

50 M.Górski: *Studien über die Empfindlichkeit einiger chemischer Reaktionen*, „Zeitschrift f. anorg. Chem.” 1913, t. 81, s. 315 (cyt. wg „Chem. Zentralblatt” 1913, t. II, s. 380).

51 *Życiorys i charakterystyka prac prof. W.Jakóba*, teczka maszynopisów, udostępniona mi przez kierownika zakładu chemii nieorganicznej UJ, prof. dr hab. Z.Stasiczką, której serdecznie za to dziękuję.

52 R.Soloniewicz: *Chemia w polskich uczelniach okresu międzywojennego. Katedry chemii nieorganicznej*. „Analecta. Studia i Materiały z Dziejów Nauki” 1993 r., z. 3 (praca w druku).

53 W.F.Jakób: *Z badań nad fotochemicznie czułymi związkami kwasu molibdenowego z*

Następnym obiektem badań Jakóba i jego współpracowników, wykonanych już w katedrze chemii nieorganicznej Politechniki Lwowskiej były związki kompleksowe molibdenu, w szczególności kompleksowe cyjanki tego pierwiastka na czwartym stopniu utlenienia, zawierające cztery, a nawet osiem grup cyjankowych (Jakób i Turkiewicz)⁵⁴. Wraz z Michalewiczem, Cyrus-Sobolewskim, Schmidtgallem i Kozłowskim otrzymał kwas oksochloromolibdenowy(IV) $\text{HMoCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oraz zbadał rozkład kwasu molibdenoośmiocyjanowego $\text{H}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ⁵⁵⁻⁵⁶. W pracy z Kozłowskim⁵⁷ wykazał, że redukcja związków sześciowartościowego molibdenu za pomocą hydrazyny pozwala otrzymać związki kompleksowe tego pierwiastka na piątym stopniu utlenienia. Wraz z Jeżowską⁵⁸ badał redukujące działanie hydroksyloaminy na jony kwasu molibdenowego. Powstają wówczas pośrednie związki kompleksowe, których rozkład prowadzi do związków czterowartościowego molibdenu. Wpływ kompleksów, szczególnie molibdenowych, powstających w niektórych układach redoksowych na ustalanie się stanu równowagi tych reakcji został zbadany przez Jakóba w pracach z Trzebiatowskim⁵⁹ i Reźnarem⁶⁰.

W 1925 r. badacze niemieccy W.Noddack i I.Tacke wykryli najcięższy pierwiastek z rodziny manganowców, który nazwali renem. Zgodnie z przewidywaniami Jakóba pierwiastek ten winien łatwo tworzyć związki kompleksowe. Fakt ten potwierdził współpracownik Jakóba — Turkiewicz⁶¹, który otrzymał kompleksowy związek czterowartościowego renu

kwasem mrówkowym., „Roczniki Chemii”, 1921, t. 1, s. 411.

54 W.F.Jakób, E.Turkiewicz: *Z badań nad czwartym stopniem utlenienia molibdenu I. Synteza sprzężonych cyjanków*, „Roczniki Chemii”, 1931, t. II, s. 568.

55 W.F.Jakób, C.Michalewicz: *Z badań nad czwartym stopniem utlenienia molibdenu II. Studium hydrolizy sprzężonych cyjanków*, „Roczniki Chemii”, 1932, t. 12, s. 576.

56 W.F.Jakób, E.Schmidtgal: *Z chemii czterowartościowego molibdenu. IV. Rozpad kwasu molibdeno-ośmiocyjanowego*, „Roczniki Chemii” 1939, t. 19, s. 151.

57 W.F.Jakób, W.Kozłowski: *O przebiegu redukcji związków sześciowartościowego molibdenu hydrazyną*, „Roczniki Chemii” 1929, t. 9, s. 667.

58 W.F.Jakób, B.Jeżowska: *O związkach sześciowartościowego molibdenu z hydroksyloaminą*, „Roczniki Chemii” 1931, t. 11, s. 229.

59 W.F.Jakób, W.Trzebiatowski: *Potencjometryczne studium równowagi w układach zawierających molibden 5- i 6-wartościowy*, „Roczniki Chemii” 1929, t. 9, s. 676.

60 W.F.Jakób, M.R.Reźnar: *Wpływ powstawania kompleksów na ustalanie się równowagi w niektórych układach redoksowych*, „Chem. Listy Vědu Průmysl” 1933, t. 26, s. 461, a także „Trav. Chim. Tchecoslovaquie” 1933, t. 5, s. 93 (cyt. wg „Chem. Zentralblatt” 1933, t. II, s. 1827).

61 E.Turkiewicz: *Z chemii niższych stopni utlenienia renu*, „Roczniki Chemii” 1932, t.

(oksocyjankę) oraz zbadał przebieg redukcji nadrenianu potasu $KReO_4$ za pomocą chlorków cyny (II) i chromu (II). Na drodze elektrochemicznej Jakób i Jeżowska⁶² zredukowali kwas nadrenowy i wyodrębnili⁶³ powstający w tym procesie kompleksowy hydroksochlorek pięciowartościowego renu $K_2 [Re(OH)_2Cl_5]$. Szczegółowy opis redukcji kwasu nadrenowego podany jest w pracy Jeżowskiej⁶⁴. Osiągnięcia te są cytowane w podstawowych podręcznikach systematycznej chemii nieorganicznej⁶⁵. Kompleksowe chlorki czterowartościowego renu zostały w 1939 r. otrzymane przez Jeżowską-Trzebiatowską i Jodko⁶⁶. Wykonane przez nich badania wykazały istnienie kompleksowych anionów oksochloru i hydroksochloru o wzorach $[Re_2OCl_{10}]^{4-}$ i $[ReO_2Cl_5]^{2-}$.

Prace Wiktora Jakóba i jego szkoły stanowią najpoważniejszy dorobek polskiej chemii koordynacyjnej pierwszego okresu jej istnienia. Poziom naukowy tych prac całkowicie odpowiadał ówczesnym tendencjom nauki światowej. Również w okresie powojennym Jakób prowadził badania z chemii koordynacyjnej, głównie molibdenu i wolframu. Otrzymał i zbadał nowe związki kompleksowe tych pierwiastków, charakteryzujące się wysokimi, rzadko spotykanymi liczbami koordynacyjnymi. Spośród dawnych współpracowników prof. W. Jakóba największe osiągnięcia naukowe i organizacyjne mieli w okresie powojennym prof. Włodzimierz Trzebiatowski, badacz struktury ciał stałych i prof. Bogusława Jeżowska-Trzebiatowska, która w ciągu wielu lat kierowała wiodącym ośrodkiem polskiej chemii koordynacyjnej we Wrocławiu. Badania w tej dziedzinie prowadzi obecnie również szereg innych ośrodków naukowych w Polsce.

12, s. 589.

62 W.F. Jakób, B. Jeżowska: *O elektroredukcji kwasu nadrenowego*. „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft” 1933, t. 66, s. 461.

63 W.F. Jakób, B. Jeżowska: *O elektrochemicznej redukcji kwaśnych roztworów nadrenianów. Kompleksowy chlorek pięciowartościowego renu*. „Zeitschrift für anorg. und allgem. Chemie” 1933, t. 214, s. 337 (cyt. wg „Chem. Zentralblatt” 1934, t. I, s. 679).

64 B. Jeżowska: *Badania nad redukcją kwasu nadrenowego*. „Roczniki Chemii” 1934, t. 14, s. 1061.

65 H. Remy: dz. cyt., t. 2, s. 284, p. przypis 5.

66 B. Jeżowska-Trzebiatowska, Cz. Jodko: *O sprzężonych chlorkach czterowartościowego renu*. „Roczniki Chemii” 1939, t. 19, s. 187.