200.004

ARCHIWUM CHEMJI I FARMACJI

WYDAWANE STARANIEM DZIAŁU CHEMJI
PAŃSTW. ZAKŁ. HIGJENY

pod redakcją
M. DOMINIKIEWICZA

TOM II

WARSZAWA 1935

AKADEMIA MEDYCZNA
BIBLIOTEKA
W ŁODZI

200.004

ARCHIWUM CHEMJI I FARMACJI
TOM II

E. GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI

O kilku nowych C-pochodnych kwasu barbiturowego podstawionych w azocie

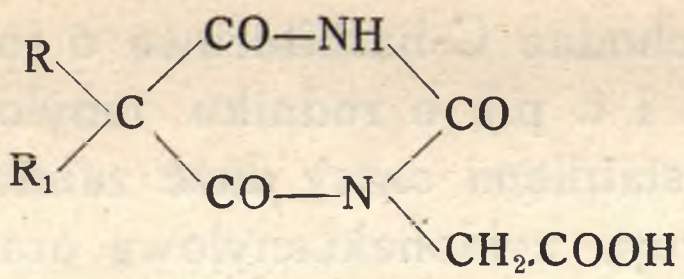
Homologi kwasu barbiturowego, otrzymane już dawno przez Conrada i Gutzeita, z chwilą stwierdzenia cennych własności leczniczych dla weronalu i pewnych innych pochodnych (1902—1903), zajęły ważne miejsce wśród środków nasennych i stały się tematem wielu badań chemicznych. W literaturze patentowej znajdujemy wiele sposobów otrzymywania tych związków, a liczba ich sięga kilku setek.

Otrzymano pochodne C-barbiturowe o rodnikach alifatycznych (propanal, dial i t. p.), o rodniku fenylowym, jak luminal i szereg innych. Ostatniemi czasy duże zainteresowanie wzbudziły pochodne z grupą cykloheksenylową oraz pochodne alkilowane w azocie, jak prominal—kwas C-etylo-fenylo-N-metylobarbiturowy i ewipan, czyli pochodna C-metylo-cykloheksenylo-N-metylowa. Zainteresowanie dla pochodnych barbiturowych jeszcze bardziej wzrosło z chwilą poznania ich związków z pewnemi metalami (Na, Ca), nazywanych niesłusznie solami, jak np. połączenie sodowe weronalu, a ostatnio też i ewipanu. Poza łatwą rozpuszczalnością w wodzie, związki te uzyskują jeszcze pewne inne cenne własności. Pochodna sodowa ewipanu wzbudziła duże zainteresowanie lekarzy i fizjologów swem szybkiem i mocnem działaniem narkotycznem przy dożylnem wprowadzeniu do ustroju.

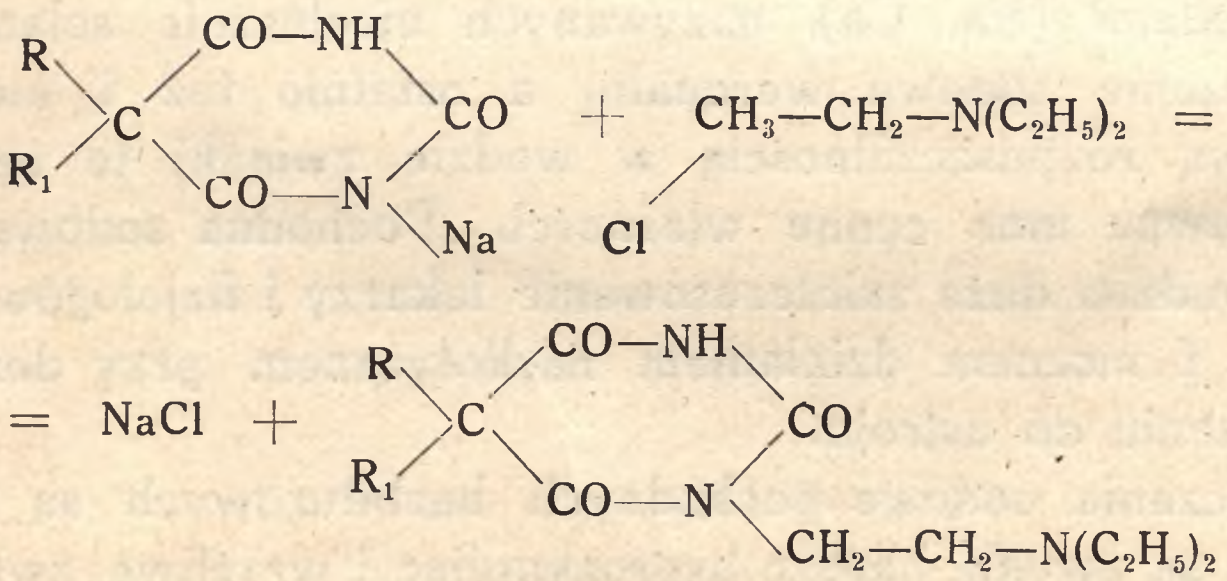
Połączenia sodowe pochodnych barbiturowych są naogół nietrwałe: są zwykle bardzo hygroskopijne i wrażliwe, zwłaszcza

w roztworach wodnych, nawet na dwutlenek węgla z powietrza, który powoduje odczepianie się sodu i wyzwalanie się wolnej pochodnej barbiturowej. Własność ta uzależniona jest od słabego charakteru kwasowego pochodnych podstawionych kwasu barbiturowego, mających raczej charakter pseudo-kwasów (podstawianiu przez metal ulega wodór iminowy). Równocześnie zaś własności dodatnie, powodowane obecnością grupy iminowej, są tak osłabione przez sąsiedztwo grup karbonylowych, że kwasy barbiturowe podstawione są prawie pozbawione własności zasadowych.

Niedostateczna trwałość połączeń sodowych związków omawianych jest ich cechą ujemną przy zastosowaniu w lecznictwie, zwłaszcza w roztworach wodnych, przeznaczonych do zastrzyków. Nietrwałość ta nietylko utrudnia stosowanie i dawkowanie związków, lecz również mocno komplikuje ich otrzymywanie na większą skalę. Trwałość połączeń sodowych można spotęgować, wzmacniając charakter kwasowy albo też zasadowy podstawy barbiturowej. Np. kondensując połączenia sodowe z kwasem chlorooctowym, spodziewać się można powstania kwasów karbonowych o wzorze ogólnym:



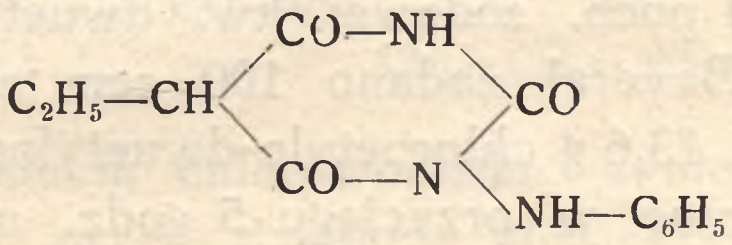
Z drugiej zaś strony zapomocą kondensacji pochodnych sodowych z β-chloro-etylo-dwuetyloaminą możnaby otrzymywać odpowiednie pochodne aminowe według równania:



Uzyskana w reakcji powyższej pochodna barbiturowa powinnaby posiadać własności silnie zasadowe i dawać z kwasami sole trwałe. Rzecz oczywista, iż zgóry nie można było przewidzieć, jak tego rodzaju nadbudowa cząsteczki odbije się na własnościach farmakologicznych kwasów barbiturowych.

Niniejszy komunikat dotyczy pochodnych otrzymanych przez kondensację pewnych homologów kwasu barbiturowego z chlorodwuetyloaminą w myśl reakcji wyżej przytoczonej. Jako materjał wyjściowy zastosowano kwas C-dwuetylo-barbiturowy (weronal), C-etylo-n-butylobarbiturowy (soneryl), C-etylo-fenylobarbiturowy (gardenal) i C-metylo-cykloheksenylo-N-metylobarbiturowy (ewipan, slumbinal). We wszystkich przypadkach. zgodnie z przewidywaniem, zdołano otrzymać odpowiednie związki.

Zaznaczyć należy, iż M. Husch i F. Pöhlman[1] otrzymali w tym roku pochodne fenyloamino- i benzyloamino-barbiturowe oraz homologi tych kwasów przez kondensację analogiczną do tej, jaką stosuje się do otrzymywania kwasów barbiturowych, t. j. działając alkoholanem sodu na odpowiedni ester malonowy i semikarbazyd podstawiony. Z estru etylomalonowego i fenylosemikarbazydu powstaje w ten sposób kwas β-anilino-5-etylobarbiturowy:



Związki tego typu nie mają własności zasadowych, są mało rozpuszczalne w wodzie, a ich działanie narkotyczne jest osłabione.

Część doświadczalna

Niezbędny do pracy niniejszej związek wyjściowy β-chloroetylo-dwuetyloamina otrzymana była działaniem chlorku tionylowego na dwuetyloaminometanol, który powstaje przy kondensacji dwuetyloaminy z chlorhydryną etylenu. Przepis G.

---

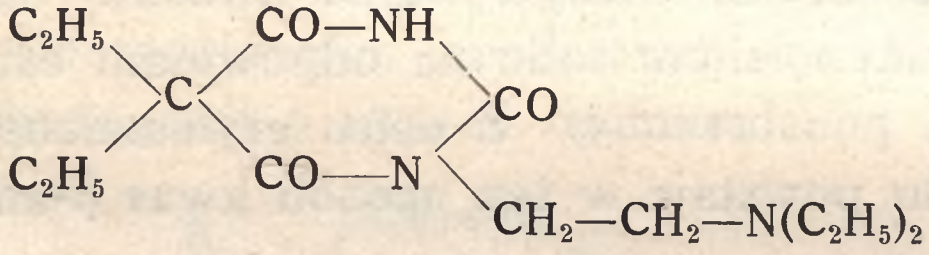
1). C. 1934, I. 334.

Glockera i Kinga[2] został przezemnie nieco uproszczony i w zarysach głównych polega na czynnościach następujących:

Do roztworu dwuetyloaminoetanolu (200 g) w chloroformie (2 l) oziębionym do —5 — 0° dodaje się stopniowo, przy stałem mieszaniu zapomocą mieszadła mechanicznego, chlorek tionylu (250 g). Mieszaninę reagującą zostawia się na kilka godzin, poczem chloroform i resztki chlorku tionylu oddestylowuje się na łaźni wodnej (pod koniec destylacji pod zmniejszonem ciśnieniem), zaś pozostałą masę krystaliczną chlorowodorku chloroetylo-dwuetyloaminy zadaje się (przy oziębieniu lodem) nadmiarem stężonego ługu potasowego. Powstałą oleistą warstwę wolnej chloroaminy wyciąga się eterem i t. d. P. w. 49—50° przy 12 mm. Wydajność 160 g.

Chloroamina ulega łatwo rozkładowi podczas przechowywania, wskutek czego należy przerabiać ją dalej niezwłocznie po destylacji.

1. Kwas 5,5-dwuetylo-3-etylo-dwuetyloamino-barbiturowy.



20,6 g (0,1 g-mol) poch. sodowej kw. dwuetylobarbiturowego (Veronal-Natrium Bayera) zadano 100 ccm alkoholu absolutnego i po dodaniu 13,6 g chloroetylo-dwuetyloaminy (0,1 g-mol) ogrzewano mieszaninę w przeciągu 5 godz. na łaźni wodnej. Po oddestylowaniu alkoholu dodano do przereagowanej masy ługu sodowego i powstałą oleistą, gęstą ciecz wyciągnięto eterem. Roztwór eterowy związku utworzonego osuszono węglanem potasu i do roztworu przepuszczano osuszony gazowy chlorowodór w nadmiarze.

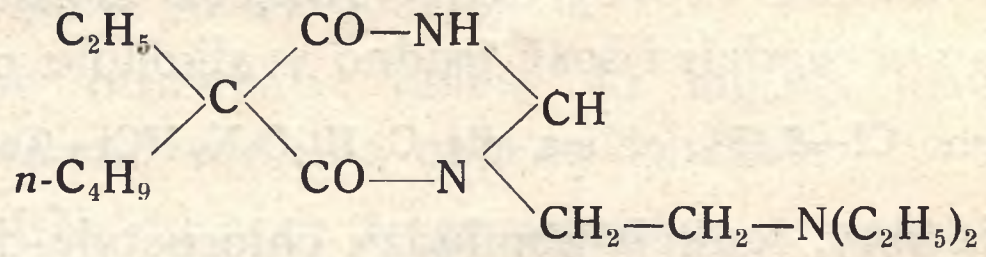
Powstały krystaliczny osad chlorowodorku odsączono i wymyto eterem bezwodnym. Po krystalizacji z alkoholu otrzymano sól pod postacią bezbarwnych drobnych kryształków, p. t. 225—226°. Sól jest bardzo łatwo rozpuszczalna w wodzie i alkoholu.

---

2). Soc. **1928,** 2426.

Znaleziono;	*Obliczono dla* $C_{14}H_{25}O_3N_3HCl$
Cl—10,90%	11.11%
N —13,42%	13,15"

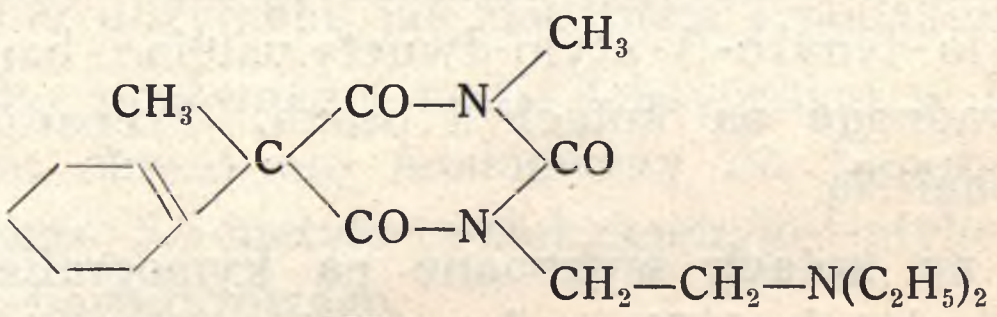
2. Kwas 5,5-etylo-n-butylo-3-etylo-dwuetyloamino-barbiturowy.



Związek ten powstaje z ilości równoważnikowych poch. sodowej kwasu etylo-butylo-barbiturowego (Soneryl-sode Specia) i chloroetylo-dwuetyloaminy w warunkach podanych wyżej. Wydajność bliska teoretycznej. Chlorowodorek tworzy kryształy łatwo rozpuszczalne w wodzie i trudniej w alkoholu. P. t. 212—213°.

Znaleziono Cl—10,01%, oblicz. dla $C_{16}H_{29}O_3N_3.HCl$—10,22%.

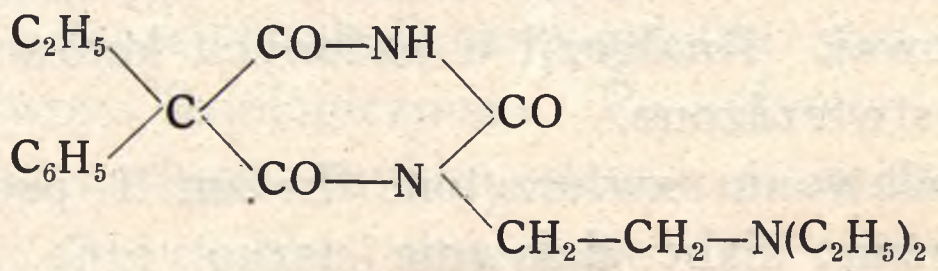
3. Kwas 5,5-metylo-(1,2)-cykloheksenylo-1-metylo-3-etylo-dwuetyloamino-barbiturowy



powstaje pod postacią chlorowodorku, analogicznie do związków poprzednich, przez działanie chloroetylo-dwuetyloaminy na sól sodową kwasu C-metylo-cykloheksenylo-N-metylo-barbiturowego (związek ten otrzymano na drodze syntetycznej). Wydajność bliska teoretycznej. Związek biały, krystaliczny łatwo rozpuszczalny w wodzie i alkoholu, p. t. 150—151°.

Znaleziono Cl—9.41%, oblicz. dla $C_{18}H_{29}O_3N_3.HCl$—9,55%.

4. Kwas 5,5-etylo-fenylo-3-etylo-dwuetyloamino-barbiturowy



otrzymuje się łatwo z chloroetylo-dwuetyloaminy i poch. sodowej kwasu etylo-fenylo-barbiturowego (Gardenal-Natrium f. Spiess) w roztworze alkoholowym w warunkach wyżej podanych.

Chlorowodorek tworzy biały związek krystaliczny, łatwo rozpuszczalny w wodzie i dość trudno w alkoholu, p. t. 245—246°.

Znaleziono Cl—9,45%, oblicz. dla $C_{18}H_{25}O_3N_3.HCl$—9,66%.

Jak widzimy, reakcja pomiędzy chloroetylo-dwuetyloaminą i pochodnemi sodowemi kwasów barbiturowych zachodzi łatwo w roztworze alkoholowym według szematu przytoczonego na wstępie, dając w wyniku pochodne alkilo-aminoetylowe kwasów barbiturowych. Nowe te pochodne tworzą z HCl krystaliczne, łatwo rozpuszczalne w wodzie chlorowodorki, samej zaś zasady nie otrzymano dotychczas w stanie krystalicznym.

Badanie farmakologiczne związków otrzymanych dokonane zostało przez p. doc. dra M. Gedroycia, za którego zgodą przytaczamy osiągnięte wyniki.

I. Badanie orjentacyjne farmakologiczne chlorowodorku kwasu 5,5-etylo-fenylo-3-etylo-dwuetyloamino-barbiturowego były przeprowadzone na kotach i psach. Preparat porównywano z Gardenal-Na.

Badanie na kotach wykonane na kymografie wykazało, że po injekcji dożylnej 50 mg/kg wagi zwierzęcia następuje spadek ciśnienia krwi, dochodzący szybko do 0 mm Hg i bezdech. Zostaje zatem zaatakowany ośrodek naczynio-ruchowy i oddechowy. Zwierzęta giną.

Po injekcji 25 mg/kg wagi zwierzęcia następuje bardzo silny spadek ciśnienia krwi, dochodzący do 8 mm Hg. Oddechy głębsze stają się rzadkie. W przerwach oddechy powierzchowne w momencie największego spadku ciśnienia krwi nie zaznaczają się na krzywej. Po upływie kilku minut następuje powolny powrót do normy, zarówno krzywej ciśnienia krwi, jak i oddechowej. Analgezji u badanych kotów przy injekcji dożylnej nie stwierdzono.

Przy podawaniu zwierzętom (kotom i psom) preparatu per os zauważono słabe działanie narkotyczne. Pozatem wy-

stąpiły objawy zatrucia w formie drgawek klinicznych, wymiotów, chwilowego odurzenia i bezwładu kończyn. Następuje sen niegłęboki i przerywany.

Dwa koty otrzymały po 50 mg preparatu podskórnie — z tych jeden ginie po 24 godzinach.

Dwa psy otrzymały: jeden 45 mg/kg, drugi 80 mg/kg, en ostatni wykazał wybitne objawy zatrucia.

Gardenal-Na badany w porównaniu z preparatem powyżej opisanym w tych samych dawkach, wprowadzony dożylnie (50 mg/kg), daje zaledwie małe obniżenie ciśnienia krwi. Gardenal-Na nie zmienia również zasadniczo krzywej oddechowej. Kilkakrotnie powtórzone injekcje u tego samego zwierzęcia nie dają objawów śmiertelnego zatrucia. Przy użyciu Gardenal-Na już zazwyczaj po pierwszej injekcji następuje krótkotrwała narkoza.

Można zatem powiedzieć, że nowy typ preparatu w porównaniu z jego odpowiednikiem Gardenal-Na, wykazuje słabe działanie narkotyczne, silnie natomiast toksyczne i to zarówno przy podaniu dożylnem, jak doustnem i podskórnem.

II. Bez porównania mniej toksycznym w badaniu farmakologicznem okazał się analogiczny do Slumbinal-Na chlorowodorek kwasu 5,5-metylo-cykloheksenylo-l-etylo-3-metylo-dwuetyloamino-barbiturowego.

Kot wagi 3550 g otrzymał dożylnie 177,5 mg w 4 ccm roztworu fizjologicznego (50 mg/kg). Po injekcji występuje przejściowy, trwający zaledwie kilkanaście sekund, nieznaczny spadek ciśnienia krwi, by ustąpić silnemu działaniu hypertensyjnemu.

Zaobserwowano również przyśpieszoną czynność serca, przejściowe drgawki toniczne i zmiany okresowe w amplitudzie oddechowej. Źrenica rozszerzona. Narkoza po injekcji nie nastąpiła.

W 15′ po 1-szej injekcji otrzymał ten sam kot 25 mg/kg w 2 ccm roztworu fizjologicznego. Po upływie jednej minuty następuje słaba narkoza, szybko zresztą przechodząca.

W 10′ po 2-ej injekcji otrzymuje ten sam kot 25 mg/kg

w 2 ccm roztworu fizjologicznego. Objawów ubocznych nie zaobserwowano. Nie wystąpił również stan narkozy.

Jeżeli krzywa ciśnienia krwi i oddechowa przypominają takież krzywe otrzymane pod wpływem działania Slumbinal-Na, to jednak działanie narkotyczne badanego roztworu jest minimalne. I gdy przy użyciu Evipan-Na, przy tem samem dawkowaniu, zazwyczaj już po 1-ej injekcji następuje narkoza, trwająca kilkanaście do kilkudziesięciu minut, a przy injekcjach dodatkowych przeciągająca się godzinami, to porównywany wyżej preparat własności analgetyczne i narkotyczne posiada w małym tylko stopniu.

Labor. syntetyczne i biologiczne
f. Ludwik Spiess i Syn

Zusammenfassung

E. GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI

Einige neue N-Derivate der C-substituierten Barbitursäuren

Unter Einwirkung von β-chloraethyl-diaethylamin auf N-Natrium-Derivate der C-substituierten Barbitursäuren wurden entsprechende Alkylaminderivate erhalten. Die Verbindungen sind als Chlorhydrate in reiner Form dargestellt und untersucht.

I. Auf diesem Wege wurde aus Veronal-Na 5,5-Diaethyl-3-aethyl-diaethylamin-barbitursäure erhalten, deren Chlorhydrat bei 225—226° schmilzt. II. Aus Soneryl-Na entstand 5,5-Aethyl-n-butyl-3-aethyl-diaethylamin-barbitursäure; F. für HCl-Salz 212—213°. III. Aus dem Na-Derivat der 5,5-Methyl-cyklohexenyl-3-methyl-barbitursäure entstand ein l-Aethyl-diaethylamin-derivat. F. für HCl-Salz 150—151°. IV. Aus Gardenal-Na entstand 5,5-Aethyl-phenyl-3-aethyl-diaethyl-amin-barbitursäure, deren Chlorhydrat bei 245—246° schmilzt.

Bei der pharmakologischen Untersuchung an Hunden und Katzen (von Doz. Dr. M. Gedroyć durchführt) wurde festgestellt, dass die Verbindung IV nur eine schwach narkotische, dagegen stark toxische Wirkung ausübt und zwar sowohl bei peroraler wie auch bei subcutaner Einführung. Das Chlorhydrat der Verbindung III erwies sich als bedeutend weniger toxisch, ihre analgetischen und narkotischen Eigenschaften sind nur in einem unbedeutenden Grade ausgeprägt.

Synthet. und biolog. Laboratorium
der Firma L. Spiess und Sohn
Warschau

JUSTYN WELENTO

Odróżnianie makro- i mikroskopowe najczęściej spotykanych w lecznictwie gatunków nasion strofantowca

Strofantowiec, czyli skrętnik, należy do cennych leków nasercowych, używanych dziś w lecznictwie i objętych przez wszystkie prawie spółczesne farmakopeje (prócz portugalskiej). W charakterze surowca stosuje się dojrzałe nasiona — Semen Strophanti, wprowadzone do lecznictwa przez Frazera w r. 1872. Na rynku europejskim spotyka się je stale od r. 1886. Pomimo dość dawnego stosowania skrętnika w lecznictwie, dotychczas nie został ściśle ustalony gatunek rośliny, z której surowiec ten jest otrzymywany.

Niektóre farmakopeje, jak np. włoska V — 1929, rumuńska IV — 1926, hiszpańska VIII, belgijska IV i U. S. A. X. podają pod nazwą Semen Strophanthi nasiona gatunków S. hispidus DC. i S. Kombé Oliver. Inne zaś farmakopeje, jak szwajcarska IV — 1907 , japońska IV — 1922 i brytyjska 1923 — tylko nasiona Strophanthus Kombé Oliv., natomiast farmakopeja francuska 1920 — S. hispidus DC., zaś niemiecka VI 1926 S. gratus Franch. Na rynku więc europejskim możemy znaleźć nasiona przynajmniej trzech wyżej wymienionych gatunków skrętnika. W Polsce dzisiaj muszą być używane tylko nasiona Strophanthus Kombé, ponieważ dotychczas obowiązujące na ziemiach polskich trzy farmakopeje państw zaborczych rozumieją pod nazwą Semen Strophanthi nasiona Strophanthus Kombé. Oprócz powyższych trzech oficynalnych gatunków skrętnika spotyka się czasem w handlu, jako zafałszowanie lub zastępki, nasiona gatunków następujących:

Strophanthus laurifolius DC., S. Courmontii Sacleux, S. Nicholsoni E. Holmes, S. Emini Asch, S. asper Oliver, S. Schuchardti Pax., S. dichotomus, DC., S. Stuhlmani Pax. (= S. Emini Asch.), S. Ledieni Stein, S. sarmentosus P. D. C., Kixia africana Benth.

Najczęściej fałszowane są nasiona gatunku S. hispidus, które zarówno pod względem anatomicznym, jak i mikroche-

micznym, są najmniej charakterystyczne. Wprawdzie nasiona wszystkich spotykanych na rynku gatunków skrętnika zawierają glukozydy strofantynowe o działaniu nasercowem, strofantyny jednak z różnych gatunków skrętnika różnią się zarówno postacią, jak i odczynami chemicznemi: strofantyna K (Kombé) jest bezpostaciowa i pod wpływem 80—90% kwasu siarkowego daje zabarwienie szmaragdowo-zielone; strofantyna G (gratus) jest krystaliczna i od kwasu siarkowego barwi się na kolor purpurowy, strofantyna H (hispidus) jest bezkształtna i od kwasu siarkowego daje szereg barwnych odcieni, zaczynając od różowego, przez fiołkowy, niebieski do zielonego i zielonkawo-brunatnego. Kupując więc na rynku Semen Strophanthi, często nie jesteśmy pewni, z jakim gatunkiem mamy do czynienia, o czem przekonałem się wielokrotnie, nabywając surowiec w różnych drogerjach i aptekach w Polsce.

Powodem, który skłonił do podjęcia badań anatomicznych, była praca J. Opieńskiej-Blautowej [1]. Badane w tej pracy próbki nasion otrzymano z Działu Chemji P. Z. H., mianowicie: sześć niewielkich próbek, oznaczonych literami: K_1, K_2, K_3, H, G_1 i G_2. Wszystkie te próbki, prócz K_3, pochodziły od jednej z firm z Hamburga, próbka K_3 zaś od firmy krajowej w Warszawie. Próbka oznaczona sygnaturą K_2 była sproszkowana, zaś próbki pozostałe zawierały nasiona całe. Równocześnie zbadano dwanaście nasion skrętnika, otrzymanych od różnych hurtowni i aptek polskich, oraz z kolekcji Zakładu Farmakognozji U. S. B. Należy nadmienić, iż część tych próbek była fałszywie deklarowana, t. j. zawierała nasiona innego gatunku, niż to było uwidocznione na etykiecie (Tabl. nr. IV).

Zanim przejdę do szczegółowej charakterystyki oficynalnych gatunków surowca, podam przedewszystkiem ich cechy morfologiczne, anatomiczne i mikrochemiczne. Rodzaj Strophanthus należy do rodziny toinowatych (Apocynaceae) i liczy 28—30 gatunków. Są to wijące się krzewy lub typowe pnącze, rozpowszechnione przeważnie w Afryce środkowej i Azji południowej. Nasiona, zbierane przez ludność tubylczą, nie zawsze rozróżniającą należycie gatunki botaniczne, dostarczane

[1]). Arch. Chemji i Farm. **1**, 29 (1934).

są przeważnie z Afryki, z roślin dziko rosnących. Już jednak przed wojną w niemieckich kolonjach afrykańskich (Kamerunie, Togo) zostały założone plantacje Strophanthus gratus, którego nasiona zawierają strofantynę krystaliczną i różnią się od innych gatunków strofantowca brakiem owłosienia. Owoc skrętnika jest torebką dwukomorową, 20 do 35 cm (czasem do 50 cm) długości i około 1,5 — 4 cm grubości; torebka przy dojrzewaniu najczęściej rozszczepia się na dwa rozwidlające się mieszki, pękające szwem wewnętrznym, przez który wysypują się nasiona. Aby zapobiec wysypywaniu się nasion wskutek rozpadania się owoców, zostają one przy zbieraniu związywane łykiem w pęczki; w handlu jednak w tej postaci surowiec spotyka się tylko w dużych hurtowniach Londynu, Hamburga, New-Yorku.

W każdym mieszku znajdują się liczne nasiona (50—100), przypominające kształtem i wielkością spłaszczone ziarna owsa, przeważnie dość gęsto owłosione. W dolnej części są one zaopatrzone łatwo łamliwym, krótkim, owłosionym trzonkiem, na wierzchołku zaś 4—5 cm długim latawcem żółtawego, jedwabistego puchu. W handlu aptecznym spotyka się zwykle nasiona już wyłuszczone z owoców i wskutek obcierania pozbawione latawca i trzonka. Barwa nasion jest najczęściej żółto-brunatna lub zielonkawo-brunatna, u gatunków jednak mocno owłosionych, jak np. Strophanthus Kombé, zielonkawo-szara. W większości gatunków nasiona są mniej lub więcej owłosione (wyjątek stanowią nasiona Strophanthus gratus, zupełnie pozbawione włosów). Jednokomórkowe włosy są przytulone do powierzchni łupiny nasiennej równolegle do podłużnej osi nasienia i skierowane ku górze. Długość, szerokość, grubość i waga nasion poszczególnych gatunków farmakopealnych zależą od ich stopnia rozwoju i dojrzałości. Podane niżej liczby, sprawdzone na różnorodnym materjale badanym, wahają się w następujących granicach:

	Długość mm	Szerokość mm	Grubość mm	Waga g
Semen Strophanthi Kombé	8—16,4	2.7—4	1,7—2	0.013—0,058
„ „ grati	11,2—16,5	3.2—4,2	1.2—2,1	0.028—0,048
„ „ hispidi	7,0—14.5	2,3—3,5	1,1—1,5	0.0074—0,056

Surowiec jest prawie bezwonny, o smaku niezmiernie gorzkim. Przy rozmoczeniu nasion w wodzie łupina nasienna łatwo odstaje i daje się zdjąć, obnażając białe, błyszczące jądro nasienne, składające się z cienkiego bielma obwodowego i zarodka o płaskich, dużych, owalnych liścieniach i krótkim, prostym korzonku, znajdującym się w górnym, zaostrzonym końcu ziarna. Podręczniki i farmakopeje zalecają do rozpoznawania poszczególnych gatunków Semen Strophanthi reakcję z kwasem siarkowym, przyczem otrzymuje się charakterystyczne, dla każdego z trzech farmakopealnych gatunków nasion odmienne zabarwienie bielma i zarodka: u Strophanthus Kombé — zielone, S. gratus — czerwone i S. hispidus — zielonkawe.

Otóż reakcja ta wymaga ostrożności przy wykonywaniu. Przedewszystkiem nie należy brać do reakcji nasion rozmoczonych lub wygotowanych, a tylko skrawki z nasion suchych, niewytrawionych, ponieważ nasiona rozmoczone barwią się znacznie wolniej, niż suche i nie tak intensywnie. Łupinę nasienną należy usuwać, gdyż pod wpływem kwasu siarkowego barwi się ona na kolor żółto-brunatny i maskuje odcień zabarwienia liścieni. Najważniejszą zaś rzeczą jest stężenie kwasu siarkowego, ponieważ kwas stężony zwęgla substancję organiczną i maskuje charakterystyczne barwienie się strofantyny. Jeśliby skrawek był rozmoczony w wodzie, i do reakcji użylibyśmy stężonego kwasu siarkowego, nastąpiłoby ogrzanie preparatu i reakcje barwne wypadłyby niecharakterystycznie. Do wykonania tej reakcji należą skrawki, zrobione brzytwą lub scyzorykiem z nasion suchych, po usunięciu z nich łupiny nasiennej, umieścić w kropli 70—80% kwasu siarkowego (mniejwięcej mieszanina 4 części stężonego kwasu siarkowego i jednej części wody). Poszczególne gatunki surowca barwią się w sposób następujący:

I. Najszybciej, już po upływie pół minuty, barwią się skrawki z nasion Strophanthus Kombé na kolor szmaragdowozielony; barwa szmaragdowa przechodzi powoli w ciemnozieloną.

II. Skrawki nasion S. gratus w przeciągu jednej do trzech minut barwią się na kolor różowy, przechodzący stopniowo

w ciemno-purpurowy; zabarwienie to nie ulega zmianie nieraz nawet w ciągu 2—3 dni.

III. Najmniej charakterystyczne zabarwienie dają skrawki z nasion S. hispidus: z początku brzegi skrawka, zwłaszcza powierzchnia liścieni, barwią się na kolor różowy, przechodzący w fiołkowy, wreszcie w ciemno-zielony i niebieski; otaczający skrawek kwas siarkowy zachowuje częstokroć zabarwienie fiołkowe, podczas gdy przy Strophanthus gratus kwas siarkowy barwi się na kolor różowy, a przy S. Kombé — na kolor zielonkawy. Przy użyciu stężonego kwasu siarkowego i rozmoczonych skrawków nasienia Strophanthus hispidus — skrawki barwią się na kolor czerwonawo-fiołkowy, a otaczający kwas przybiera barwę czerwono-brunatną. Przy użyciu stężonego kwasu siarkowego skrawki nasienia S. Kombé barwią się początkowo na kolor zielonkawo-niebieski, który następnie przechodzi w barwę czerwono-brunatną.

Reakcja nasion strofantowca z kwasem siarkowym, podawana jako najważniejsza reakcja djagnostyczna, przy nieumiejętnem wykonywaniu może doprowadzić do wniosków wręcz fałszywych. Najczęstszą plątaninę spotykamy w gatunkach S. gratus i S. hispidus, ponieważ nasiona obu tych gatunków są z barwy i kształtu dość podobne; wprawdzie S. gratus nie posiada włosów na powierzchni, ale i nasiona S. hispidus mają nieraz owłosienie dość skąpe i dla nieuzbrojonego oka trudno dostrzegalne, a istnieją też odmiany S. hispidus (np. var. sarmentosus) o bardzo słabem owłosieniu. W trakcie tych badań, najczęściej też spotykałem przypadki podawania nasion S. hispidus jako S. gratus. Aby ułatwić dokładne rozpoznawanie nasion trzech handlowych, oficynalnych gatunków strofantowca, podaję poniżej ich szczegółową budowę anatomiczną i rysunki.

S. Kombé Oliver, objęty przez wszystkie trzy obowiązujące w Polsce farmakopeje, posiada nasiona barwy zielonkawo-szarej, gęsto pokryte białawemi, przytulonemi do łupiny nasiennej włosami; z jednej strony nasiona są prawie spłaszczone, z przeciwnej — zlekka wypukłe i opatrzone wyraźnie wystajacym prawie przez całą długość nasienia słabo owłosionym szwem nasiennym. Wymiary nasion są następujące: długość

8—16,5 mm (średnio 12,5 mm), szerokość 2,7 — 4 mm, grubość 1,7 — 2 mm, waga 0,0130 — 0,058 g. Nasiona są dość kruche i dlatego surowiec zawiera tylko około 80—85% nasion całych, resztę stanowią nasiona połamane i okruchy owocni.

Budowa mikroskopowa. — Łupina nasienna jest gęsto pokryta jednokomórkowemi, wysmukłemi, przytulonemi do powierzchni nasienia włosami, długości 700 do 1100 mikronów, grubości przy wierzchołku 15 do 20 mikr., w dolnej części 25 do 30 mikr. Komórki skórki, z których prawie wyrasta długi, bezbarwny o bulwiastej nasadzie i tępym wierzchołku włos, w zarysie są wielokątne, żółtawo-brunatne i posiadają wewnątrz na bocznych ścianach, zwłaszcza równoległych do podłużnej osi nasienia, wałeczkowate zgrubienia, najlepiej dostrzegalne na przekrojach poprzecznych. Te charakterystyczne zgrubienia spotykamy u wszystkich gatunków nasion skrętnika, nawet u pozbawionego włosów S. gratus. Włosy i komórki skórki nasienia S. Kombé silnie błyszczą w świetle spolaryzowanem. Leżące pod skórką warstwy łupiny nasiennej składają się z dziesięciu do dwudziestu szeregów cienkościennych, spłaszczonych, a po stronie wewnętrznej zupełnie zgniecionych komórek. W środkowych warstwach łupiny nasiennej trafiają się (w skrawkach bardzo rzadko) gruzły szczawianu wapniowego wielkości 30—50 mikr.; gruzły te spotyka się najłatwiej w zaokrąglonej części nasienia, w okolicy szwu. Cienkościenne komórki bielma zawierają pogrążone w tłuszczową zaródź drobne ziarna aleuronowe (5 do 8 mikr.) i gdzieniegdzie tejże wielkości ziarna skrobi. Liścienie, składają się z takich samych lub cokolwiek drobniejszych niż bielmo komórek, zawierających również tłuszcz, ziarna aleuronowe i bardzo nieliczne ziarna skrobi; bielmo i liścienie nasienia S. Kombé szczawianu wapniowego nie zawierają. Skrawki suchych nasion S. Kombé pod wpływem 80% kwasu siarkowego barwią się na kolor szmaragdowo-zielony. Jako domieszka lub zafałszowanie spotyka się czasem nasiona S. Courmonti, również gęsto pokryte włosami, lecz ponieważ włosy, pokrywające te nasiona, są poskręcane, więc powierzchnia falsyfikatów ma wygląd wełnisty, a nie jedwabisty.

Strophanthus hispidus DC. — Nasiona tego gatunku są naogół drobniejsze, kształtu wrzecionowato-spłaszczonego o wierzchołku zaostrzonym, nierównomiernie wykształcone, twarde, nieco powyginane, barwy szaro lub czerwonawo-brunatnej, o owłosieniu słabem, najlepiej dostrzegalnem w zaostrzonym końcu nasienia i w okolicy słabo wystającego szwu nasiennego. Wymiary nasion są następujące: długość — 7,0 do 14,5 mm (średnia 11,5 mm), szerokość — 2,3 do 3,5 mm, grubość — 1,1 do 1,5 mm, waga — 0,0074 do 0,056 g. Surowiec zawiera około 93 do 95% nasion całych, resztę stanowią nasiona połamane i okruchy owocni. Brak wybitnego owłosienia i charakterystycznej jedwabistości, pozwala na pierwszy rzut oka odróżnić S. hispidus od nasion S. Kombé, ale dość trudno od S. gratus, ponieważ niektóre odmiany S. hispidus. naprz. var. sarmentosus, są owłosione bardzo słabo.

Budowa mikroskopowa. — Łupina nasienna słabo pokryta włosami; włosy kształtu retortowatego, odstające, często powyginane, krótsze niż u S. Kombé, o wierzchołku zaostrzonym; długość włosów 500—750 mikr.. grubość przy nasadzie 15—20 mikr., w pobliżu wierzchołka 8—12 mikronów. Budowa skórki nasiennej oraz żółtawo-brunatnych głębszych warstw łupiny nasiennej taka sama, jak w nasieniu S. Kombé, lecz w łupinie nasiennej spotyka się liczne jedyńce, oraz gruzły szczawianu wapniowego. Bielmo zazwyczaj węższe od liścieni; komórki bielma i liścieni zawierają tłuszcz, drobne ziarna aleuronowe (3 do 6 mikr.) i gdzieniegdzie tejże samej wielkości ziarna skrobi. Liścienie zawierają dość liczne gruzły szczawianu wapniowego, wielkości 30—50 mikr. Aby wyraźniej je dostrzec, należy skrawki odtłuścić eterem i po wymyciu alkoholem badać preparat w kropli ługu. W celu wykrycia szczawianu wapniowego w łupinie nasiennej należy nasienie rozgotować w wodzie, zdjąć łupinę nasienną, umieścić ją w probówce, wlać parę centymetrów ługu potasowego lub sodowego (10%), zagotować w celu prześwietlenia, wylać zawartość probówki na spodeczek z wodą, wybrać rozgotowane kawałki łupiny nasiennej i po umieszczeniu ich w kropli wody napłask wewnętrzną, nieowłosioną stroną ku górze, przykryć szkiełkiem i badać przy po-

większeniu 100—120-krotnem. Taki preparat wykazuje odrazu w polu widzenia kilkanaście do kilkudziesięciu kryształów. Badając łupinę nasienną ze strony owłosionej, kryształów szczawianu wapniowego można nie dostrzec, ponieważ włosy je zasłaniają. Najłatwiej zaobserwować szczawian wapnia na skrawkach, zrobionych z tępego końca nasienia, ponieważ kryształy szczawianu wapniowego szczególnie obficie występują w tej części preparatu. Na cienkich skrawkach podłużnych, a szczególnie na skrawkach poprzecznych łupiny nasiennej znacznie jest trudniej znaleźć szczawian wapniowy.

U S. Kombé spotyka się przeważnie gruzły, bardzo rzadko jedyńce, u S. hispidus zaś, przeważają oktoedryczne jedyńce. Aby znaleźć szczawian wapniowy w liścieniach, należy nasienie rozgotować, usunąć łupinę nasienną, rozciąć bielmo i wyłuskać zarodek, składający się z dwóch owalnych, płaskich liścieni i korzonka. Wyłuskany zarodek, którego liścienie łatwo rozdzielają się, należy zagotować w probówce w mocnym spirytusie, po wyjęciu ułożyć napłask na szkiełku w kropli ługu, przykryć szkiełkiem i badać przy powiększeniu 100—120 krotnem; wtedy z łatwością można dostrzec gruzły szczawianu wapniowego. W suchych skrawkach bielma i zarodka, umieszczonych w kropli 80% kwasu siarkowego i badanych pod mikroskopem, zaczynają się barwić przedewszystkiem skórka liścieni na kolor różowy, przechodzący stopniowo w fiołkowy, a następnie w niebieskawo-zielony; to zielonkawo-niebieskie zabarwienie występuje najwyraźniej już po kilkunastu minutach około wiązek naczyniowych. Początkowo różowo-fioletowe zabarwienie liścieni przypomina odczyn barwny, charakterystyczny dla nasienia S. gratus, co również staje się powodem, iż w handlu aptecznym bardzo często spotyka się nasiona gatunku S. hispidus pod nazwą semen S. gratus.

Strophanthus gratus Franch. — Nasiona są zupełnie pozbawione włosów, nawet w zaostrzonym końcu nasienia. Kształtem wrzecionowatym, silnie spłaszczonym, przypominają nasiona S. hispidus, lecz naogół są od nich nieco większe i barwę mają jaśniejszą — brunatno-żółtą lub żółto-szarą. Podłużnie pomarszczone, częstokroć lekko powyginane, posia-

dają szew nasienny, dochodzący do $^1/_2$ lub $^3/_4$ długości nasienia, barwy jaśniejszej, niż łupina. Nasiona są dosyć twarde, dzięki czemu nasion połamanych i pokruszonych spotyka się mało. Wymiary nasion S. gratus są następujące: długość 11,2—16,5 mm (średnia—14 mm), szerokość 3,2—4,2 mm, grubość 1,2—2,1 mm, waga 0,0286—0,048 g. Surowiec zawiera około 93—98% nasion całych, resztę stanowią nasiona połamane i okruchy owocni.

Budowa mikroskopowa. — Na skrawkach podłużnych na powierzchni skórki nasiennej nie dostrzega się włosów zupełnie lub tylko króciutkie włosy brodawkowate, długości 60—130 mikr., szerokości przy nasadzie 25—30 mikr. Budowa łupiny nasiennej, bielma i liścieni taka sama, jak w nasionach S. Kombé i S. hispidus. Szczawianu wapniowego jednak nie znajdujemy ani w łupinie nasiennej ani w liścieniach. Suche skrawki bielma i zarodka po włożeniu do 80% kwasu siarkowego wykazują natychmiast intensywne zabarwienie różowe, szczególnie w skórce i wiązkach naczyniowych liścieni; stopniowo i reszta tkanek barwi się na kolor różowy, przechodzący następnie w zabarwienie ciemno-purpurowe, pozostające w ciągu kilku do kilkunastu godzin.

W tablicy II zestawione są najbardziej charakterystyczne cechy trzech oficyalnych gatunków strofantowca.

TABLICA II

Nazwa	Owłosienie	Szczawian wapniowy w łupinie	Szczawian wapniowy w liścieniach	Zabarwienie od 80% kwasu siarkowego
Sem. Strophanthi Kombé	Gęste, jedwabiste włosy, przylegające do nasienia, 700—1100 mikronów długości	Gruzły wielkości 30—50 mikr.	Brak	Szmaragdowozielone, niezmieniające się w ciągu wielu godzin
Sem. Strophanthi hispidi	Niezbyt gęste włosy odstające, długosci 500—750 mikr.	Liczne jedyńce i gruzły 30—50 mikr.	Gruzły wielkości 30—50 mikronów	Początkowo różowe lub fioletowe, przechodzące stopniowo w zielonkawo-niebieskie
Sem. Strophanhti grati	Włosów brak, tylko krótkie brodawki wielkości 60—130 mikronów	Brak	Brak	Czerwone, niezmieniające się w ciągu wielu godzin

TABLICA III

Nasiona, pochodzące z Działu Chemji P. Z. H.

Znak	*Cechy zewnętrzne*	*Wymiary*	*Owłosienie*	*Szczawian wapnia*		*Zabarwienie od 80% H_2SO_4*	*Ocena gatunku*
				w łupinie nasiennej	w liścieniach		
K_1	Nasiona całe, płasko-wypukłe, zielonkawo-szare, gęsto owłosione	dług. 9,0—13,7 mm szer. 2,7—3,5 „ grub. 1,2—1,7 „ waga 0,021—0,0404 g	gęste, jedwabiste włosy przyleg. dł. 700—1100 μ	gruzły wielkości 30—50 μ	brak	szmaragdowo-zielone, trwałe w ciągu wielu godzin	Strophanthus Kombé
K_2	Surowiec sproszkowany, barwy szaro-brunatnej	—	włosy długości 500—1100 μ	gruzły i jedyńce wielkości 30 — 50 μ		strzępy tkanek bielma i zarodka zabarwione na kolory: szmaragdowo-zielony, zielonkawy, niebieski, fioletowy, różowy i purpurowy	Prawdopodobnie mieszanka sproszkowanych nasion S. Kombé, hispidus i gratus
K_3	Nasiona wrzecionowato-spłaszczone, barwy szaro lub czerwonawo-brunatnej, słabo owłosione	dług. 7,6—14,6 mm szer. 1,7—3,6 „ grub. 1,0—1,5 „ waga 0,0072—0,017 g	niezbyt gęste włosy odstające długości 500—750 μ	liczne jedyńce i gruzły wielkości 30—50 μ	gruzły 30—50 μ	początkowo różowe lub fioletowe, przechodzące stopniowo w zielonkawo-niebieskie	Strophanthus hispidus

BIBLIOTEKA ŁÓDZKA AKADEMIA MEDYCZNA

TABLICA III (ciąg dalszy)

Znak	*Cechy zewnętrzne*	*Wymiary*	*Owłosienie*	*Szczawian wapnia*		*Zabarwienie od 80% H_2SO_4*	*Ocena gatunku*
				w łupinie nasiennej	w liścieniach		
H	Nasiona wrzecionowato-spłaszczone, barwy szaro lub czerwonawo-brunatnej słabo owłosione	dł. 7,6—15,0 mm szer. 2,0—3,5 „ grub. 1,0—1,5 „ waga 0,0074—0,019g	niezbyt gęste włosy odstające długości 500—750 μ	liczne jedyńce i gruzły wielkości 30—50 μ	gruzły wielkości 30—50 μ	początkowo różowe lub fioletowe, przechodzące stopniowo w zielonkawo-niebieskie	Strophanthus hispidus
G_1	Nasiona wrzecionowato-spłaszczone, barwy szaro lub czerwonawo-brunatnej słabo owłosione	dł. 9,0—16,8 mm szer. 2,8—4,2 „ grub. 1,0—1,7 „ waga 0,022—0,043 g	niezbyt gęste włosy odstające długości 500—750 μ	liczne jedyńce i gruzły wielkości 30—50 μ	gruzły wielkości 30—50 μ	początkowo różowe lub fioletowe, przechodzące stopniowo w zielonkawo-niebieskie	Strophanthus hispidus
G_2	Nasiona całe, kształtu wrzecionowatego, mocno spłaszczone, barwy brunatno-żółtej lub żółto-szarej, nieowłosione	dł. 11,7—15,6 mm szer. 3,2—4,0 „ grub. 1,2—1,7 „ waga 0,028—0,048 g	włosy nieliczne, brodawkowate, krótkie, do 100 μ	brak	brak	czerwone, niezmieniające się w ciągu wielu godzin	Strophanthus gratus

TABLICA IV

Nasiona kupne i z kolekcji własnej Zakładu Farmakognozji U. S. B.

No	*Sygnatura i pochodzenie próbek*	*Wymiary*	*Owłosienie*	*Szczawian wapnia*		*Zabarwienie od 80% H_2SO_4*	*Ocena gatunku*
				w łupinie nasiennej	w liścieniach		
1	Semen Stroph. Kombé (z Hamburga)	dł. 8,2—16,3 mm szer. 2,5—3,9 „ grub. 1,5—1,9 „ waga 0,0129—0,055 g	gęste jedwabiste włosy przylegające długości 700—1100 μ	gruzły wielkości 30—50 μ	brak	szmaragdowo-zielone, trwałe w ciągu wielu godzin	Strophant. Kombé
2	S. S. hispidi (z Hamburga)	dł. 7,2—14,5 mm szer. 2,4—3,4 „ grub. 1,2—1,4 „ waga 0,0078—0,053 g	niezbyt gęste włosy odstające długości 500—750 μ	liczne jedyńce i gruzły wielkości 30—50 μ	gruzły wielkości 30—50 μ	początkowo różowe lub fioletowe, przechodzące stopniowo w ziel.-niebieskie	S. hispidus
3	S. S. Kombé (pochodzenie niewiadome)	dł. 7,9—16,2 mm szer. 2,5—4,0 „ grub. 1,5—1,9 „ waga 0,0131—0,056 g	gęste, jedwabiste włosy przylegające długości 700—1100 μ	gruzły wielkości 20—50 μ	brak	szmaragdowo-zielone, trwałe w ciągu wielu godzin	S. Kombé
4	S. S. Kombé (z Anglji)	dł. 8,0—16,2 mm szer. 2,8—3,9 „ grub. 1,7—1,9 „ waga 0,013—0,057 g	„	„	„	„	S. Kombé
5	S. S. Kombé (pochodzenie niewiadome)	dł. 8,0—16,3 mm szer. 2,8—3,9 „ grub. 1,6—2,0 „ waga 0,0131—0,057 g	„	„	„	„	S. Kombé
6	S. S. Kombé (pochodzenie niewiadome)	dł. 8,1—15,8 mm szer. 2,5—4,0 „ grub. 1,5—2,0 „ waga 0,0131—0,057 g	„	„	„	„	S. Kombé

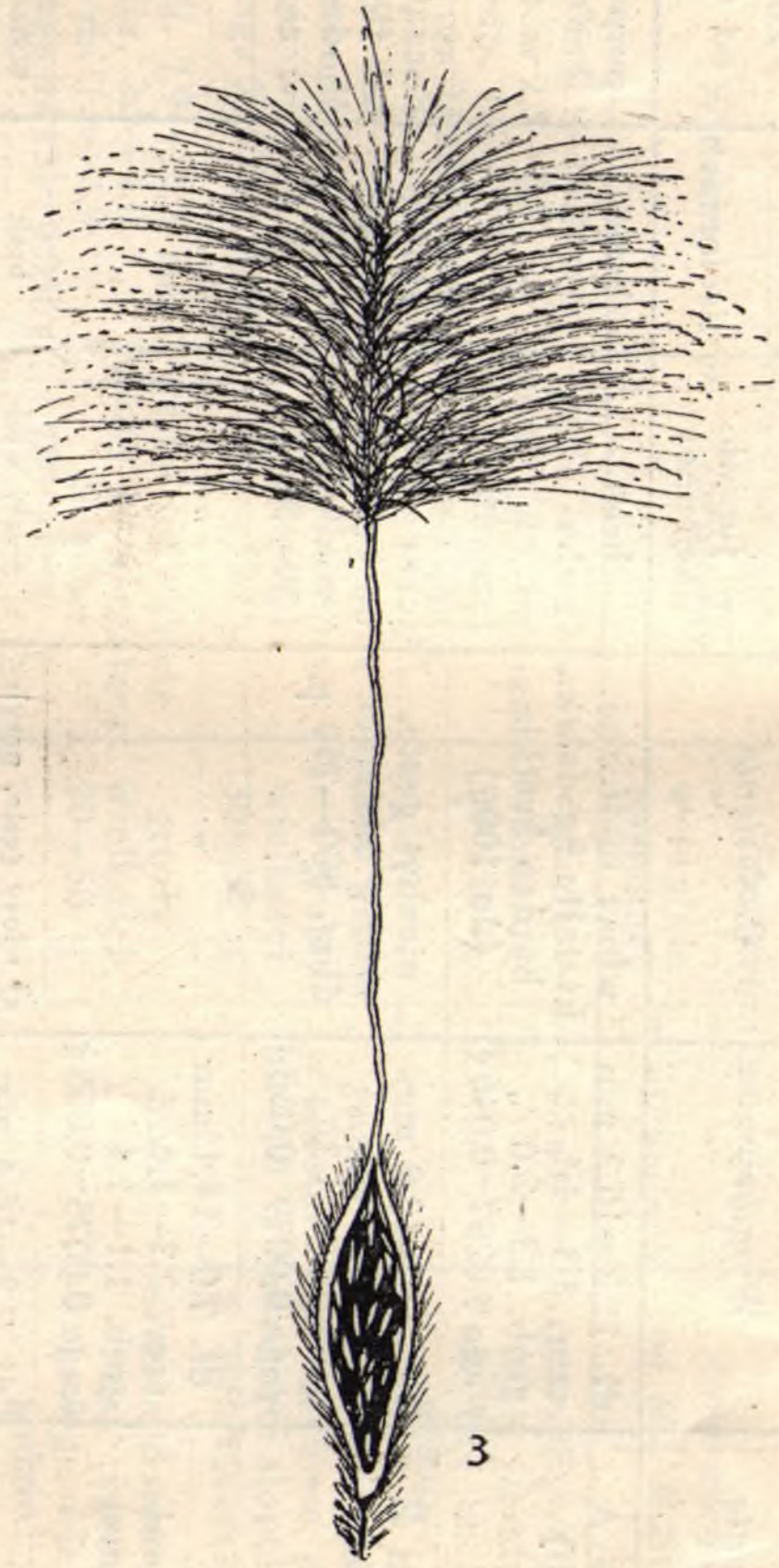
TABLICA IV (ciąg dalszy)

No	*Sygnatura i pochodzenie próbek*	*Wymiary*	*Owłosienie*	*Szczawian wapnia*		*Zabarwienie od 80% H_2SO_4*	*Ocena gatunku*
				w łupinie nasiennej	w liścieniach		
7	S. S. grati A (z Anglji)	dł. 11,2—16,2 mm szer. 3,3—4.1 „ grub. 1,3—2,0 „ waga 0,0287—0,046 g	włosy nieliczne, kształtu brodawk., bardzo krótkie (do 100 μ)	brak	brak	purpurowe, niezmieniające się w ciągu wielu godzin	S. gratus
8	S. S. grati B (z Niemiec)	dł. 7,0—13,9 mm szer. 2,2—3,4 „ grub. 1,2—1,3 „ waga 0,0079—0,053 g	niezbyt gęste, włosy odstające dług. 500—750 μ	liczne jedyńce i gruzły wielkości 30—50 μ	gruzły wielkości 30—50 μ	Początkowo różowe lub fioletowe, przechodzące stopniowo w ziel.-niebieskie	S. hispidus
9	S. S. (pochodzenie niewiadome)	dł. 7,0—14.4 mm szer. 2,3—3,4 „ grub. 1,1—1.4 „ waga 0,0075—0,055 g	„	„	„	„	S. hispidus
10	S. S. (pochodzenie niewiadome)	dł. 7,3—16,4 mm szer. 2,4—4,1 „ grub. 1,1—2,0 „ waga 0,008—0,057 g	a) włosy gęste, przylegające dług. 700—1100 μ	a) gruzły wielkości 30—50 μ	brak	szmaragdowo-zielone trwałe	S. Kombé
			b) włosy niezbyt gęste odstające, dł. 500—750 μ	b) liczne jedyńce i gruzły wielkości 30—50 μ		fioletowo-różowe, potem zielonkawo-niebieskie	S. hispidus
			c) włosy kształtu brodawkowatego do 100 μ	c) brak	brak	purpurowe	S. gratus
11	S. S. (pochodzenie niewiadome)	dł. 7,3—16,2 mm szer. 2,4—3,8 „ grub. 1,2—1,8 „ waga 0,0082—0,057 g	a) włosy gęste, przylegające dług. 700—1100 μ	gruzły wielkości 30—50 μ	brak	szmaragdowo-zielone trwałe w ciągu wielu godz.	S. Kombé
			b) włosy odstające, niezbyt gęste, dł. 500—750 μ	jedyńce i gruzły wielk. 30—50 μ	gruzły wielk. 30—50 μ	różowo-fioletowe, przechodzące w zielonkawo-niebieskie	S. hispidus
12	S. S. (pochodzenie niewiadome)	dł. 7.2—16,3 mm szer. 2,4—3,9 „ grub. 1,3—1,9 „ waga 0,0086—0,056 g	a) włosy gęste, przylegające dług. 700—1100 μ	gruzły wielkości 30—50 μ	brak	szmaragdowo-zielone trwałe w ciągu wielu godz.	S. Kombé
			b) włosy odstające, niezbyt gęste dł. 500—750 μ	jedyńce i gruzły wielk. 30—50 μ	gruzły wielk. 30—50 μ	różowo-fioletowe, przechodzące w zielonkawo-niebieskie	S. hispidus

J. Welento. *Odróżnianie nasion strofantowca. Tabl. rys. I*

1

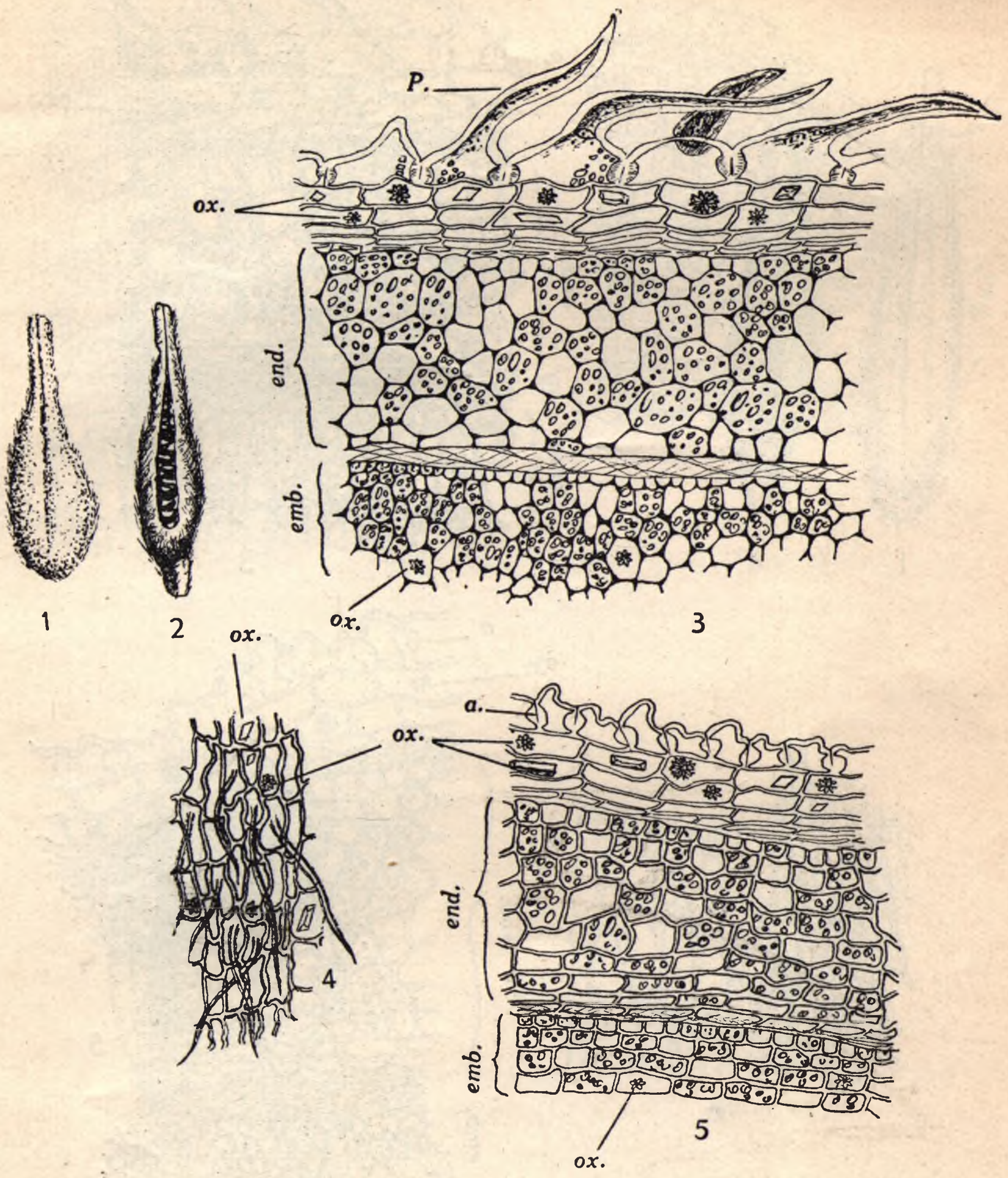
2



3

1. Owoc rozwarty
2. Owoce związane łykiem
3. Nasienie opatrzone puchem

J. Welento. *Odróżnianie nasion strofantowca. Tabl. rys. II*

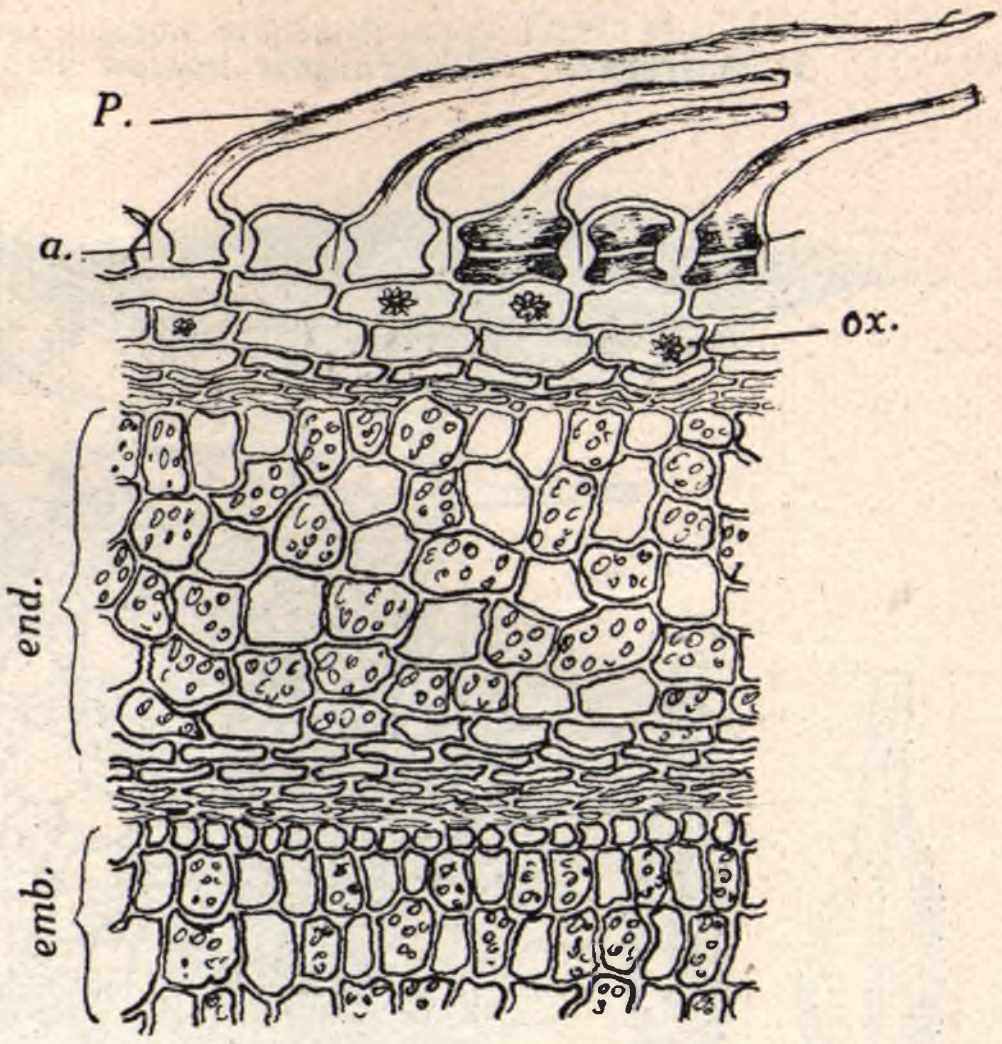


Strophanthus Kombé Oliver.

1 i 2. Nasiona
3. Bud. mikrosk. nasienia (przekr. podł.)
4. Bud. mikrosk. skórki nasiennej
5. Bud. mikrosk. nasienia (przekr. poprz.)

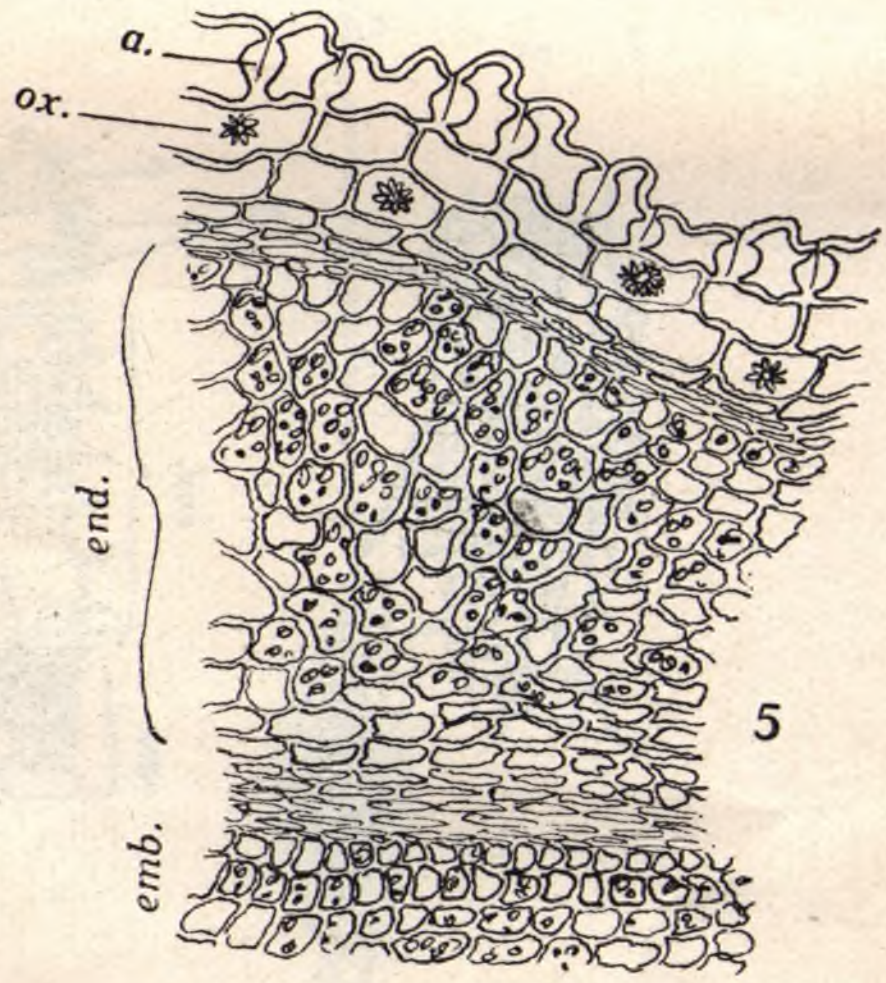
J. Welento. *Odróżnianie nasion strofantowca, Tabl. rys. III*

1 2



3

4

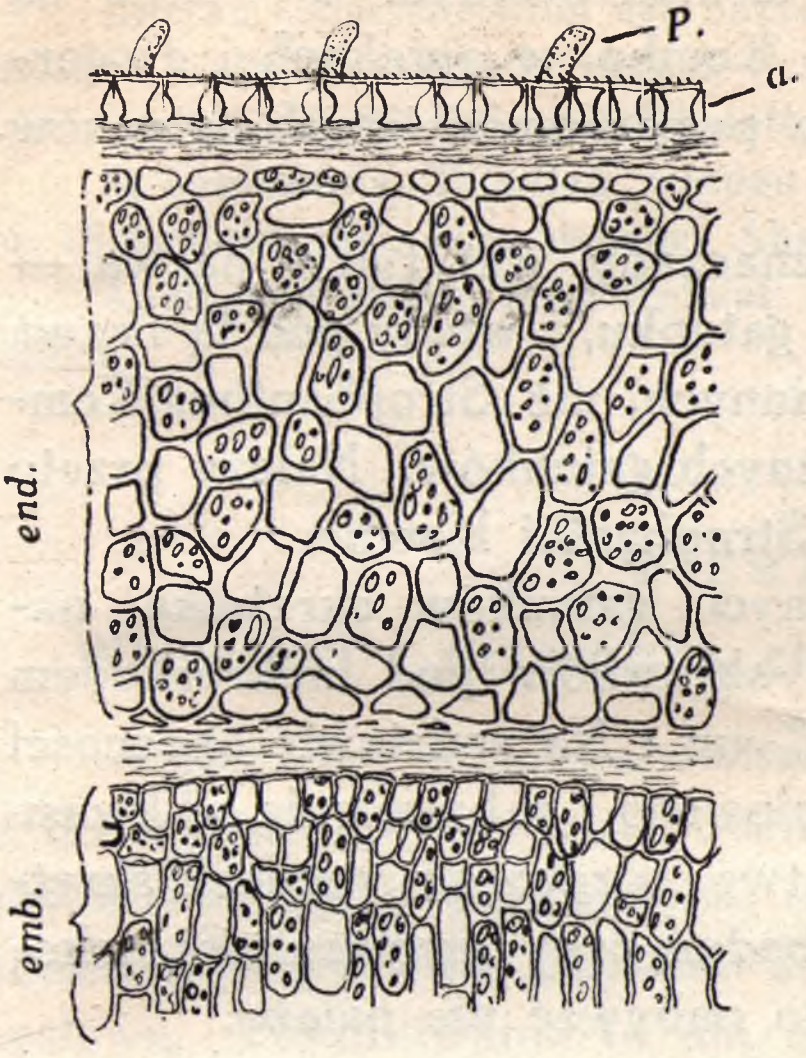


5

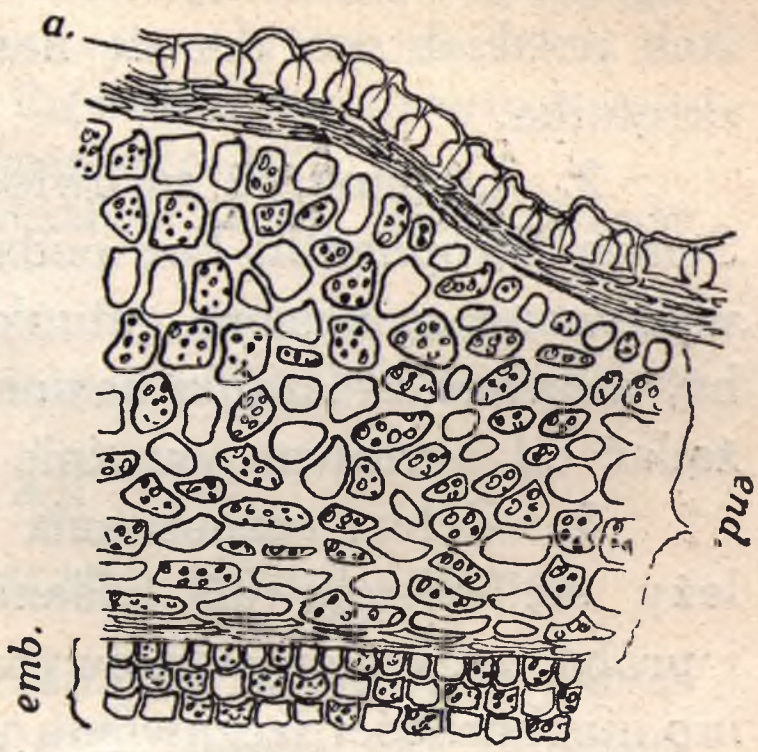
Strophanthus hispidus DC.

1 i 2. Nasiona
3. Bud. mikrosk. nasienia (przekr. podł.)
4. Bud. mikrosk. skórki nasiennej
5. Bud. mikrosk. nasienia (przekr. poprz.)

J. Welento. *Odróżnianie nasion strofantowca. Tabl. rys. IV*



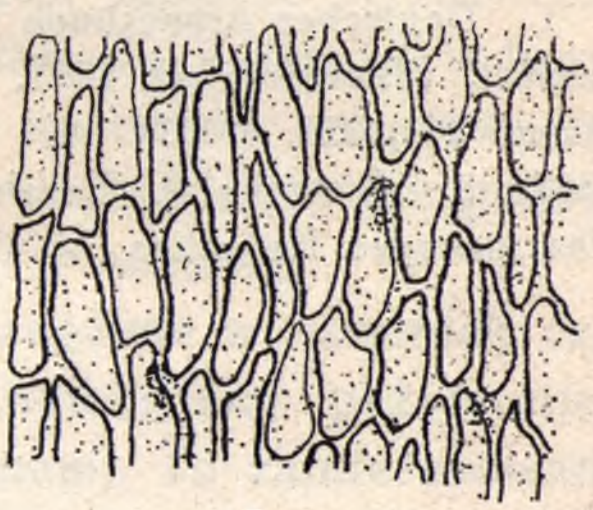
1



2

3

4



5

Strophanthus gratus Franch.

1. Bud. mikrosk. nasienia (przekr. podł.)
2. Bud. mikrosk. nasienia (przekr. poprz.)
3 i 4. Nasiona
5. Bud. mikrosk. skórki nasiennej

Wnioski

1. Pomimo iż surowcem farmakopealnym w Polsce są dotychczas nasiona Strophanthus Kombé, w aptekach i drogerjach polskich spotyka się nasiona przynajmniej trzech gatunków skrętnika.

2. Częstokroć surowiec oznaczany jest tylko nazwą — Semen Strophanthi bez podania gatunku, i wtedy pod tą nazwą wydawane są nasiona gatunków innych, niż Strophanthus Kombé, a nawet mieszanki nasion różnych gatunków. Należy przeto żądać od hurtowni wyraźnie S. Strophanthi Kombé.

3. Celem rozpoznania różnych gatunków skrętnika, należy się posługiwać badaniami skrawków pod mikroskopem i próbą z kwasem siarkowym 80%-ym. Na podstawie obecności lub nieobecności szczawianu wapniowego i zabarwienia od kwasu siarkowego można stosunkowo łatwo rozpoznać gatunek skrętnika. Trudniej dokonać takich badań przy surowcu sproszkowanym i dlatego surowca takiego nabywać nie należy.

W końcu pozwalam sobie złożyć wyrazy podziękowania WP. prof. J. Muszyńskiemu za kierownictwo i światłe wskazówki, z których korzystałem przy wykonywaniu niniejszej pracy.

Piśmiennictwo

1. Deutsches Arzneibuch VI, Berlin 1926. 2. *Engler A. u. Prantl K.* Die natürl. Pflanzenfamil. 1897, Teil IV. Abt. II, S. 180. 3. *Frazer*, Arch. d. Pharm. **203**, 229, (1873). 4. *Tschirch A.*, Handb. d. Pharmakognos. B. II. S. 1567. 5. *Wasicky R.*, Lehrb. d. Physiopharmakognosie, 1929, S. 495. 6. Pharmacopea Helvetica, V. 1933, S. 835.

Zakład Farmakognozji
i Hodowli Roślin Lekarskich
Uniw. Stefana Batorego

Zusammenfassung

JUSTYN WELENTO

Die makro- und mikroskopische Unterscheidung der am häufigsten vorkommenden Arten von Strophanthus-Samen

In Polen ist die Anwendung des Samens von Strophanthus Kombé vorgeschrieben, doch findet man im Handel auch andere Arten, wie Gratus und Hispidis vor. Verfasser beschrieb die öfters vorkommenden Arten dieser

Samen, gab ihre pharmakognostischen Merkmale an, lieferte mikroskopische Zeichnungen und teilte entsprechende Untersuchungs-Methoden mit.

Zwecks Unterscheidung der Samenarten bediente er sich als Untersuchuns-Methode der mikroskopischen Schnitte unter Anwendung von 80%-iger H_2SO_4 und des Auffindens von Kristallen des oxalsauren Calcium.

In besonderen Tabellen wurden die Ergebnisse der Untersuchungen von 18 Samenproben verschiedener Abstammung vorgestellt.

Apotheken sollten beim Ankauf ausdrücklich Semen Stroph. Kombé fordern.

Pharmakognost. Institut
der Universität Wilno

J. WIERTELAK

Własności i przeróbka chemiczna słomy lnianej

Wzrastające zapotrzebowanie przemysłu na surowce, służące do wyrobu przetworów celulozowych, zmusza do szukania innych materjałów włóknistych, niż drewno i bawełna, które do niedawna były prawie jedynemi źródłami celulozy na skalę przemysłową. Poszukiwania te idą głównie w kierunku znalezienia takiego surowca, któryby dał się hodować w możliwie krótkim, najlepiej jednorocznym czasokresie, co pozwoliłoby z jednej strony na zwolnienie odpowiedniej ilości drewna, dającego się produkować tylko z dużym nakładem czasu, z drugiej zaś na dowolne regulowanie gospodarki celulozowej, zależnie od zapotrzebowania. Gdyby jeszcze surowiec ten dało się hodować w kraju, wpłynęłoby to nietylko na polepszenie warunków rolnictwa, ale również uniezależniło kraj od zagranicy w dziedzinie tak podstawowego surowca chemicznego, jakim jest celuloza.

Powyższe względy wzbudziły, szczególnie w ostatnich czasach, żywe zainteresowanie dla tej „najbardziej pożytecznej" rośliny, jaką jest len (Linum usitatissimum). To zainteresowanie usprawiedliwia niniejsze zestawienie dotychczasowych wyników badań nad składem chemicznym i własnościami słomy lnianej oraz nad procesami jej przetwarzania na drodze chemicznej bądź na włókna dla przemysłu włókienniczego, bądź też na masę celulozową dla przemysłu papierniczego. Podano również metody uszlachetnienia włókien lnianych, otrzymanych jakimkolwiek sposobem, a więc bielenia ich na drodze chemicznej oraz t. zw. kotonizacji. W zestawieniu niniejszem opuszczono z rozmysłem

badania nad nawożeniem lnu, produkcją nasion i przetwarzaniem ich na olej i makuchy oraz nad procesami fermentacji słomy lnianej [1].

1. Budowa anatomiczna i skład chemiczny łodygi lnianej

Słomę lnianą otrzymuje się bądź jako wytwór uboczny przy produkowaniu nasienia lnianego, bądź też jako produkt główny celem otrzymania z niej włókien. Na nasienie hoduje się odmiany lnu obfitujące w olej, siejąc je rzadko, by stworzyć warunki dla rozwoju wielkiej liczby gałązek na łodydze, a przez to i większej ilości nasion. Dla otrzymania dobrej jakości włókien wysiewa się len gęsto, co zmniejsza obfitość gałązek, lecz daje łodygę dłuższą (1). Pod względem botanicznym odmiany lnu, służące do tych obu celów, nie różnią się. Różnica polega tylko na wyborze odmiany i metodzie hodowli. Najintensywniejszy wzrost u lnu ma miejsce w czasie kwitnienia. U dojrzałego lnu łodyga daje 50%, nasiona zaś 30% suchej masy zbioru, resztę stanowią listki, główki i korzenie (2).

Słoma surowa, dostarczana w belach, zawiera obok samych łodyg około 30% plew, liści, pustych główek nasiennych, zielska i trawy. Łodyga, przedstawiona w przekroju na rys. 1 i 2 w różnych powiększeniach, wykazuje następującą strukturę: (a) skórka (epidermis) pokryta nabłonkiem (cuticula), (b) miękisz kory pierwotnej, (c) floem z włóknami łykowemi, (d) miazga (cambium), (e) pusty w środku walec drzewny. Do części, zawierających celulozę, należą włókna łykowe (c) i włókna drzewne (e). Części te stanowią około 90% całej łodygi.

Włókna łykowe skupiają się w długich pasmach, przebiegających wzdłuż całej długości łodygi i są zlepione z pojedyńczych włóknic, których długość wynosi 30 do 45 mm, a średnica od 0.030 do 0.025 mm. Włóknice drzewne natomiast wykazują stosunek długości do szerokości, jak mniej-więcej 1 do 18, i w porównaniu do włóknic łyka są bardzo krótkie. Włókna drzewne,

---

[1]). Krótki opis gatunków, hodowli i fermentacji lnu podaje S. Kossuth. Włókno w przyrodzie, w technice i w gospodarstwie; Warszawa—Lwów E. Wende i Ska, str. 17 i nast., oraz 100—131. Wyczerpująco zajmuje się botaniką, hodowlą, wyprawą, bieleniem i gospodarką lnu dzieło R. O. Herzog, Technologie der Textilfasern tom V. I, Der Flachs. Berlin. Verlag Chemie (1932).

Rys. 1

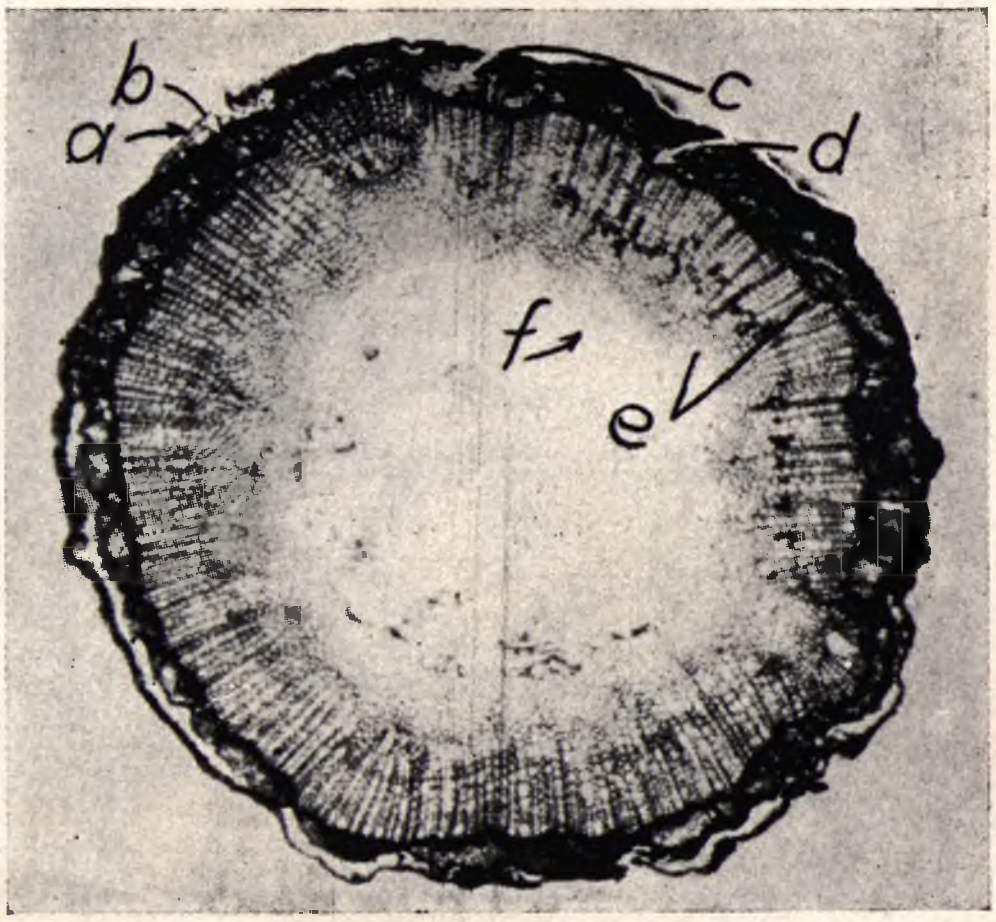
Łodyga lnu

(Linum usitatissimum)

Przekrój poprzeczny, pow. 35-ciokrotne

a. Nabłonek (cuticula), b. Miękisz kory pierwotnej, c. Wiązki sitowe z włóknami łykowemi (phloem), d. Miazga (cambium), e. Drewno (xylem), f. Rdzeń

(Zdjęcie według Schafera i Bray'a)



Rys. 2

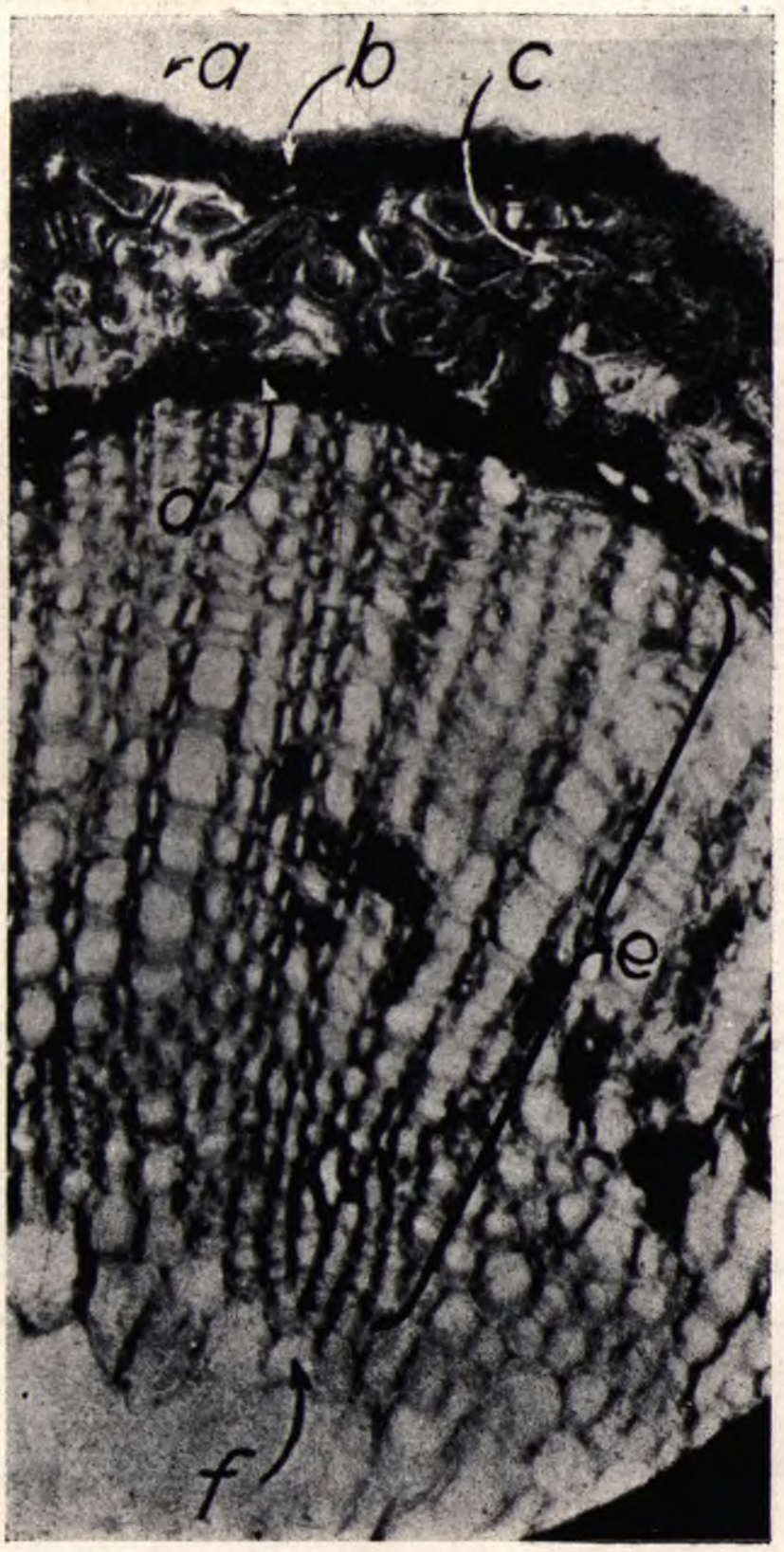
Łodyga lnu

(Linum usitatissimum)

Przekrój poprzeczny, pow. 225-ciokrotne

Litery mają to samo znaczenie co na rys. 1

(Zdjęcie według Schafera i Bray'a)



połamane na drobne kawałki i oddzielone od łyka razem z innemi substancjami niecelulozowemi, nazywamy paździerzem. Zawartość włókien łyka wynosi około 15 do 20%, paździerza od 70 do 75% suchej masy całej łodygi.

Skład chemiczny słomy lnianej i jej składników głównych zestawiono w tablicy I (1, 3, 4, 5). Metody, stosowane do oznaczania poszczególnych składników chemicznych, opisane są na innem miejscu (6).

TABLICA I

Skład chemiczny słomy lnianej oraz jej składników głównych

	Słoma	Łyko (włókno)	Paździerze
Substancje rozpuszczalne:			
w benzenie-alkoholu (1 : 2) . . .	3.3 — 3.7	2,3	6,5
w gorącej wodzie po wyekstrahowaniu benzenem-alkoholem . . .	9,9 —12,1	11,1	5,1
w 1% NaOH po wyekstrahowaniu benzenem-alkoholem.	32,1—33,7	29,2	24,2
Lignina	23,3—24,2	10,1	27,9
Celuloza.	51,3—53,8	71,9	57,0
Pentozany całkowite	17,1—19,4	6,0	25,6
„ celulozowe	7,0 — 8,2	2,4	11,4
Liczba miedziowa	8,0	—	—
Popiół	3,6 — 6,0	4,7	3,5

Wszystkie dane wyrażone są w procentach na masę suchą substancji analizowanej.

Poza wymienionemi w tabl. I składnikami znaleziono (7) w słomie lnianej siarki 0.02% i azotu (2)—2.32%. Zawartość popiołu, jak wykazuje tablica I, wynosi w słomie 3.6—6.0%, zmniejszając się powoli w czasie rozwoju lnu do tego poziomu od wartości początkowej około 10% (2).

Substancyj woskowatych i tłustych, które znajdują się wśród substancyj rozpuszczalnych w mieszaninie benzenu i alkoholu, jest w paździerzu daleko więcej, niż we włóknie łykowem. Szczegółowe badania Gibsona (8) wykazały, iż w wosk obfituje zwłaszcza nabłonek (cuticula) lnu i że wosk

ten, mimo procesów fermentacyjnych, a nawet podczas międlenia i trzepania lnu, pozostaje na włóknie w dużej ilości. Dopiero czesanie usuwa go, tak że w pyle, odpadającym podczas tej czynności, znajdujemy około 6% wosku. Skład chemiczny i własności tak otrzymanego wosku są niezależne od pochodzenia lnu lub od sposobu jego wyprawy fermentacyjnej. Pomiędzy woskami handlowemi najbardziej jemu podobny jest wosk pszczeli. Wosk lniany może być z powodzeniem użyty jako surogat wosku pszczelego, a produkcja jego opłaca się przy osiągalnej ilości 100 tonn pyłu rocznie.

Rozpuszczalność w gorącej wodzie jest więcej niż dwukrotnie wyższa u włókien łykowych w porównaniu do paździerza; tak samo zawartość substancyj rozpuszczalnych w 1%-owym NaOH jest wyższa w przypadku włókien łyka lnu, co tłumaczy się obecnością w nich gum, zlepiających poszczególne włóknice napasma, a rozpuszczalnych w rozcieńczonych alkaljach. Na uwagę zasługują dalej substancje, dające przy destylacji z 12%-owym kwasem solnym furfurol; w tablicy I podano je w postaci przeliczonej na pentozany. W przypadku paździerza wynoszą one $^1/_4$ jego masy, u włókien łykowych zaś zawartość ich jest mała, bo tylko 6%. Substancje te wzbudziły powszechne zainteresowanie z tego powodu, że obok heksozanów są one składnikami t. zw. pektyn.

Zainteresowanie pektynami lnu tłumaczy się tem, że wszystkie zidentyfikowane bezspornie części składowe pektyn wogóle wyodrębnić można z substancyj pektynowych zarówno całej łodygi, jako też izolowanych włókien łyka (9). W przedstawionym w tablicy I przybliżonym składzie chemicznym słomy lnianej oznaczono je częściowo jako substancje rozpuszczalne w benzenie-alkoholu, w 1%-owym ługu sodowym, oraz jako związki dające furfurol przy destylacji z 12%-owym kwasem solnym. Ponieważ poszczególne składniki oznacza się w każdym przypadku na świeżej próbce materjału, jest prawdopodobne, że ta sama substancja została oznaczona równolegle we wszystkich trzech przypadkach.

Pektynami lnu zajął się bliżej Ehrlich (10), znajdując, że różnią się one znacznie od pektyn innego pochodzenia, gdyż zawierają skomplikowany heksopentozan, dający arabinozę, ksylozę, galaktozę i fruktozę, i że są prawdopodobnie produktem

przejściowym przy tworzeniu się ligniny. Odrębność pektyn lnu od innych pektyn potwierdzili Parisi i Tomassini (11). Honneyman (12) próbował oznaczyć zawartość pektyn w lnie przez hydrolizę zapomocą kwasu solnego, rozłożenie powstałej arabinozy i kwasu galakturonowego na furfurol i rozszczepienie furfurolu na H_2O i CO_2. Z zmierzonej objętości CO_2 oblicza on zawartość pektyn we włóknie pierwotnem i znajduje, że oczyszczone włókno zawiera ich mało, bo około 2%, co zgadzałoby się z danemi tablicy I, (pentozany celulozowe). Dla wyodrębnienia pektyn lnu w stanie czystym nadawać się może metoda Hendersona (13), polegająca na ekstrakcji surowej słomy 0.5%-owym roztworem szczawianu amonowego w 80—90° i oczyszczenie pektyn poprzez sól miedziową.

Niewątpliwie najważniejszemi składnikami lnu pod względem przemysłowym są celuloza i lignina; celuloza, jako surowiec podstawowy dla przemysłu włókienniczego, lignina zaś jako ta część włókien lnianych, którą w ten czy inny sposób trzeba usunąć, chcąc otrzymać włókno o pożądanych własnościach użytkowych. Jak z tablicy I wynika, najwięcej celulozy, a najmniej ligniny znajduje się w łyku. Jednak łyko lniane dalekie jest od stanu czystości włókien bawełny, które zawierają aż 89.8% celulozy (Mahood i Cable, 14), podczas gdy u włókien lnu znajdujemy tylko około 72% celulozy (tabl. I). W paździerzu zawartość celulozy i ligniny jest prawie taka sama, jak normalnie spotykana u drzew, bo wogóle skład chemiczny paździerza przypomina wybitnie skład chemiczny drewna liściastego, np. jaworu (15). W słomie lnianej znajdujemy oczywiście ilości ligniny i celulozy zależne od zawartości w niej łyka i paździerza. Ciekawe jest, że skład chemiczny tak słomy lnianej, jak łyka i paździerza nie różni się prawie wcale pod względem ilościowym od składu chemicznego konopi (Cannabis sativa) (16).

Celuloza wyodrębniona z łyka lnu zdaje się być mniej jednorodna, niż celuloza otrzymana z bawełny; świadczy o tem już choćby tylko obecność w niej pentozanów w ilości 2,4%, których w bawełnie znajdujemy tylko około 0,46% (14). Z drugiej strony Rigby (17) przypuszcza, opierając się na identyczności cellobiozy, octanów trójsacharydu i anhydrotrójsacharydu, otrzymanych

z bawełny i lnu, że obie celulozy są identyczne, z wyłączeniem jedynie kwestji stopnia polimeryzacji. Wyniki Mahood'a i Cable'a oraz pogląd Rigby'ego dają się pogodzić, skoro uwzględnimy przypuszczenie Honneymana (12), że włókna łykowe lnu w środkowej części zbudowane są z czystej celulozy (identycznej z celulozą bawełny), a otoczone są warstwami innych związków celulozowych lub hemicelulozowych, mogących dać furfurol podczas destylacji z kwasem solnym. Otrzymana przez Schafera i Braya zawartość pentozanów w celulozie z lnu tłumaczyłaby się li tylko niezupełnem usunięciem z czystej celulozy tych towarzyszących substancyj. Przypuszczenie Honneymana znalazło zupełne potwierdzenie w badaniach Herzoga (18), który rozdzielił włókna lniane na włóknice, składające się z alfacelulozy (celulozy czystej), które we włóknie zlepione były zapomocą towarzyszących hemiceluloz.

2. Wyodrębienie włókien łyka ze słomy lnianej na drodze chemicznej i bielenie ich

Preparowanie włókien z łyka słomy lnianej na drodze fermentacyjnej, acz w prymitywnej bardzo formie, znane jest od niepamiętnych czasów. Główną niedogodnością procesu fermentacyjnego jest jego długi okres trwania. Sprawą jego zastąpienia przez sztuczne sposoby chemiczne zajmuje się szereg przepisów, z których kilka omówimy niżej. Haughey (19) proponuje trawienie słomy lnu lub konopi słabym roztworem $KMnO_4$ kolejno pod ciśnieniem wyższem i niższem od atmosferycznego, aby oddzielić gumy i paździerze od włókien. Nanji i Stewart (20) stosują w tym samym celu 0,1—0,5%-owy roztwór siarczanu amonowego: materjał (len, konopie, sisal) gotuje się w tym roztworze w temp. odpow. ciśnieniu 1—2 atmosfer w ciągu 60 wzgl. 20 min., podwyższa potem ciśnienie, płócze włókna, suszy je i usuwa paździerze mechanicznie. Interesujący jest projekt Nordmanna (21) poddawania słomy lnianej działaniu promieni pozafiołkowych w atmosferze wilgotnej, z kolejnem suszeniem i mechanicznem usunięciem paździerza.

Znany jest fakt, że włókna otrzymane w zwykły sposób procesem fermentacyjnym z trudem tylko dają się wybielić. Powodem tego jest trudność usunięcia pektyn z blaszki środkowej

(międzykomórkowej). Aby włókno dobrze wybielić, trzeba zastosować bielenie bardzo silne, przyczem jednak zewnętrzne włókna pasma ulegają rozpuszczeniu. Przy zbyt łagodnem bieleniu istnieje niebezpieczeństwo, że na przędzy otrzymanej z takich włókien pojawią się plamy podczas prania alkalicznego lub podczas leżenia (12). Aby zaoszczędzić środków bielących oraz ochronić włókna od zbyt silnego ich działania, stosuje się traktowanie chemikaljami, przyczem w niektórych przypadkach faza działania chemicznego połączona jest z wyodrębnieniem włókien ze słomy, w innych z bieleniem gotowych już włókien. Do tego wstępnego oczyszczania stosuje się bądź roztwory alkaliczne, jak sody, wodorotlenku sodowego lub wapniowego, mydła, bądź roztwory soli, np. szczawianu sodowego. Gotowanie w roztworze szczawianu sodowego nie daje tak zupełnego oczyszczenia włókien, jak traktowanie roztworem sody, jednakże oba roztwory usuwają substancje utlenialne równie dobrze. Strata na wadze włókien jest daleko większa przy działaniu sody, zaś bielenie włókien odbywa się szybciej po gotowaniu w szczawianie (22). W roztworach alkalicznych NaOH, sody lub $Ca(OH)_2$ równego stopnia alkaliczności najlepsze jest stosowanie wodorotlenku wapnia, który najmniej osłabia mechaniczne własności włókien. Strata na wadze włókien przy stosowaniu NaOH wzmaga się jeszcze przy dodatku do roztworu aktywiny lub boranu sodowego (23). Działanie 0,5%-owym roztworem mydła usuwa nawet z włókien lnianych niesfermentowanych substancje obce, tak że po oczyszczeniu mydłem włókna zawierają mniej niż 1% substancyj pektynowych (24).

Do bielenia włókien oczyszczonych jednym z powyższych sposobów stosuje się chlor, względnie roztwory podchlorynu wapniowego lub sodowego w stężeniach od 1 do 4 g chloru czynnego na litr. Przy równych stężeniach chloru czynnego efekt podchlorynu zależy od aktywności roztworu bielącego, a zużycie chloru oczywiście od zawartości zanieczyszczeń we włóknach. Lepsze jest kolejne stosowanie oczyszczania alkaljami i bielenia, niż równoczesne zastosowanie ługu i roztworu bielącego (23). Dla zobrazowania poszczególnych czynności gotowania w alkaljach i bielenia podano poniżej schemat takiego postę-

powania według patentów niemieckiego I. G. Farbenindustrie (25, 26). Cztery fazy tej metody są następujące:

1) Moczenie lnu (lub konopi) przez kilka godzin w ciepłym roztworze sody, zawierającym ewtl. pewien dodatek NaOH;

2) Traktowanie włókien roztworem, zawierającym HClO z dodatkiem kwasu solnego w takiej ilości, aby P_H tego roztworu wynosiło mniej niż 4,5;

3) Mycie po odwirowaniu włókien roztworem sody, lub innym alkalicznym roztworem, wreszcie

4) Traktowanie włókien roztworem podchlorynu alkalicznym lub obojętnym.

Celem dalszego skrócenia czasu czyszczenia i bielenia opracował Morante (27) metodę jeszcze bardziej zróżniczkowaną, stosując jako środek bielący dwutlenek chloru. Po bardzo stary sposób bielenia lnu sięgnął Wahlberg (28), bieląc len chlorem lub roztworami podchlorynu, przy równoczesnem naświetlaniu włókien światłem słonecznem lub sztucznem. Metodę tę należy jednak stosować niezwykle ostrożnie, gdyż chlor przy równoczesnem działaniu promieni krótkich sprzyja nadzwyczaj hydrolizie samej celulozy, jak to wykazały badania Rittera (29).

3. Kotonizacja włókien lnianych

Powyższe sposoby oczyszczenia lnu od substancyj inkrustacyjnych miały za zadanie otrzymanie włókien zdatnych do przędzenia i nie dążyły wcale do rozszczepienia poszczególnych włókien na drobniejsze jednostki tego surowca, t. zw. włóknice. Taka bowiem dezintegracja w efekcie swym spowodowałaby obok dużych strat materjału wybitne osłabienie mechanicznej wytrzymałości otrzymanej przędzy, jeśliby nawet nie uniemożliwiła wogóle przędzenia. W ostatnim czasie zyskało jednak takie właśnie rozszczepienie włókien lnianych wielkie znaczenie praktyczne w procesach t. zw. kotonizacji. Pod tą nazwą rozumiemy każde oddziaływanie na len, które prowadzi do przędziwa o krótszych i delikatniejszych włóknach.

Wspomniano już (18), że po rozszczepieniu włókien na fibryle i wymyciu przedstawia len czystą celulozę i wtedy jest

identyczny pod względem chemicznym z bawełną (17). Takie rozszczepienie spowodować można trzema sposobami, mianowicie gotowaniem w roztworze ługu sodowego, utlenianiem zapomocą podchlorynu i wreszcie merceryzowaniem (działaniem na zimno roztworem 17,5%-owym ługu sodowego w ciągu 5 do 15 minut). Najlepsze rozszczepienie włókien osiąga się przez merceryzowanie, na drugiem miejscu stoi gotowanie alkaliczne. Żaden z tych procesów nie osłabia znaczniej włóknic (30). Gotowanie w 10%-owym roztworze NaOH trwa 4—6 godzin pod ciśnieniem 3 atmosfer w temp. 135°, przy stosunku roztworu do włókien jak 67 : 100. Proces ułatwia dodanie jako substancji „kontaktowej" pochodnych ropy naftowej w ilości 1 — 2% w stosunku do wagi włókien (31). Przy dodatku 2% krzemianu sodowego w stosunku do wagi włókien czas gotowania trwa 2 godziny (32). Temperaturę procesu dało się obniżyć do 100°, a czas gotowania skrócić do 1 godz. przez zastosowanie większej liczby chemikalij, co jednakże podrożyło proces znacznie. Otrzymano np. (31) miękki w dotyku, a łatwo bielący się produkt w skali półfabrycznej (1274 kg lnu) przy traktowaniu materjału mieszaniną 10% NaOH, 5% „kontaktu", 5% krzemianu sodowego i 5% kwaśnego siarczynu sodowego (wszystkie ilości obliczono w stosunku do wagi lnu). W próbach potanienia procesu otrzymano dobre rezultaty, działając na len przez 1 godzinę w temp. od 40 do 90° roztworem 10%-owym NaOH, zawierającym 5% krzemianu sodowego i utrzymując temperaturę układu przez dalszą godzinę w 90°. Ług po działaniu zawierał jeszcze połowę pierwotnej ilości NaOH, tak, że po wzmocnieniu można go było użyć poraz drugi. Po wygotowaniu ługiem myje się włókna wpierw gorącą, potem zimną wodą i poddaje ewentualnemu bieleniu. Bielenie przez 1 godzinę w 28° przy pomocy roztworu bielącego, zawierającego 2 g Cl na litr, daje produkt o lepszym wyglądzie, osłabia jednak wytrzymałość mechaniczną włókien o 6,3%.

W działaniu utleniającem podchlorynem do utleniania związków pektynowych potrzeba 12% chloru w stosunku do użytego lnu. Reakcję przeprowadza się najlepiej w basenie cementowym, zanurzając włókna do roztworu podchlorynu, zawierają-

cego 10 g Cl czynnego na 1 litr. Ługu tego bierze się 12 razy więcej na wagę, niż lnu. Reakcja trwa 3—4 godziny przy energicznem mieszaniu. Resztki chloru usuwa się zapomocą kwaśnego siarczynu.

Z innych prób kotonizacji lnu należy wspomnieć gotowanie pod ciśnieniem w wodzie (32) lub parowanie w 120—150° (33). Proces ostatni polega na hydrolizie kwaśnej, gdyż destylat zebrany podczas parowania jest kwaśny. Próbowano również przeprowadzić kotonizację lnu przy pomocy ługu odpadkowego, pochodzącego z preparowania skór, a w innem doświadczeniu zapomocą gotowania w 2% mleku wapiennem przy 4 atmosferach ciśnienia (32).

Jak widać z powyższego, proces kotonizacji polega albo na utlenianiu, albo na hydrolizie celulozy. Tym zmianom chemicznym towarzyszy spadek wytrzymałości na zerwanie, spowodowany zmianami struktury. Bezpośrednią przyczyną osłabienia włókien jest, jak wykazały badania Searle'a (34), wytworzenie się płaszczyzn osłabienia, ułożonych poprzecznie do osi włókien. Prawdopodobnie w tych miejscach mamy do czynienia z celulozą zdepolimeryzowaną, co objawia się choćby innem zabarwianiem tych miejsc przez jod.

Mimo jednak takiego osłabienia mechanicznego „skotonizowany“ len może znaleźć zastosowanie tam, gdzie o wytrzymałość mechaniczną nie chodzi, jak przy wyrobie waty opatrunkowej lub materjałów nitrocelulozowych, a być może i jako surowiec w przemyśle jedwabiu sztucznego. Badania Augustowskiego (35) wskazują np., że własności waty opatrunkowej z bawełny i lnu są takie same, z wyjątkiem jedynie zdolności chłonienia wilgoci.

4. Przetwarzanie chemiczne słomy lnianej na masę celulozową

Celem wszystkich dotąd opisanych procesów chemicznych było wyodrębnienie lub uszlachetnienie włókien łykowych lnu, przyczem nie zwracano uwagi na włókna drzewne, zawarte w paździerzu. Jak wynika z tablicy I, paździerze zawiera jednak samej celulozy 57%, czyli tyle co i drewno. Narzucała się myśl zużycia tego paździerza lub całej słomy lnianej do wy-

robu masy celulozowej metodami stosowanemi w fabrykacji mas celulozowych z drewna. Wszechstronne badania nad tym problemem wykonano w amerykańskiem Laboratorjum Przetworów Leśnych (Forest Products Laboratory) w Madison, Wisconsin. Badania te podjęto z dwuch powodów, a mianowicie: aby dostarczyć przemysłowi papierniczemu surowca zamiast szmat na papiery o wysokiej wytrzymałości mechanicznej oraz, aby zapobiec niepotrzebnej a poważnej rozrzutności w dobrym materjale celulozowym, gdyż przy istniejącej intensywnej hodowli lnu dla nasion przeważająca ilość słomy lnianej w Stanach Zjednoczonych zostaje spalona [1].

Przy przetwarzaniu słomy lnianej na masę celulozową trzeba wziąć pod uwagę, że mamy poddać działaniu chemicznemu stosunkowo czyste włókna łyka obok włókien paździerza, zawierających dużo związków niecelulozowych. W czasie procesu zatem włókna łyka, wcześniej wyodrębnione, zostają zaatakowane przez ług, zanim włókna paździerza osiągną pożądaną czystość. Niejednakowa długość włókien łyka i paździerza powoduje dalej, że papier otrzymany ze słomy pod względem własności mechanicznych nie dorównuje papierom ze szmat lnianych.

Wyniki próbnych gotowań doprowadziły do wniosku, że chcąc otrzymać ze słomy lnianej papier o wysokiej wytrzymałości, trzeba wpierw mechanicznie usunąć około 40% paździerza. Do przeróbki tak podczyszczonej słomy nadaje się gotowanie z NaOH, NaOH i siarczkiem sodowym, NaOH i siarką, oraz NaOH, siarczkiem i siarczynem sodowym. Otrzymanie mas celulozowych o wysokiej wytrzymałości mechanicznej wprost ze słomy lnianej drogą chemiczną zdaje się być niemożliwe. W każdym razie gotowanie z kwaśnym siarczynem jest niewskazane, natomiast gotowanie alkaliczne i obojętne daje od 40 do 50% masy zdatnej do wyrobu papierów, bibułek lub kartonu (36). Chlorowanie, połączone z gotowaniem alkalicznem, wzmaga czystość otrzymanej masy, wyrażającą się nietylko

---

[1]). W roku 1923 na 1.200.000 tonn słomy lnianej tylko 200.000 przetworzono na pakuły tapicerskie, dywany oraz izolację cieplną, zaś 1 miljon tonn spalono.

w mniejszej zawartości ligniny w masie, ale i mniejszą liczbą miedziową i mniejszą ilością substancyj rozpuszczalnych w 1%-owym NaOH (4). Gotowanie słomy w roztworze, zawierającym NaOH i siarczek sodowy, usuwa więcej ligniny, naruszając tylko trochę silniej celulozę, niż przy zastosowaniu samego NaOH (5). W tablicy II podano skład chemiczny kilku mas celulozowych, otrzymanych na drodze chemicznej z lnu (1).

TABLICA II

Skład chemiczny mas celulozowych z łyka i słomy lnianej [a])

	Rodzaj masy	Wydajność	Rozpuszczalność w 1% NaOH	Lignina	Celuloza całk.	Alfa celuloza	Pentozany całk.	Pentozany celul.	Liczba miedziowa
1	Łyko gotowane z wapnem, niebielone . .	84[b]	—	4,5	89.8	80,3[c]	2,5	1,7	1,2
2	Słoma łagodnie gotowana z NaOH i traktowana potem wodą chlorową w dużej ilości	33,8	12,7	2,7	97.0	82,4[a]	10,9	9,8	4.0
3	Słoma, średnio silnie gotowana z NaOH, traktowana potem wodą chlor. w małej ilości	31.3	11 3	2.8	97,7	78.2[a]	11,8	10,6	3,9
4	Słoma dobrze gotowana w NaOH, nie bielona	48,8	4,9	11,7	98,5	82,5[a]	14,0	13,2	5,2
5	Słoma dobrze gotowana metodą siarczanową (Na_2S)	45,0	3,8	4,9	93,8	82,6[a]	14,3	12,6	2,3

a) w procentach suchej masy celulozowej z wyjątkiem wydajności, które obliczono w odniesieniu do słomy suchej.

b) w odniesieniu do włókien łyka.

c) w odniesieniu do celulozy.

Jak wynika z danych tablicy II, masy celulozowe, otrzymane z lnu zapomocą różnych sposobów, nadają się do dalszej przeróbki na papier, jednakże ich liczby miedziowe oraz zawartość ligniny są wyższe, zaś alfacelulozy niższe niż u mas celulozowych, przerabianych zwykle na nitrocelulozę i jedwab

wiskozowy. Dalsze oczyszczenie niewątpliwie dałoby masy, dające się użyć i w tych gałęziach przemysłu (1).

Ponieważ więc przetwarzanie słomy lnianej siarczynami nie jest wskazane, modyfikują Wolf, Hill i Hatch (37) normalny proces siarczynowy, działając na len wodnym 12%-owym roztworem SO_2 pod ciśnieniem ponad 6 atmosfer. Inną modyfikację proponuje Wenzel (38), działając na 100 kg lnu ługiem, zawierającym w 350 litrach 18 kg $NaHSO_3$, 5,4 kg Na_2SO_3 i 1 kg $MgCl_2$; zamiast chlorku magnezowego można w tym procesie użyć również rozpuszczalnych siarczanów lub chlorków alkalij, ziem alkalicznych lub glinu.

Jak już wspomniano, wytworzeniu dobrej masy celulozowej z lnu przeszkadza różny stopień czystości włókien łyka i paździerza. Być może, iż niezupełne rozdzielenîe celulozy i ligniny metodą Ejwina i Dowgaljuka (39) jest bardziej racjonalne. Metoda ich polega na gotowaniu nawet odpadków lnianych (paździerze i t. p.) z 3 częściami 10%-owego roztworu CaO pod ciśnieniem 3—4 atmosfer lub w mieszaninie 4,0%-ego roztworu NaOH i 10%-ego roztworu CaO w 100°, przez co otrzymuje się masę celulozową mniej czystą, ale o lepszych własnościach mechanicznych, nadającą się do wytwarzania kartonu.

Wnioski

Powyższy przegląd prac nad składem chemicznym słomy lnianej oraz jej chemiczną przeróbką wykazuje, że słoma lniana jest cennym surowcem do wyrobu celulozy. Dlatego hodowla lnu oraz rozwój przemysłu z nim związanego są ze względu na interes kraju niezmiernie wskazane. Z metod przetwarzania chemicznego słomy, metody papiernicze dotąd nie są w pełni zadowalające, z innych szczególnie metody kotonizacji zasługują na baczną uwagę. Przy przeglądzie literatury przedmiotu uderza fakt, że poza jednym drobnym przyczynkiem nauka polska dotąd wogóle nie zainteresowała się tak ważną gospodarczo dziedziną, jaką jest chemja lnu.

Zakład Chemji Ogólnej
Oddział Chemji i Technologji Chemicznej Drewna
Uniwersytetu Poznańskiego

Piśmiennictwo

1. *E. R. Schafer i M. W. Bray*,Ind. Eng. Chem. **21,** 278 (1929). 2. *N. M. Tulaikow*, Żur. Opytnoj Agron. Jugo-Wostoka **6,** No. 2, 105—38 (1928) według Chem. Abstracts **23,** 3950 (1929). 3. *S. D. Wells i E. R. Schafer*, Paper Trade J. **80,** No. 17, 47 (1925). 4. *E. R. Schafer, M. W. Bray i C. E. Peterson*, Pulp and Paper Mag. Can. **25,** 209 (1927). 5. *M. W. Bray i C. E. Peterson*, Pulp and Paper Mag. Can. **26,** 37 (1928). 6. *M. W. Bray i J. Wiertelak*, Roczniki Nauk Roln. i Leśnych **25,** 203 (1931). 7. *M. W. Bray i C. E. Peterson*. Ind. Eng. Chem. **19,** 371 (1927). 8. *W. H. Gibson*, Textile Mfr. **57,** 94 (1931); według Chem. Abstracts **26,** 310 (1932). 9. *E. Correns*, Faserforschung **1,** 229 (1921). 10. *P. Ehrlich*, Cellulosechem. **11,** 140, 161 (1930). 11. *E. Parisi i Z. Tomassini*, Ann. chim. applicata **21**, 559 (1931). 12. *W. Honneyman*, J. Textile Inst. **16,** T 370 (1925). 13. *S. T. Henderson*, J. Chem. Soc. **130,** 2117 (1928). 14. *S. A. Mahood i D. E. Cable*, Ind. Eng. Chem. **14,** 727 (1922). 15. *G. J. Ritter i L. C. Fleck*, Ind. Eng. Chem. **14,** 1050 (1922). 16. *E. R. Schafer i F. A. Simmonds*. Ind. Eng. Chem. **21,** 1241 (1929). 17. *G. W. Rigby*, J. Am. Chem. Soc. **50,** 3364 (1928). 18. *A. Herzog*, Papier Fabr. **29,** 833 (1931). 19. *T. P. Haughey*. Patent am. 1814155 (1931). 20. *D. R. Nanji i D. M. Stewart*, Patent am. 1 796718 (1931). 21. *L. Nordmann*. Patent niem. 562927 (1930). 22. *G. A. Korzeniovsky*, Chimie et Industrie **24,** 946 (1930). 23. *P. P. Wiktorow i R. S. Neiman*, Zellstoff u. Papier **11,** 368 (1931). 24. *A. E. Cashmore*, J. Chem. Soc. **129,** 718 (1927). 25. I. G. Farbenindustrie A. G. Patent ang. 371494 (1930). 26. I. G. Farbenindustrie A. G. i H. Korte, Patent ang. 371496 (1931). 27. *C. C. Morante* Quim. e ind. **10,** 14 (1933); według Chem. Abstracts **27,** 3338 (1933). 28. *H. E. Wahlberg*, Patent szwedzki 70074 (1930). 29. *G. J. Ritter*, z Laboratorjum Przetworów Leśnych Stanów Zjednoczonych w Madison, Wisconsin doniesienie prywatne. 30. *M. Lotaref*. Chimie et Industrie **24,** 942 (1930). 31. *M. M. Tchilikin i R. J. Kreines*, Chimie et Industrie **25,** 1501 (1931). 32. *D. J. Roudakof*, Chimie et Industrie **29,** 417 (1933). 33. *A. A. Aksipetrof i G. N. Rioumine*. Chimie ef Industrie **24,** 948 (1930). 34. *G. O. Searle*, J. Textile Inst. **15,** T. 371 (1924). 35. *W. Augustowski*, Wiadomości Farm. **60,** 274 (1933). 36. *J. D. Rue*, S. *D. Wells i E. R. Schafer*. Pulp and Paper Mag. Can. **22,** 1068, 1087 (1924). 37. *R. B. Wolf*, R. P. Hill i R. S. Hatch, (Lignocellulose Corp.). Patent am. 1804967 (1931). 38. *H. Wenzel*, Patent niem. 524298 (1926). 39. *L. Ejwin i N. Dowgaljuk*, Bumażnaja Prom. **12,** 457 (1933).

Summary

J. WIERTELAK

Chemical characteristics and chemical processing of flax straw

A concise but complete review of the literature is given concerning the chemical composition of flax straw and the characteristics of some its

constituents. Chemical purification of the bast, bleaching, cottonization of the isolated fibers as well as pulping processes adapted for the treatment of flax straw are outlined and, on this basis, the cultivation and processing of this high grade cellulose raw material in Poland is advocated.

Institute of General Chemistry
Section of Wood Chemistry and Woodchemical Technology
University of Poznań

STANISŁAW JURKOWSKI

Analiza solanki gorzkiej ze Zdroju Bonifacego w Morszynie

Zdrój Bonifacego w Morszynie nad Stryjem stanowi jedyne pod względem stężenia i składu chemicznego źródło słono-gorzkie w Polsce. Znaczne stężenie (33^{0}Be) i dostrzeżony wzrost zawartości soli magnezowych rokuje temu źródłu rozwój pomyślny, tem więcej, że sól morszyńska, będąca przetworem solanki, znakomicie może konkurować z solami gorzkiemi zagranicznemi. Używana bowiem z dodatkiem dwuwęglanu sodowego (w stosunku 2 : 1) zastępuje z powodzeniem sól marjenbadzką przy leczeniu otyłości, a w postaci sproszkowanej— sól karlsbadzką przy leczeniu dziąseł (badania Allerhanda[1]).

Źródła piśmiennicze stwierdzają, iż dotychczas opublikowano następujące analizy omawianej solanki: 1. Analizę prof. Radziszewskiego z r 1881 [2] i 2. Analizę prof. Dzierzgowskiego[3] z 1921 r. Ciekawie przedstawia się zestawienie wyników obu tych analiz z wynikami analizy obecnej (Tab. I).

---

[1]). *A. Sabatowski.* Klimatologja i hydroterapja, s. 248 (1923). [2]). Osterreichisches Bäderbuch. s. 378 (1914). [3]). *A. Sabatowski.* Klimatologja i hydroterapja, s. 247 (1923).

TABELA I

(Ilości podane są w g na kg solanki)

Nazwa jonu	*Wzór*	*1881*	*1921**	*1933*
Jonu potasowego	$K^{\cdot}$	5,6770	23,7141	23,911
„ sodowego	$Na^{\cdot}$	14,2555	35,8676	64,224
„ litowego	$Li^{\cdot}$	ślady	—	0,002343
„ amonowego	$NH_4^{\cdot}$	—	—	0,021098
„ magnezowego . . .	$Mg^{\cdot\cdot}$	3,8340	12,4535	22,959
„ wapniowego	$Ca^{\cdot\cdot}$	0,3195	—	0,01392
„ manganawego . . .	$Mn^{\cdot\cdot}$	—	—	0,011012
„ żelazawego	$Fe^{\cdot\cdot}$	—	—	0,039554
„ glinowego	$Al^{\cdot\cdot\cdot}$	—	—	0,0002124
„ chlorowego	Cl'	17,773	82,836	131,734
„ bromowego	Br'	0,00394	—	0,075112
„ jodowego	J'	—	—	0,000946
„ siarczanowego . . .	SO_4''	28,066	41,015	75,807
„ hydrofosforanowego .	HPO_4''	—	—	0,003072
Kwasu m-krzemowego . .	H_2SiO_3	0,32943	—	0,010263

Z zestawienia widzimy, iż skład chemiczny solanki uległ daleko idącym zmianom. Stężenie oraz ilość składników w solance stale wzrastają. Spowodować to winno rewizję sposobów przerobu solanki i warunków krystalizowania z niej soli gorzkiej.

Woda do analizy pobrana była przez Zarząd Zdrojowiska w pierwszych dniach listopada 1933 r i dostarczona we flaszkach zważonych jenajskich z korkami doszlifowanemi, poj. od 0,1 do 5 l. Po odbiorze wody we wszystkich flaszkach stwierdzono różnej wielkości osady o zabarwieniu charakterystycznem dla wodorotlenku żelazowego. Po wykłóceniu solanka okazała się nieprzejrzystą i zabarwioną na kolor rdzawo-czerwonawy, po opadnięciu zaś osadu przejrzystą i słabo zabarwioną na kolor zielonkawo-żółty. Zauważono, iż podczas wstrząsania solanki tworzyły się w niej wiry, jakie występują przy mieszaniu się dwu cieczy o różnych gęstościach. Wnioskować stąd należało, iż solanka we flaszkach tworzyć musiała warstwy o różnych gęstościach. Zapach solanki — stęchły, ujawniający jakby obecność węglowodorów.

*). Wyniki analizy z 1921 r przeliczono na kg solanki, gdyż sformułowane są one w g/litr.

Oznaczenia wstępne wykazały, że solanka w poszczególnych naczyniach różniła się cokolwiek składem. Fakt ten tłumaczyć można niejednolitym składem wody w czasie pompowania ze źródła. Okoliczność powyższa spowodowała konieczność zmieszania wody ze wszystkich flaszek w celu uzyskania mieszaniny o składzie jednolitym. W tym celu poważono flaszki, wodę przelano do starowanego balonu i starannie wykłócono. Część mieszaniny odebrano, przeznaczając ją do oznaczenia chlorowców, potasowców i amonjaku, z reszty zaś, wynoszącej 19179,33 g sporządzono mieszaninę kwaśną w sposób następujący. Przywarty do ścian flaszek osad rozpuszczono w kwasie solnym, roztwór przelano do mieszaniny w balonie, flaszki starannie popłókano wodą dest., dołączono popłóczyny do solanki w balonie i do mieszaniny dodano kwasu solnego aż do zupełnego rozpuszczenia osadu. Mieszaninę starannie wykłócono i zważono. Otrzymano 21862,5 g mieszanki kwaśnej, której 1 kg odpowiadał 0,87727 kg solanki pierwotnej.

Duże stężenie solanki nastręczało badaniu wiele trudności. Oznaczenie bowiem składników, występujących w ilościach nieznacznych, utrudniała ta okoliczność, iż nie można było odparowywać większych ilości wody, gdyż prowadziłoby to do operowania osadami kilogramowemi. Z drugiej znów strony do oznaczenia składników, występujących w dużem stężeniu, należało brać bardzo małe ilości solanki, np. 1 g, co pociągało za sobą całą serję oznaczeń w celu otrzymania dwóch zbliżonych do siebie wyników. Zwykły bowiem błąd analizy przy przeliczaniu wyniku na kg solanki musiał być dziesiątki, a nawet setki razy mnożony, co odbijało się fatalnie na wyniku obliczonym dla 1 kg. Powyższe trudności zniewalały przeto do stosowania metod dla danego przypadku najdogodniejszych, czasem nawet mniej ścisłych, lecz zato pozwalających stosować większe ilości wody w celu zmniejszenia możliwego błędu.

W związku z powyższem wydaje się celowem opisanie przebiegu analizy z szczególnem uwzględnieniem oznaczeń bardziej trudnych, ale zato ciekawych. Korzystne to również będzie dla interpretacji wyników analizy i oceny jej poziomu*.

*). Ubogie nasze piśmiennictwo w zakresie analizy wód mineralnych czyni ogłoszenie tej pracy bardzo pożytecznem (*Red.*).

1. Oznaczenie kwasu krzemowego (H_2SiO_3)[1]

Posługiwano się tu metodą strącania krzemionki kwasem solnym i odkurzania jej z HF. Otrzymano 0,13148 m-mg czyli 0,010263 g H_2SiO_3 na 1 kg wody.

2. Oznaczenie jonów bromowego (Br') i jodowego (J')

Ze względu na konieczność użycia do tego celu większych ilości solanki i połączone z tem trudności w operowaniu kilkusetgramowemi osadami w przypadku zastosowania metody ługowania bromków i jodków alkoholem, postanowiono wykorzystać metodę, pozwalającą oznaczyć brom i jod wprost w wodzie bez uprzedniego jej przygotowywania. Wydawało się, iż najlepiej nadawać się tu będzie jedna z najnowszych metod, polegająca na niezupełnem strąceniu chlorowców określoną ilością mianowanego roztworu azotanu srebra, nieco większą niż potrzeba do strącenia wszystkiego bromu i jodu[2]. Metoda ta zawiodła jednak, bowiem wbrew oczekiwaniu, ilość otrzymanego osadu soli srebrowych okazała się mniejsza od ilości chlorku srebra, wyliczonej dla użytego $AgNO_3$. Szereg dalszych oznaczeń wykazał, iż przyczyna tego tkwi w zbyt dużem stężeniu solanki, rozcieńczanie bowiem prób użytych do oznaczenia wpływało dodatnio na polepszenie wyniku analizy. Stwierdzono przytem również, iż zwiększenie ilości odczynnika strącającego sprzyja oznaczeniu. Przypuszczalnie odgrywa tu rolę zmniejszenie się stężenia chlorków alkalicznych, w których, jak wiadomo, chlorek srebrowy rozpuszcza się nieco. W wyniku szeregu oznaczeń stwierdzono, iż według tej metody woda zawiera 0,06834 g jonu bromowego w 1 kg.

Wobec niepewności powyższego oznaczenia oraz stwierdzenia bezużyteczności metod kolorymetrycznych, np. sposobu Denigés-Chelle'a[3], ucieknięto się do metody, polegającej na oddzieleniu jodków i bromków alkalicznych od pozostałych soli zapomocą ługowania alkoholem[4]. Aby uniknąć operowania osa-

---

[1]). *G. W. Chłopin.* Mietody sanitarnych izsliedowanij. T. I. s. 416 (1928). [2]). *G. Lockemann i T. Kunzmann.* Z. anal. Chem. **49,** 385 (1933). [3]). *Touplain.* Analyse général des eaux s. 138 (1922). [4]). *G. W. Chłopin.* T. I. s. 432 (1928).

dami zbyt dużemi, użyto mniejszą ilość solanki (785,72 g), wytrącono sodą metale ziem alkalicznych, odsączono na lejku Büchnera, wymyto osad kilkanaście razy wrzącą wodą i przesącz odparowano do stanu wilgotnej masy soli. Dalej postępowano ściśle według wskazań niniejszej metody[1]. W otrzymanym wyciągu wodnym, zawierającym wszystek brom i jod, oznaczono pierwszy z nich metodą Bunzena[2], drugi zaś według Freseniusa[3]. Znaleziono: 0,007447 r-mg czyli 0,0009459 g jonu jodowego i 0,93906 r-mg lub 0,075112 g jonu bromowego w kg solanki.

3. Oznaczenie jonu amonowego (NH'_4)

Amonjak oznaczono kolorymetrycznie według Franklanda i Amstronga[4]. Wynik: 1,16961 r-mg czyli 0,021098 g jonu amonowego na kg wody.

Wynik ten zgadza się dość dobrze z wynikiem oznaczenia próbnego, wykonanego według Krapiwina[5]; otrzymano bowiem w tym przypadku 1,02275 r-mg jonu NH_4'/kg.

4. Oznaczenie jonu litowego (Li') według Gooche'a[6]

I tutaj, jak przy oznaczeniu bromu i jodu, uciekano się do odsączania bardzo dużych osadów siarczanu barowego i wodorotlenku magnezowego przez lejek Büchnera, aczkolwiek w analizie ilościowej nie powinno to mieć miejsca. Na usprawiedliwienie wystarczy nadmienić, iż dla strącenia jonu siarczanowego z 769,38 g solanki należało użyć około 150 g $BaCl_2.2H_2O$, a do wymycia litu z osadu $BaSO_4$ — około 3 litrów wody gorącej. W wyniku oznaczenia otrzymano: 0,33762 r-mg czyli 0,0023432 g jonu litowego na kg wody.

5. Oznaczenie jonów potasowego (K') i sodowego (Na')

Korzystano tu z metody H. Neubauera[7]. Oznaczenie wykonano kilkakrotnie ze względu na dużą rozbieżność wyników, spowodowaną przypuszczalnie dużem stężeniem wody i koniecznością stosowania bardzo małych jej ilości (4—5 g); po-

---

[1]). *G. W. Chłopin.* T. I. s. 432 (1928). [2]). *Treadwell.* B. II. s. 562 (1930). [3]). *Treadwell.* B. II, s. 560. [4]). *Chłopin.* T. I. s. 109. [5]) *Krapiwin*, Z. anal. Chem. **52,** 198 (1913). [6]). *Treadwell,* B. II, s. 46. [7]). Z. anal. Chem. **39,** 481 (1900). **43,** 15 (1904). **46,** 311 (1907).

ciągało to za sobą stosowanie dużego mnożnika (200—250) przy przeliczaniu wyniku na kg solanki. Wyniki najbardziej z sobą zgodne przedstawiają się następująco: 612,0075 i 610,9343 r-mg jonu potasowego oraz 2788,5404 i 2796,899 r-mg jonu sodowego na kg solanki. Różnice bezwzględne pomiędzy temi wynikami są dość pokaźne, co przy ostatecznem zestawieniu i wiązaniu soli z jonów nastręczać mogło pewne trudności. Procentowo różnice te jednak są zadowalające (0,17% dla potasu i 0,3% dla sodu). Średnie z przytoczonych wyżej wyników wynosiły: 611,4709 r-mg lub 23,9110 g jonu $K^{\cdot}$ i 2792,7195 r-mg lub 64,2242 g jonu $Na^{\cdot}$ na kg solanki.

6. Oznaczenie jonu wapniowego ($Ca^{\cdot\cdot}$)

Kilkakrotne próby oznaczenia wapnia metodą strącenia szczawianem amonu, zarówno w środowisku amonjakalnem, jako też w obecności wolnego kwasu octowego[1] zawiodły. Wyniki bowiem otrzymywane różniły się bardzo znacznie. Również i metody Stolberga[2] oraz A. W. B.[3] okazały się nieprzydatne do tego celu. Zbadanie piśmiennictwa, dotyczącego sposobów oddzielania wapnia i magnezu zorjentowało, iż stoi temu na przeszkodzie bardzo duża wartość stosunku MgO : CaO. Wszystkie bowiem znane dotychczas metody pozwalają na oddzielenie wapnia od magnezu tylko wtedy, gdy stosunek powyższy jest mniejszy od stu. Należało zatem w danym przypadku najpierw ustalić ten stosunek. W tym celu posłużono się metodą miareczkową E. v. Migray'a[4] oznaczenia wapnia i magnezu obok siebie. Bardzo duże ilości magnezu w solance zniewalały jednak do stosowania małych jej ilości (15—25 g), co utrudniało miareczkowanie szczawianu wapniowego. Również bardzo obfity osad fosforanu amonowo - magnezowego wpływał ujemnie na miareczkowanie magnezu, utrudniając uchwycenie punktu przejścia barwy żółtej czerwieni metylowej w różową. Zarówno więc oznaczenie wapnia, jak i magnezu utraciło na wartości, pozwoliło jednak na przybliżone określenie stosunku magnezu do wapnia w solance. Stosunek MgO : CaO wynosił

---

[1]). *R. Fresenius.* Quantitative Analyse B. I. s. 556 (1910). [2]). Z. anal. Chem. **46,** 172 (1907). [3]). Tamże, **46,** 174 (1907). [4]). Tamże, **95,** 185 (1933).

1000 do 1200. Potwierdzenie tego wyniku otrzymano również inną drogą, mianowicie przy pomocy reakcji z koszynilą i oznaczania magnezu bez uprzedniego oddzielenia wapnia (ilość wapnia, jako znikomo małą w porównauiu z ilością magnezu, pominięto).

Przy takim stosunku (1000—1200) żadnej z dotychczas znanych metod stosować bezpośrednio nie można, pozwalają one bowiem na rozdzielenie wapnia i magnezu w najlepszym przypadku, gdy stosunek $MgO : CaO = 100$ [1]. Oznaczenie wapnia przeto zdawało się niemożliwem. Z drugiej strony jednak nie można było zadowolnić się wynikiem, otrzymanym przy pomocy reakcji z koszynilą, według którego solanka zawierać miała wapń w ilościach rzędu 10^{-2} g/kg. Wyjście z tej sytuacji należało znaleźć. Zastosowano przeto metodę, będącą kombinacją metod A. W. B. i pośredniej („indirecte Methode") [2], polegającą na oddzieleniu możliwie jak największych ilości magnezu od wapnia przez kilkakrotne powtórzenie strącania wapnia według metody A. W. B., zważeniu tlenków $CaO + MgO$, przemianie ich na siarczany, zważeniu tych ostatnich i wyliczeniu z sumy tlenków i siarczanów poszukiwanej ilości wapnia. Słuszność takiego postępowania wymagałaby jeszcze potwierdzenia na drodze doświadczalnej.

Oznaczenie wykonano w sposób następujący. Ze 187,332 g solanki strącono żelazo, glin i jon fosforanowy, oraz częściowo mangan, amonjakiem w obecności chlorku amonowego, otrzymany osad po odsączeniu i wymyciu rozpuszczono w kwasie solnym i powtórzono strącenie powyższych składników. Przesącze połączono, rozcieńczono do objętości 3 l, dodano 270 g chlorku amonowego, zobojętniono kwasem octowym, dodano jeszcze 75 ccm tego ostatniego i 27 g szczawianu amonowego. Ciecz starannie wymieszano i pozostawiono na kilka godzin w temp. pokojowej. Wydzielony osad odsączono, wymyto wodą (+ nieco szczawianu amonowego), spalono i wyprażono na tlenki. Tlenki rozpuszczono w kwasie solnym, roztwór rozcieńczono do 1500 ccm, zobojętniono amonjakiem, dodano 120 g chlorku

---

[1]). Z. anal. Chem. **77,** 460 (1929). [2]). *Treadwell,* B. II, s. 49. Metoda ta w zastosowaniu do oznaczenia litu obok sodu.

amonowego, 45 ccm kwasu octowego i 15 g szczawianu amonowego. Po kilku godzinach odsączono wydzielony osad, po wyprażeniu rozpuszczono go w kwasie solnym, rozcieńczono do 800 ccm, zobojętniono amonjakiem, dodano 50 g chlorku amonowego, 25 ccm kwasu octowego i 200 ccm nasyconego roztworu szczawianu amonowego. Osad po odsączeniu i wyprażeniu rozpuszczono w kwasie solnym, do roztworu, rozcieńczonego do objętości 300 ccm i zobojętnionego amonjakiem, dodano 30 g chlorku amonowego, 8 ccm kwasu octowego i 80 ccm nasyconego roztworu szczawianu amonowego. Po dwunastu godzinach odsączono wydzielony osad, wymyto go starannie wodą, zawierającą nieco szczawianu amonowego, wyprażono i zważono. Otrzymano 0,0225 g tlenków, po przeprażeniu zaś na siarczany 0,0646 g.

Osad siarczanów wyprażono mocno w celu przeprowadzenia ewent. obecnego w nim siarczanu manganawego na Mn_3O_4 i oznaczono mangan według Nolla. Miareczkowano 0,01-n tiosiarczanem sodowym. Zużyto 0,42 ccm tego roztworu, co odpowiada 0,0004805 g Mn_3O_4 i 0,0009512 g $MnSO_4$. Znalezione ilości Mn_3O_4 i $MnSO_4$ odjęto odpowiednio od sumy tlenków (0,0225 g) i siarczanów (0,0646 g) w celu otrzymania rzeczywistych ciężarów tlenków i siarczanów magnezu i wapnia. Rozwiązując następnie dwa równania typu:

$$y + z = 0{,}0225 - 0{,}0004805$$
$$my + nz = 0{,}0646 - 0{,}0009512$$

gdzie y i z oznaczają ilości MgO i CaO, zaś m i n stosunki $MgSO_4 : MgO = 2{,}9856$ i $CaSO_4 : CaO = 2{,}4278$, otrzymano $z = 0{,}0036483$ g CaO. Przeliczając otrzymany wynik dla 1 kg solanki, znaleziono 0,69461 r-mg czyli 0,01392 g jonu wapniowego.

7. Oznaczenie jonu magnezowego ($Mg^{\cdot\cdot}$)

Oznaczenie wykonano według B. Schmitza [1], stosując 14—15 g solanki. Żelazo i glin usunięto przed strąceniem fosforanu amonowo-magnezowego, na wapń i mangan wprowadzono poprawki, zakładając, iż wapń w ważonym osadzie znajduje

[1]). *Treadwell*, B. II. s. 58.

się w postaci $Ca_3(PO_4)_2$, mangan zaś w postaci pyrofosforanu. Znaleziono średnio 1887,3608 r-mg czyli 22,9591 g jonu magnezowego w 1 kg solanki.

8. Oznaczenie jonów żelazawego ($Fe^{\cdot\cdot}$), glinowego ($Al^{\cdot\cdot\cdot}$) i manganawego ($Mn^{\cdot\cdot}$)

Do oznaczenia użyto 2839,3 g mieszanki zakwaszonej, czyli $2839{,}3 \times 0{,}87727 = 2490{,}83$ g solanki pierwotnej. Do mieszaniny tej dodano 20 ccm perhydrolu oraz dużą ilość salmiaku, zalkalizowano amonjakiem i gotowano w zlewce pod przykryciem aż do całkowitego odpędzenia uwolnionego azotu. Osad wydzielony, zawierający wszystko żelazo, glin i mangan w postaci wodorotlenków i fosforanów, odsączono, wymyto trzykrotnie wodą gorącą i rozpuszczono w kwasie solnym. Z otrzymanego roztworu wydzielono krzemionkę, z przesączu po niej oddzielono żelazo i glin od manganu drogą strącenia ich w postaci wodorotlenków i fosforanów, rozpuszczenia wydzielonego osadu w kwasie solnym i ponownego strącenia w obecności dużych ilości salmiaku. Cykl: strącenie—rozpuszczenie odsączonego osadu i ponowne strącenie wykonano dwukrotnie. Z otrzymanego za drugim razem roztworu chlorków żelaza i glinu, zawierającego jeszcze nieco manganu, wydzielono żelazo i glin w postaci soli zasadowych według Herschela i Schwarzenberga[1] w celu ostatecznego oddzielenia ich od manganu. Otrzymany tu osad (A) użyto do oznaczenia żelaza i glinu, połączone zaś wszystkie przesącze, otrzymane podczas oddzielania manganu, do oznaczenia tego ostatniego. W tym celu strącono z nich po stężeniu mangan podbrominem amonu[2], odsączono i wymyto wydzielony MnO_2, który miareczkowano według Nolla[3] 0,1-n tiosiarczanem sodowym. Zużyto 4,86 ccm tego roztworu, co odpowiadało 0,19512 r-mg, czyli 0,005359 g jonu manganawego na kg solanki.

Osad (A) rozpuszczono w kwasie solnym, do roztworu dodano kwasu winowego i strącono żelazo siarczkiem amonowym. Osad po odsączeniu i wymyciu rozpuszczono w kwasie solnym, do roztworu dodano 1 ccm stęż. kwasu azotowego, wy-

[1]). *Fresenius*, B. I, s. 575. [2]). *Treadwell*, B. II, s. 104. [3]). *Chłopin*, T. I. s. 144.

gotowano, odsączono wydzieloną siarkę, z przesączu strącono żelazo amonjakiem, osad wodorotlenku rozpuszczono w kwasie solnym, odparowano roztwór do sucha, pozostałość rozpuszczono w wodzie i miareczkowano żelazo według K. Mohra[1]. Zużyto 17,60 ccm 0,1-n tiosiarczanu, co odpowiada 1,41320 r-mg jonu $Fe^{\cdot\cdot}$/kg.

W przesączu po oddzieleniu siarczku żelaza oznaczono glin w postaci fosforanu według opisu Chłopina[2]. Otrzymano 0,0032 g fosforanu, w którym stwierdzono obecność żelaza. W celu oznaczenia tego ostatniego wytrawiano osad wyprażony kwasem solnym, roztwór przesączono i żelazo miareczkowano według Mohra. Zużyto 0,5 ccm 0,01-n tiosiarczanu, co odpowiada 0,0002792 g żelaza i 0,000754 g fosforanu żelazowego ($FePO_4$). Po uwzględnieniu znalezionych tu ilości żelaza otrzymano: 1,4172 r-mg jonu żelazawego i 0,02413 r-mg jonu glinowego na kg solanki.

Przy drugiem oznaczeniu żelaza, glinu i magnanu, wykonanem w ten sam sposób, z tą tylko różnicą, że pierwsze strącenie bezpośrednio z solanki wykonano zapomocą podbrominu amonowego, znaleziono 1,4162 r-mg jonu żelazawego, 0,02356 r-mg jonu glinowego i 0,39867 r-mg jonu manganawego w 1 kg solanki. (Do oznaczenia użyto 2711,45 g solanki, do miareczkowania żelaza zużyto 19,20 ccm 0,1-n tiosiarczanu. $AlPO_4$ otrzymano tutaj 0,0026 g).

Wobec niezgodności wyników na mangan, wykonano jeszcze jedno jego oznaczenie. Mangan wraz z żelazem i glinem strącono w postaci siarczków. Siarczki rozpuszczono w kwasie solnym, utleniono żelazo kwasem azotowym i dalej postępowano w sposób opisany wyżej. Do miareczkowania manganu z 1646,64 g solanki według Nolla zużyto 6,64 ccm 0,1-n tiosiarczanu, co odpowiadało 0,40325 r-mg jonu manganawego na kg solanki. Średnie wyniki zatem przedstawiają się następująco:

jonu żelazawego	($Fe^{\cdot\cdot}$)	— 1.41670	r-mg	czyli	0,039554 g/kg
„ manganawego	($Mn^{\cdot\cdot}$)	— 0,40096	„	„	0,011012 „
„ glinowego	($Al^{\cdot\cdot\cdot}$)	— 0,02385	„	„	0,0002144 „

[1]). *Treadwell*, B. II. s. 580. [2]). *Chłopin*, T. I. s. 425.

9. Oznaczenie jonu hydrofosforanowego (HPO_4'')

Z użytej ilości solanki strącono PO_4''' amonjakiem w postaci fosforanu żelazowego. Wytworzony osad odsączono, wymyto i rozpuszczono w kwasie solnym. Roztwór odparowano do sucha, wydzielono krzemionkę, z przesączu po niej strącono fosforany żelaza i glinu, jak wyżej, amonjakiem, osad rozpuszczono w kwasie azotowym (1:1), roztwór odparowano prawie do sucha i rozcieńczono wodą do objętości około 50 ccm. W otrzymanym roztworze oznaczono jon hydrofosforanowy według metody Woya[1]. Z 2516,36 g i 3947,2 g solanki otrzymano 0,0090 g i 0,0140 g pyrofosforanu magnezowego, co średnio daje 0,06398 r-mg, czyli 0,003072 g jonu HPO_4'' na kg solanki.

10. Oznaczenie jonu siarczanowego (SO_4'')

Ze względu na dużą zawartość siarczanów w solance brano jej do oznaczenia 4 do 5 g, ważąc na wadze analitycznej. Jon siarczanowy strącano chlorkiem barowym i z ilości siarczanu barowego wyliczano jego zawartość w kg solanki. Różnice pomiędzy wynikami otrzymywanemi wahały się od 2 do 10 r-mg na kg solanki. Mając na uwadze, iż różnice te wynikały z pomnożenia wyników, otrzymanych dla użytej do oznaczenia ilości solanki przez mnożnik bardzo duży, wynoszący od 200 do 250, przy przeliczaniu rezultatu dla kg solanki, postanowiono zastosować metodę, pozwalającą na użycie większej ilości wody i w ten sposób ominąć zły wpływ zbyt dużego mnożenia błędu bezpośredniego. Wszystkie jednak znane dotychczas metody nie przewidują możliwości operowania kilkudziesięciogramowemi osadami, jakich należało się spodziewać w przypadku użycia takich ilości solanki (150—200 g), aby mnożnik kilogramowy możliwie zmniejszyć. Należało przeto wybrać jedną z metod, oczywiście miareczkowych, dającą się najłatwiej przystosować do warunków wykonania takiego oznaczenia. Uznano, iż najlepiej do tego celu nadawać się może metoda M. Dominikiewicza[2], polegająca na strącaniu jonu siarczanowego chlorkiem baru i odmiareczkowaniu nadmiaru tego ostatniego roztworem mianowanym chromianu amonowo-potasowego wobec benzydyny,

---

[1]). *Treadwell.* B. II, s. 372. [2]). Przemysł Chemiczny **14,** 170 (1930).

jako wskaźnika. Metoda ta stosuje roztwory 0,1-normalne. W danym przypadku roztworu chlorku barowego o takiem stężeniu nie było można stosować, zużycie jego wynosiłoby bowiem kilka litrów. Trudność tę ominięto w ten sposób, iż do użytej ilości solanki odważono niezbędną ilość stałego chlorku barowego ($BaCl_2.2H_2O$), przytem taką, aby na odmiareczkowanie nadmiaru jego wychodziło nie więcej nad 50 ccm 0,1-n chromianu. Wykonanie, po wprowadzeniu powyższej zmiany, miało przebieg następujący. Do P gramów solanki (P=150—200 g) odważono a gramów chlorku barowego, mieszaninę rozcieńczono do objętości 300 ccm i mieszając energicznie, gotowano w ciągu paru minut. Po ostygnięciu zobojętniano roztwór amonjakiem i nadmiar chlorku barowego miareczkowano 0,1-n chromianem amonowo-potasowym (zużycie jego = b ccm), Ilość r-mg jonu siarczanowego w kg solanki wyliczano według równania:

$$x = (8186{,}4\,a - 100\,b)\,\frac{1}{P}$$

Do pierwszego oznaczenia użyto 160,1807 g solanki i 31,0452 g $BaCl_2.2H_2O$. Na odmiareczkowanie poszło 13,3 ccm 0,1-n chromianu, co daje 1578,3111 r-mg jonu siarczanowego na kg solanki. W drugim przypadku użyto 186,99 g solanki i 36,2436 g $BaCl_2.2H_2O$. Zużycie chromianu wyniosło 15,7 ccm, co odpowiada 1578,3435 r-mg jonu siarczanowego na kg solanki. Średnio zatem kg jej zawiera 1578,3273 r-mg, czyli 75,8071 g jonu siarczanowego.

Z pośród wyników oznaczeń wagowych najbliższemi siebie okazały się: 1574,14 i 1576,6454 oraz 1584,22 r-mg. Średnia z nich wynosi 1578,33 r-mg jonu SO_4''/kg, czyli tyleż, co średnia z wyników miareczkowych.

11. Oznaczenie jonu chlorowego (Cl')

Oznaczenie wykonano według Volharda[1] w sposób następujący. 31,850 g solanki zakwaszono słabo kwasem azotowym, rozcieńczono wodą do 194,020 g i odważono trzy próbki tak sporządzonego roztworu: 7,860 g, 6,285 g i 7,945 g, co odpowia-

---

[1]). *Treadwell*, B. II, s. 614.

dało: 1,290284 g, 1,031735 g i 1,304237 g solanki. Po rozcieńczeniu tych prób wodą, dodano po 50 ccm 0,1-n azotanu srebra. Po wytrząśnięciu i zagotowaniu nadmiar azotanu srebra odmiareczkowano 0,1-n rodankiem amonowym: zużyto go: 2,049 ccm, 11,664 ccm i 1,524 ccm. Chlorowce zatem związały: 47,951 ccm, 38,336 ccm i 48,476 ccm 0,1-n azotanu srebra. Podstawiając powyższe dane do równania

$$x = 100\,\frac{a}{P} - (b + c),$$

w którem P oznacza ilość użytej solanki w gramach, a liczbę ccm związanego azotanu srebra, $(b+c)$ zaś liczbę r-mg jonu bromowego i jodowego w 1 kg solanki, znaleziono: 3715,3672 r-mg, 3714,7373 r-mg i 3715,8626 r-mg jonu chlorowego. Średnio w kg solanki znajduje się zatem 3715,62 r-mg, czyli 131,744 g jonu chlorowego.[1]

W tabeli II podano zestawienie wyników analizy ilościowej w gramach, molach i równoważnikach miligramowych na 1 kg solanki. Pozatem wyrażono je jeszcze w procentach równoważnikowych, co pozwala na szybkie porównanie wody badanej z wodami innych tego typu źródeł.

Z własności fizycznych i ogólnych chemicznych oznaczono: ciężar właściwy, przewodnictwo elektryczne, refrakcję, wykładnik stężenia jonów wodorowych, suchą pozostałość i pozostałość siarczanową. Alkaliczności (kwasowości) wody, zarówno ogólnej jak i trwałej, będących miarą związanych kwasów słabych (HCO_3', PO_4'''), nie starano się oznaczyć ze względu na zabarwienie wody, utrudniające uchwycenie zmiany barwy oranżu metylowego podczas miareczkowania. Zresztą analiza ilościowa wskazuje na niecelowość tego oznaczenia, gdyż zawartość kwasów słabych, mianowicie węglowego i fosforowego, wyraża się wielkością tak nieznaczną (3 mg/kg), że drogą miareczkowania nie dałoby się jej nawet oznaczyć.

Obniżenia punktu krzepnięcia bezpośrednio nie dało się oznaczyć, okazało się ono bowiem tak znaczne, że skala termometru Beckmanna nie wystarczała do uchwycenia różnicy temperatur krzepnięcia solanki i wody destylowanej. Kwestję

[1]) Średnia z wyników pierwszego i trzeciego oznaczenia.

tę rozwiązano zatem na drodze matematycznej, opierając się na istniejących zależnościach pomiędzy obniżeniem punktu zamarzania i stopniem dysocjacji z jednej strony, a stopniem dysocjacji i przewodnictwem właściwem elektrycznem — z drugiej. Obie te zależności wyprowadzono na podstawie praw Raoulta i van't Hoffa.

TABELA II

Nazwa jonu	$\frac{g}{kg}$	$\frac{m\text{-}mg}{kg}$	$\frac{r\text{-}mg}{kg}$	$\frac{\%\%}{równoważnik}$
Potasowy ($K^{\cdot}$) . .	23,911	611,47	611,47	5,774
Sodowy ($Na^{\cdot}$) . . .	64,224	2792,72	2792,72	26,370
Litowy ($Li^{\cdot}$) . . .	0,002343	0,33762	0,33762	0,003
Amonowy ($NH_4^{\cdot}$) . .	0,021098	1,16961	1,16961	0,011
Wapniowy ($Ca^{\cdot\cdot}$) . .	0,013920	0,34730	0,69461	0,006
Magnezowy ($Mg^{\cdot\cdot}$) .	22,959	943,68	1887,36	17,821
Manganawy ($Mn^{\cdot\cdot}$) .	0,011012	0,20048	0,40096	0,004
Żelazawy ($Fe^{\cdot\cdot}$) . .	0,039554	0,70840	1,41670	0,013
Glinowy ($Al^{\cdot\cdot\cdot}$) . .	0,0002144	0,00795	0,02385	0,0002
		4350,64	5295,59	50,002
Chlorowy (Cl') . .	131,744	3715,62	3715,62	35,084
Bromowy (Br') . .	0,075112	0,93906	0,93906	0,009
Jodowy (J') . . .	0,000946	0,00745	0,00745	0,00007
Siarczanowy (SO_4'') .	75,807	789,165	1578,33	14,903
Hydrofosforanowy (HPO_4'')	0,003072	0,03199	0,06398	0,0006
		8856,40	5294,96	49,997
Kwas krzemowy (H_2SiO_3)	0,010263	0,13148	—	—
	318,82			

Pozatem ślady cezu ($Cs^{\cdot}$), węglanów (CO_3'') i substancyj organicznych.

Najpierw tedy obliczono stopień dysocjacji (α), posługując się równaniem, podanem przez E. Hintza i L. Grünhuta[1]:

$$\alpha = \frac{10^6 . \lambda_t}{d . \Sigma c_n v_n \cdot [1 - b\,(18 - t)]} \quad \ldots . \quad (1)$$

[1]). *J. König.* Untersuchung von Nahrungs-, Genussmitteln u. Gebrauchsgegenständen B. III, s. 715 (1918).

w którem λ_t oznacza przewodnictwo elektryczne właściwe, znalezione doświadczalnie w temperaturze t^0, d—ciężar właściwy badanego roztworu, b—faktor temperaturowy[1]. $\Sigma c_n v_n$ zaś — sumę iloczynów z liczby równoważników miligramowych (c_n) poszczególnych jonów w kg roztworu przez ich ruchliwość równoważnikową (v_n) w 18^0 przy rozcieńczeniu nieskończenie wielkiem.

Obliczenie wyrazu $\Sigma c_n v_n$ unaocznia tabela III.

TABELA III

Nazwa jonu	c_n		v_n	
Jon potasowy ($K^{\cdot}$)	611,47	×	64,6 =	39500,962
„ sodowy ($Na^{\cdot}$)	2792,72	×	43,5	121469,932
„ litowy ($Li^{\cdot}$)	0,33762	×	33,4	11,276
„ amonowy ($NH_4^{\cdot}$)	1,16961	×	64,2	75,089
„ wapniowy ($Ca^{\cdot\cdot}$)	0,69461	×	51,0	35,425
„ magnezowy ($Mg^{\cdot\cdot}$)	1887,36	×	45,0	84931,200
„ manganawy ($Mn^{\cdot\cdot}$)	0,40096	×	46,0	18,444
„ żelazawy ($Fe^{\cdot\cdot}$)	1,41670	×	47,0	66,585
„ chlorowy (Cl')	3715,62	×	65,5	243373,110
„ bromowy (Br')	0,93906	×	67,0	62,917
„ jodowy (J')	0,00745	×	66,5	0,495
„ siarczanowy (SO''_4)	1578,33	×	68,0	107326,440
„ hydrofosforanowy (HPO_4'') . .	0,06398	×	53,0	3,391
			$\Sigma c_n v_n$ =	596875,266

Podstawiając do równania (1) odpowiednie wartości, otrzymano α=0,175. Posługując się następnie równaniem van't Hoffa $i = 1 + (k\text{-}1)\alpha$, w którem i oznacza sumę cząsteczek niezdysocjowanych i jonów, powstałych naskutek dysocjacji soli, k—liczbę jonów, na jaką cząsteczka się rozpada, α zaś — stopień dysocjacji, — i mnożąc je obustronnie przez stężenie cząsteczkowe (C_m), otrzymamy:

$$C_o = C_m\ [1 + (k\text{-}1)\alpha] \quad . . . (2)$$

gdzie $C_o (= i.C_m)$ wyraża stężenie cząsteczek czynnych osmotycznie. Biorąc dalej równanie Raoulta

[2]). Oznacza się bezpośrednio lub bierze z tablicy podanej w dziele wyżej przytoczonem — s. 608 (1918).

$$\Delta t = 0{,}00185\ (C_o + C_n) \quad \ldots\ (3)$$

w którem C_n oznacza ilość moli miligramowych nieelektrolitów w 1 litrze roztworu, — obliczono zeń, posiłkując się równaniem (2), wyrażenie obniżenia punktu zamarzania przez znaleziony stopień dysocjacji.

$$\Delta t = 0{,}00185\ \{C_n + C_m\ [1 + (k-1)\ \alpha]\} \quad \ldots\ (4)$$

Stężenie cząsteczkowe (C_m) obliczono w sposób następujący. Według wyników analizy ilościowej w solance mamy:

katjonów	jednowartościowych (Ka')	3405,70	m-mg/kg	4372,73	m-mg/litr
„	dwuwartościowych (Ka'')	944,94	„	1213,25	„
anjonów	jednowartościowych (An')	3716,57	„	4771,87	„
„	dwuwartościowych (An'')	789,20	„	1013,29	„
				C_j = 11371,14	m-mg/litr

Zakładając, że przed dysocjacją wszystkie dwuwartościowe anjony związane były z jednowartościowemi katjonami na sole typu Na_2SO_4, a jednowartościowe anjony z resztą jednowartościowych i dwuwartościowemi katjonami na sole typu NaCl i $MgCl_2$, można wówczas odtworzyć sobie poniższy obraz ustosunkowania się soli w badanej solance:

1013,29 An''	+ 2 × 1013,29 Ka'	= 1013,29	m-mg soli na litr	
2346,15 Ka'	+ 2346,15 An'	= 2346,15	„	„ „ „
1213,25 Ka''	+ 2 × 1213,25 An'	= 1213,25	„	„ „ „
		C'_m = 4572,69	m-mg soli na litr	

Według tego zestawienia litr solanki zawiera 4572,69 m-mg elektrolitu. Liczba ta stanowi właśnie stężenie cząsteczek elektrolitu C'_m. Ale jony mogą być jeszcze w inny sposób powiązane na sole. Mianowicie anjony dwuwartościowe mogą być związane z katjonami dwuwartościowemi na sole typu $CaSO_4$, reszta zaś tych katjonów i katjony jednowartościowe z anjonami jednowartościowemi na sole typu $MgCl_2$ i NaCl. Wówczas stężenie cząsteczkowe elektrolitu będzie inne (C''_m) i inny też będzie układ soli, a mianowicie:

1013,29 An''	+ 1013,29 Ka''	= 1013,29	m-mg soli na litr	
199,96 Ka''	+ 2 × 199,96 An'	= 199,96	„	„ „ „
4372,73 Ka'	+ 4372,73 An'	= 4372,73	„	„ „ „
		C''_m = 5585,98	m-mg soli na litr	

Odpowiednio do dwu różnych wartości stężenia cząsteczkowego: $C'_m = 4572,7$ i $C''_m = 5586$ otrzymano też dwie różne wartości na $k = \frac{C_j}{C_m}$. Podstawiając do równania (4) odpowiednie wartości C'_m i k' oraz C''_m i k'', otrzymano:

$$\Delta t_1 = 0,00185 \{ 0,17^* + 4572,7 [1 + (\frac{11371,1}{4572,7} - 1) 0,175]\} = 10,7^0$$

$$\Delta t_2 = 0,00185 \{ 0,17 + 5586 [1 + (\frac{11371,1}{5586} - 1) 0,175]\} = 12,1^0$$

Znalezione w powyższy sposób wartości na obniżenie punktu zamarzania (Δt) solanki odbiegają znacznie od siebie ($\pm 11\%$), ponieważ obliczono je dla krańcowych przypadków łączenia się jonów na sole. W rzeczywistości ugrupowanie się jonów na sole może być różne. Kwestji, czy jony znajdują się w stanie zgodnym z pierwszym, czy też drugim schematem, lub też w stanie pośrednim dla tych przypadków, rozwiązać dotychczas nie można. Ponieważ jednak najbardziej przyjętym dotychczas sposobem odtwarzania soli z jonów jest sposób, podany przez Grünhutta, który w przypadku analizy naszej zastosowano dla przedstawienia wyników jej w postaci soli; ponieważ dalej sposób ten w założeniach swoich jest bardzo zbliżony do schematu drugiego obliczania stężenia cząsteczkowego C''_m, przeto drugi wynik na $\Delta t = 12,1^0$ należałoby uznać za bardziej odpowiedni dla stanu, jaki przypisano solance badanej w niżej podanem zestawieniu wyników analizy.

Posługując się wyżej znalezionemi wartościami α, k'', C''_m i obliczając wartość C_o z równania (2), możemy również obliczyć ciśnienie osmotyczne $p_{c_m \cdot t}$ solanki w dowolnej temperaturze t według wzoru[1]:

$$p_{c_m \cdot t} = 8,21 \cdot 10^{-5} C_o (t + 273).$$

---

*) Liczba m-mg nieelektrolitów na 1 litr solanki wyraża się tu tylko przez kwas krzemowy $C_n = 0.13148.d = 0,17$. Nie uwzględniono tu oczywiście jeszcze rozpuszczonych gazów (N_2, O_2, CO_2).

[1]) *Kaminer.* Balneologie, medizinische Klimatologie u. Balneographie B. I. s. 153 (1916).

Dla naszej solanki ciśnienie to w 18^0 wynosi 157,5 atmosfer.

Zestawienie własności fizycznych i chemicznych ogólnych oznaczonych bezpośrednio i wyliczonych na podstawie przewodnictwa elektrycznego oraz wyników analizy ilościowej, unaocznia tabela IV.

TABELA IV

Własności fizyczne:	
Ciężar właściwy d_{15}	1,283945
Wskaźnik refrakcji $N_{17,5}$	1,3940
Przewodnictwo elektrol. właściwe λ_{25}	$1,576 \cdot 10^{-1}$
Stopień dysocjacji średni α	0,175
Obniżenie temperatury krzepnięcia Δt	$12,1^0$
Ciśnienie osmotyczne w atmosferach p_{18}	157,5
Własności ogólne chemiczne:	
Wykładnik stężenia jonów wodorowych P_H	6,42
Pozostałość sucha wysuszona w 180^0 w g/kg	371,4
Pozostałość siarczanowa[1] w g/kg	365,27

Wymieniona w tabeli IV wartość na suchą pozostałość odbiega znacznie od tejże wartości, obliczonej na podstawie analizy ilościowej. Według tabeli III wynosić ona winna 318,8 g/kg, bezpośrednio znaleziono zaś 371,4 g/kg. Różnica wynosi 16,5%. Błąd ten spowodowały bezwątpienia takie okoliczności, jak trudność odpędzenia wody krystalizacyjnej z siarczanów i chlorków sodu i magnezu, trudność ważenia pozostałości ze względu na jej silną hygroskopijność, co przy konieczności stosowania do oznaczenia małych ilości solanki (5—10 g) jeszcze bardziej ujemnie wpłynąć musiało na wynik, obliczony dla kg wody badanej.

Przedstawione w tabeli II wyniki analizy w postaci jonowej przeliczono na sole według zasad przyjętych w „Deutsches Bäderbuch"[2].

Wyniki tego przeliczenia unaocznia tabela V.

---

[1]). Pod nazwą tą rozumieć należy pozostałość, otrzymaną przez odparowanie wody z nadmiarem kw. siarkowego i łagodne wyprażenie. [2]). *J. König*, B. III, T. 3, s. 712.

TABELA V

Nazwa soli	*Wzór chemiczny*	*g/kg*
Jodek sodowy	NaJ	0,001117
Bromek sodowy	NaBr	0,096641
Chlorek amonowy	NH_4Cl	0,062569
„ litowy	LiCl	0,014314
„ potasowy	KCl	45,592
„ sodowy	NaCl	163,19
„ wapniowy	$CaCl_2$	0,036320
„ magnezowy	$MgCl_2$	14,7565
Siarczan magnezowy	$MgSO_4$	94,946
„ żelazawy	$FeSO_4$	0,107600
„ manganawy	$MnSO_4$	0,030270
Fosforan wapniowy	$CaHPO_4$	0,002731
„ glinowy	$Al_2(HPO_4)_3$	0,001345
Kwas m-krzemowy	H_2SiO_3	0,010263
		318,846

Pozatem ślady cezu ($Cs^{\cdot}$), węglanów i substancyj organicznych.

Przedstawiony w niniejszej tabeli układ soli, zawartych w solance morszyńskiej, nie posiada znaczenia bezwzględnego, przedstawia on jedynie obraz możliwie jak najbardziej zbliżony do rzeczywistego. Oprócz bowiem procesów dysocjacji poszczególnych soli na jony, odbywać się muszą również w roztworze, jaki przedstawia sobą solanka, procesy wymiany podwójnej pomiędzy poszczególnemi solami. Obie te kategorje procesów znajdują się oczywiście w określonym dla danej temperatury stanie równowagi. Różny więc będzie układ soli w rozmaitych temperaturach. Skoro np. weźmiemy pod uwagę roztwór, w którym znajduje się siarczan magnezowy i chlorek sodowy, a więc reakcję wymiany podwójnej:

$$NaCl + MgSO_4 = Na_2SO_4 + MgCl_2 \ldots\ldots (a)$$

to równowaga chemiczna tej reakcji będzie się przesuwać na korzyść $MgSO_4$ i NaCl przy podwyższaniu temperatury, w temp. zaś niższych na korzyść Na_2SO_4 i $MgCl_2$. Poniżej 0^0 równowaga układu takiego jest całkowicie przesunięta na prawo, wo-

bec czego, przy wystarczająco dużem stężeniu roztworu, krystalizować się zeń musi czysty siarczan sodowy, jako najtrudniej rozpuszczalny z pośród soli, wyszczególnionych w równaniu (a). Okoliczność ta w zestawieniu z wynikami obecnej analizy, przedstawionemi w postaci soli, wśród których siarczan sodowy nie jest wcale uwzględniony, bynajmniej więc nie stanowi sprzeczności. Układ soli, podany przez nas, odnosi się do temperatur wyższych (zbliżonych do temp. źródła), a więc warunków, przy których równowaga układu w równaniu (a) jest przesunięta zdecydowanie na korzyść $MgSO_4$ i NaCl.

Jak widać również z powyższego, technika otrzymywania soli gorzkiej musi być oparta na procesie wymiany podwójnej pomiędzy chlorkiem sodowym i siarczanem magnezowym, jako głównemi składnikami solanki. Od warunków wykonywania tego procesu zależy bowiem całkowicie jakość produktu krystalizowanego z solanki. Krystalizacja w temperaturach niskich, zgodnie z teorją, prowadzić musi do otrzymania produktu, składającego się głównie z siarczanu sodowego i niezawierającego wcale siarczanu magnezowego, którego obecność w soli jest bardzo pożądana. Okoliczności te muszą być uwzględnione tem więcej, że i skład solanki ulega z biegiem czasu zmianom.

W zakończeniu pozwolę sobie podziękować p. dyrektorowi dr. M. Dominikiewiczowi oraz p. adjunktowi St. Kosmalskiemu za cenne wskazówki, jakich mi łaskawie udzielali podczas pracy i przy sformułowaniu wyników analizy.

Dział Chemji
Państwowego Zakładu Higjeny

Zusammenfassung

STANISŁAW JURKOWSKI

Analyse des Bitterwassers aus der Bonifaziusquelle zu Morszyn

Das zur Prüfung gelangte Wasser stammt aus den höchstkonzentrierten Bittersalz-Solen des ganzen polnischen Gebiets. Bedeutende Mengen der Sole werden zu Morszyner Salz verarbeitet. Zur Durchführung der Prüfung

mussten besondere Methoden von etwas abweichendem Verlauf herangezogen werden, was auch eine sehr detaillierte Beschreibung des Arbeitsverlaufs zur Folge hatte. Tafel I in dem polnischen Text stellt die Resultate der bisherigen und der letzten Prüfung dieses Wassers, ausgedrückt in Jonengestalt. vor (die Mengen sind in g pro kg angegeben). Die allgemeinen physischen und chemischen Eigenschaften des Wassers sind auf Tafel IV angeführt. Tafel V gibt schliesslich die Zusammensetzung des Wassers, in der Salzform ausgedrückt, an.

Chemische Abteilung
des Staatlichen Hygiene-Instituts

STEFAN OTOLSKI

Otrzymywanie inozytu ze związków inozytofosforowych

Związki inozytofosforowe, zarówno z punktu widzenia teoretycznego, jak i praktycznego, należą do jednej z tych dziedzin chemji, w których ostatniemi czasy dokonał się u nas widoczny postęp. Kilku naszym chemikom powiodło się sprawę inozytofosforanów opanować na tyle, iż obecnie własne surowce możemy u siebie przerabiać na preparaty inozytofosforowe, zmniejszając ich import do nas. Z pełnem powodzeniem moglibyśmy nawet eksportować bądź sole inozytofosforowe, bądź ich przetwory w postaci specyfików farmaceutycznych.

Studjując rozwój literatury inozytofosforanów od pierwszych chwil jej powstania i pracując w tej dziedzinie praktycznie od lat wielu, zajmowałem się między innemi wyosabnianiem inozytu na większą skalę. Dla własnych prac doświadczalnych otrzymywałem kilkusetgramowe ilości inozytu. Część tego związku, otrzymanego w pracowni naszej, zużył też w r. 1933 do prac swoich w dziedzinie fizjologji doc. dr. Wierzuchowski. O inozycie otrzymywanym w sposób, który przytoczę niżej, miałem kilkakrotnie sposobność wspominać podczas dyskusyj, jakie miały miejsce w związku z odczytami z dziedziny inozytofosforanów. Ze względu na to, że dotychczasowe piśmiennictwo chemiczne

nie notuje dogodnego i szczegółowego przepisu otrzymywania inozytu, uważam za celowe podać sposób wyosabniania tego związku, wielokrotnie i z powodzeniem powtarzany w naszej pracowni.

Do otrzymania inozytu stosowano kwaśny inozytofosforan wapniowo-magnezowy rozpuszczalny w wodzie, t. zw. Phosphitum solubile. Otrzymywanie sprowadzało się do ogrzewania powyższego inozytofosforanu z wodą w autoklawie w 185—190°. Do tego celu służył autoklaw ze stali kwasoodpornej z mieszadłem mechanicznem, wytrzymujący ciśnienie 60 atm., dostarczony przez firmę Pflügbeil—Berlin. Zmydlanie przy ciągłem mieszaniu, pod ciśnieniem 12—15 atm. trwało około 5—6 godzin.

Dla przykładu podaję przebieg pracy przy jednej z szarż. Phosphit i ilości 1,4 kg wraz z 4 l wody destylowanej ogrzewano w autoklawie do 190° w ciągu 5 godzin. Uzyskany płyn wraz z osadem przelano do parownicy porcelanowej, rozcieńczono wodą od popłókiwania naczynia autoklawu, zagrzano do wrzenia i zadano zawiesiną 0,85 kg wapna w 5 l wody w celu zalkalizowania. Utworzony przytem obfity osad fosforanu wapniowego oddzielono na filtrze próżniowym i starannie wymyto pięciokrotnie wrzącą wodą destylowaną, biorąc jej za każdym razem po 2 l. Zebrane przesącze, w ilości około 13 l, odparowano w parownicy porcelanowej do objętości 1 l, ogrzewając na palniku gazowym, i po ostudzeniu zadano 7 l alkoholu 85%-owego. Utworzony przytem mazisty osad oddzielono od płynu przez dekantację, dodano 0,5 l wody destylowanej i kilkanaście gramów węgla odbarwiającego, zagotowano, a otrzymany gorący płyn przesączono i przesącz po ostudzeniu zadano 1 l alkoholu 96%-ego. Strącony przytem osad zebrano na sączku próżniowym, wymyto alkoholem i wysuszono w 110—120°. Otrzymano przytem 320 g inozytu surowego, znacznie zanieczyszczonego solami mineralnemi. W celu ich usunięcia inozyt surowy wymyto mieszaniną, składającą się z 50 ccm alkoholu 96%-ego i 200 ccm wody dest. Po ponownem wysuszeniu osadu w 110—120°, uzyskano 215 g inozytu, zawierającego domieszkę 5% substancji mineralnej. Produkt ten rozpuszczono w mieszaninie, składającej się z 1 części alkoholu 96%-ego i 2 części wody dest. i poddano krystalizacji. Po wysuszeniu w 120° kryształów oddzielonych, otrzymano 160 g

inozytu chemicznie czystego, t. j. nie zawierającego śladów substancji mineralnej. Ilość ta odpowiada 11,5% wydajności w stosunku do użytego kwaśnego inozytofosforanu wapniowo-magnezowego. Teoretycznie z bezwodnej soli dwuwapniowo-jednomagnezowej kwasu inozytosześciofosforowego otrzymać się winno bezwodnego inozytu 23,7%, czyli z 1,4 kg Phosphitu — 331,8 g inozytu.

Metoda powyższa daje możność łatwego i stosunkowo taniego otrzymywania w większych ilościach inozytu chemicznie czystego. Nie jest to jednak metoda ilościowa, którą możnaby zastosować do ilościowego oznaczania inozytu.

Skądinąd wielokrotnie miałem dowody znacznych strat inozytu przy każdej operacji jego oczyszczania, z czego wynika pewny wniosek, iż w substancji, podlegającej badaniu, musi się znajdować inozytu więcej, niż go się uzyskuje w postaci wyosobnionej. Zrozumiałą rzeczą jest, że dla ilościowego oznaczenia inozytu w inozytofosforanach, nie można się opierać na wadze wyosobnionego inozytu w postaci niezupełnie czystej, co względnie łatwo daje się osiągać.

Nie można też oznaczyć na tej drodze natury związku inozytofosforowego ani bezpośrednio ani zapomocą przemiany na sześciooctan. Cel powyższy osiągnąć można jedynie przez poznanie stosunku fosforu do węgla, czyli zapomocą oznaczenia fosforu i analizy elementarnej czystej substancji inozytofosforowej. Do tego też sposobu badania wielokrotnie w pracach swych się uciekałem.

Notatkę o sposobie otrzymywania inozytu czystego zakończę uwagą, iż z inozytofosforanów otrzymywać można inozyt zanieczyszczony lub chemicznie czysty, nie można jednak na podstawie metodyki dobywania tego związku opierać sposobu jego oznaczania ilościowego ani też nic twierdzić o naturze związku, z jakim się ma do czynienia, wzgl. o tem, pod jaką postacią inozyt występuje w pierwotnej substancji inozytofosforowej.

Laborat. chem. syntet.
f. Ludwik Spiess i Syn
Warszawa

Zusammenfassung

STEFAN OTOLSKI

Zur Darstellung des Inosits aus Inositphosphorverbindungen

Auf Grund seiner praktischen Erfahrungen teilt der Verf. ein Verfahren zum angegebenen Zwecke mit. Das dem Phytin entsprechende Präparat Phosphit (1,4 kg) wird im Autoklav mit Wasser (4 l) bis 190° während 5 St. erwärmt. Die Mischung wird bei Siedehitze mit einer Aufschwämmung von 0,85 kg Kalk in 5 l Wasser versetzt, von dem gebildeten phosphorsaurem Calcium abfiltriert und mit siedendem Wasser (je 2 l) gewaschen, das Filtrat (ca 13 l) auf der Porzellanschale bis auf 1 l abgedampft und mit 7 l 85%-igem Alkohol versetzt. Der gefällte schmierige Niederschlag wird von der Lösung abdekantiert, mit 0,5 l Wasser verdünnt, mit wenig Entfärbungskohle gekocht, die Lösung heiss filtriert und das Filtrat wieder mit 1 l starkem Alkohol gefällt. Durch Filtration erhielt man 320 g des bei 110—120° getrockneten, stark mit Mineralsalzen verunreinigten Roh-Inosits, welches durch Auswaschen mit einer Mischung von 50 ccm Alkohol und 200 ccm Wasser ca 215 g des Produktes mit 5% Mineralsalzen (bei 120° getrocknet) giebt. Durch Kristallisieren aus einer Alkohol-Wassermischung (1 + 2) lässt sich das Produkt endgültig reinigen und man erhält schliesslich 160 g des reinen, bei 120° getrockneten Inosits.

Aus den technischen Darstellungsmethoden des Inosits lässt sich keinesfalls eine quantitative Methode zur Bestimmung dieses Körpers in Inositphosphorverbindungen gründen. Destoweniger besteht eine Möglichkeit, irgendwelche Schlüsse über das Wesen jener Verbindungen, in welchen das Inosit in der Ursubstanz kommt, zu ziehen.

Chem. Synthet. Laboratorium
der Firma L. Spiess u. Sohn
Warschau

M. DOMINIKIEWICZ

Oznaczanie glinu w roztworach octanu glinowego

Przyczynek do ustalenia metodyki badania farmakopealnego Liquor aluminii acetici

W każdej z farmakopej, które wśród leków obowiązujących umieściły roztwór octanu glinowego, oznaczanie zawartości składnika podstawowego, t. j. glinu, nie jest podane w sposób wolny od zarzutu z punktu widzenia praktycznego. Weźmy jako przykład sposób oznaczania glinki, podany w farmakopei niemieckiej VI: do 5 g roztworu octanu glinowego dodaje się 1 g chlorku

amonowego, a po jego rozpuszczeniu 2,5 ccm amonjaku. Po dodaniu 250 g gorącej wody mieszaninę ogrzewa się do wrzenia w ciągu jednej minuty. Skoro osad opadnie, ciecz przejrzystą zlewa się na sączek, osad pięciokrotnie dekantuje wodą gorącą i zbiera na sączku.

Sposób przytoczony w projekcie do Farmakopei Polskiej prawie nie różni się od poprzedniego. W istocie bowiem zdawałoby się, iż jakaś inowacja oryginalna w metodzie strącania glinki w postaci wodorotlenku glinowego, odsączaniu, wymywaniu, suszeniu i prażeniu osadu wydaje cię niemożliwą. W przepisie niemieckim jest mowa o pięciokrotnem wymywaniu osadu, projekt zaś polski wspomina o wymywaniu kilkakrotnem, nie podając liczby potrzebnych dekantacyj.

Najważniejszym zarzutem, jaki postawić można wszystkim tego rodzaju lakonicznym przepisom oznaczania glinki jest ten, że zalecają one filtrację wodorotlenku glinowego bez żadnych komentarzy, zapominając o tem, jak beznadziejnie trudną i długotrwałą jest filtracja i wymywanie osadu o cechach tak wybitnie koloidalnych, jak u wodorotlenku glinowego. Wprawdzie w celu ułatwienia filtracji zalecono dodatek chlorku amonowego, niezbędny jeszcze i ze względu na zmniejszenie rozpuszczalności osadu w wodzie, atoli praktyka stwierdza, iż wielkiej ulgi to nie przynosi.

Jeżeli jeszcze można sobie wyobrazić, iż w jakiejś aptece da się w ten sposób od czasu do czasu zanalizować pojedyńczą próbkę preparatu, to przy badaniach na większą skale, np. podczas analizy większej liczby prób, pochodzących z kontroli aptek, posługiwanie się metodą farmakopealną byłoby wręcz nie do pomyślenia.

Liquor aluminii acetici należy do preparatów kontrolowanych stale, i trzeba dodać, nader często pod względem wymagań pozostawiających wiele do życzenia. Okoliczność ta skłoniła do obrania dogodniejszej i szybszej metody badania. Właściwie pozostaliśmy przy tej samej metodzie, faktycznie najdokładniejszej, zmieniając jedynie stronę techniczną jej wykonania, która nie stanowi nowości, lecz której znajomość nie jest dość popularną wśród chemików i farmaceutów. Wobec bezspornie wielkiego ułatwienia i przyspieszenia całego oznaczenia glinki w po-

równaniu z techniką, zalecaną przez farmakopeje, pozwalamy sobie podać ten sposób postępowania do wiadomości ogólnej, wyrażając życzenie, aby nań zwróciła uwagę Komisja opracowywanej jeszcze nadal Farmakopei Polskiej.

W zlewce typu wysokiego na 200 ccm ważymy 5 g roztworu octanu glinowego ze ścisłością do 0,01 g, dodajemy 4 ccm kwasu solnego stężonego i umieszczamy na wrzącej łaźni wodnej. Pół sączka ilościowego z bibuły szybko sączącej o średnicy 7 cm, odpowiadającego Nr 589 (wstążka czarna) Schleichera i Schülla lub Nr 41 Whatmana, szarpiemy na drobne kawałki i w dużej próbówce rozbijamy na miazgę z 20 ccm wody. Miazgę tę wylewamy do zlewki z roztworem octanu glinowego, dodajemy 5—6 kropel wody utlenionej 30%-wej i po ogrzaniu cieczy strącamy glinkę, wkraplając zwolna amonjaku do wyraźnego zapachu. Mieszaninę ogrzewamy na łaźni dalej tak długo, aż ujdzie z niej wszystek tlen, pochodzący z rozkładu wody utlenionej. Wtedy bowiem dopiero strącony osad wodorotlenku glinowego będzie mógł spokojnie opaść na dno zlewki, gdyż przestanie być unoszony wraz z miazgą bibuły do góry przez uchodzący tlen. Z chwilą ukończenia rozkładu wody utlenionej mieszaninę rozcieńczamy wodą mniej—więcej do objętości 150 ccm, spłukując osad przylegający do ścian zlewki, i pozostawiamy do ustania się. Osad, składający się z mieszaniny wodorotlenku glinowego i włókienek bibuły, szybko opada na dno i ciecz może być sączona już po upływie godziny. Stosuje się sączek łatwo sączący, przez który cedzi się najpierw ciecz przejrzystą. Osad pozostały w zlewce oblewa się 50 ccm wody, osadza ponownie, ciecz zlewa na sączek, przenosząc nań wkońcu ilościowo cały osad, który kilkakrotnie wymywa się wodą z dodatkiem paru kropel H_2O_2. Cały proces filtracji i wymywania trwa kilkanaście minut, poczem lejek wraz z sączkiem suszy się w suszarce i wreszcie osad spopiela i praży.

Spopielanie sączka jest bardzo łatwe, ponieważ pulchna i porowata masa bibuły spulchnia cały osad, umożliwiając łatwe jego spalanie i wyprażenie glinki. Stosując do prażenia płomień dmuchawki, wystarcza prażyć tygiel w ciągu 10 minut do ustalenia się jego wagi. Korzystając z płomienia benzenowskiego,

trzeba prażyć dłużej, aż do ustalenia się wagi tygla. W ten sposób uzyskuje się glinkę w postaci śnieżnobiałej, pulchnej i porowatej masy, która zapewnia łatwą i całkowitą przemianę wodorotlenku glinowego na jego tlenek.

Znajomość tego prostego, a jednak stanowiącego prawdziwe dobrodziejstwo przy oznaczaniu glinki sposobu, zawdzięczam wskazówkom p. prof. dra St. J. Thugutta. Metoda pochodzi niewątpliwie z okresu wcześniejszego, niż publîkacja M. Dittricha[1], zalecająca jej użyteczność. Firma Schleicher i Schüll wypuściła nawet do sprzedaży tabletki z masy papierowej do sporządzania papki. Należy jednak podkreślić, iż według doświadczeń O. Hackla[2], a zwłaszcza Wilke-Dörfurta i Lochera[3] masa papierowa w pewnych warunkach tworzyć może z solami żelaza i glinu rozpuszczalne związki zespolone z celulozą, które od amonjaku rozkładają się niezupełnie, skutkiem czego wodorotlenek glinowy nie strąca się ilościowo. Dzieje się to wówczas, gdy w roztworze był obecny w większej ilości kwas azotowy i siarkowy i gdy te przez czas dłuższy działały na masę papierową. W przypadku oznaczania glinu w roztworach octanu glinowego, przy zastosowaniu wyłącznie kwasu solnego, niema żadnych obaw o popełnienie tego błędu. Mogę o tem twerdzić na podstawie wielkiej liczby bardzo precyzyjnych oznaczeń glinu w glinokrzemianach i ultramarynach.

Częstokroć zdarza się w roztworze octanu glinowego zanieczyszczenie ołowiem. W przypadku takim należy najpierw strącić ołów siarkowodorem, odsączyć siarczek i osad wymyć. W przesączu strąca się glinkę w sposób podany.

Dział Chemji
Państwowego Zakładu Higjeny

Zusammenfassung

M. DOMINIKIEWICZ

Zur Bestimmung des Aluminiums in Al-Acetatlösungen

Der Verf. empfiehlt für die pharmaz. Praxis ein zwar nicht neues[4] jedoch wenig bekanntes Verfahren, welches eine sehr schnelle Filtration und ein rasches Auswaschen des $Al(OH)_3$ - Niederschlages ermöglicht. Man

[1]). B. **37**, 1840 (1904). [2]). Chem.-Ztg. **43**, 70 (1919). [3]). Z. f. anal. Chem. **64**, 436 (1624). [4]). Vergl. Cit. des poln. Textes.

sügt der Lösung vor dem NH_3 - Zusatz einen Filtrierpapierbrei bei, hergeftellt aus einer Hölfte des weichen Filtres von 7 ccm Durchmesser, setzt 6—8 Tropfen H_2O_2 30%-ig hinzu, erwärmt und fällt $Al(OH)_3$ in bekannter Weise mit NH_3. Die Lösung wird weiter erwärmt zwecks Zersetzung des H_2O_2, mit Wasser verdünnt und bei Zimmertemperatur zum Absetzen gestellt. Die klare Lösung wird durch Filter abgegossen, der Niederschlag auf dem Filter gesammelt und gewaschen. Die Filtration verläuft mit einer Schnelligkeit, die sich mit dem gewöhnlichen, in den meisten Pharmakopoen angegebenen Verfahren, absolut nicht vergleichen lässt. Auch das Glühen des Niederschlages wird durch seine Porosität unvergleichbar erleichtert.

Chemische Abteilung des Staatlichen
Hygiene-Instituts

SCOTT &
BOWNE S.A.
poreca
oprócz poprzednio produkowanych:
BISMUTHUM SUBNITRICUM
BISMUTHUM SUBCARBONICUM
BISMUTHUM SUBGALLICUM
BISMUTHUM SUBSALICYLICUM 64%
nowowytwarzany
Bismuthum oxyjodgallicum
WARSZAWA OKOPOWA 21/23

Przemysłowo-Handlowe Zakłady Chemiczne

Ludwik Spiess i Syn, Sp. Akc.—Warszawa

polecają własnego wyrobu:

Aethylium salicylicum (M e s o t o l)
Argentum nitricum crystal. et fusum
Benzaldehydcyanhydrin
Coffeinum citricum
Coffeinum natrium-benzoicum
Coffeinum natrium-salicylicum
Dimethylaminophenyl-dimethyl-pyrazolon-croton-chlorhydrat (B u t i n a l)
Diethylium phtalicum (Ester dwuetylo-ftalowy)
Ferrum oxydatum saccharat. solub. 10% i 3%
Hydrastininum hydrochloric. puriss. cryst.
Kalium ortho-oxychinolinsulfonic. Ph. Ross. 5
Magnesium peroxydatum 15%
Natrium benzoicum
Natrium thymico-salicylico-benzoicum (B e n z o t h y m)
Para-aminobenzoyl-diaethylamino-aethanol hydrochlor) Ph. Germ. 6 (P o l o c a i n)
Theobrominum natrium-salicylicum
Trichlorbutanoł (A n a e s t o s a l)

LABORATORJUM CHEMICZNE

Dr. Farm. K. WENDA, Sp. z ogr. odp.

Warszawa, Wronia 80 — Krak. Przedm. 55

P o l e c a:

Chemikalja do analiz i badań naukowych chemicznie czyste i techniczne

Barwniki i odczynniki do analiz lekarskich

Roztwory mianowane

Wysyłka pocztą i koleją

CHEMICZNO-FARMACEUTYCZNE
ZAKŁADY PRZEMYSŁOWE

„FR. KARPIŃSKI SP. AKC."

W WARSZAWIE, UL. WOLNOŚĆ 7/9

POLECAJĄ PREPARATY FARMACEUTYCZNE WYTWARZANE CAŁKOWICIE W SWYCH ZAKŁADACH

BROMISOL
CZYSTY WYSOKIEJ WARTOŚCI TERAPFUTYCZNEJ BROMO-IZOWALERIANYLO-MOCZNIK

CHINOPHAN
KWAS α-FENYLO-CHINOLINO-KARBONOWY 100%WY ORAZ JEGO POCHODNE

CORPYRIN

ROZTWÓR 2ɔ-%OWY KWASU DWUETYLAMINO-PIRYDYNO-KARBONOWEGO

FYTONAL i jego pochodne

ROZPUSZCZALNA SÓL KWAŚNA KWASU INOZYTO-SZEŚCIO-FOSFOROWEGO, ZAWIERAJĄCA OKOŁO 22% FOSFORU ORGANICZNIE ZWIĄZANEGO

GLUCALCIN
ZWIĄZEK ORGANICZNY WAPNIA Z KWASEM GLUKONOWYM

PANLAUDON
ALCALOIDA OPIL OMNIA (O ZAWARTOŚCI 50% MORFINY)

PHOSPHO-GLUCALGIN

POŁĄCZENIE ESTRU DWUFOSFOROWEGO HEKSOZY Z WAPNIEM. ANALOG ZWIĄZKU FOSFOROWEGO WYSTĘPUJĄCEGO W TKANCE MIĘŚNIOWEJ CZŁOWIEKA

SOMNALIN
NAJCZYSTSZY BROMO-DWU-ETYLO-ACETYLO-MOCZNIK

UROSEPTIN
GRUBO-KRYSTALICZNĄ, NAJCZYSTSZA POSTAĆ HEKSAMETYLENTETRAMINY

Wszystkie te preparaty syntetyczne są całkowicie wytwarzane w naszych zakładach.

POLSKIE PREPARATY BENZOESOWE

NATRIUM BENZOICUM PULV. ET GRAN. — GĄSECKI

COFFEINUM NATR. BENZOICUM — GĄSECKI

COFFEINUM NATR. SALICYLIC. — GĄSECKI

NATR. BENZOYLTHYMOLOXYBENZOIC. — GĄSECKI

AGEPURIN (THEOBROMIN. NATR. SALICYLIC.)—GĄSECKI

PIPERAZINUM CHINICUM — GĄSECKI

CALCIUM PHENYLCINCHONINICUM — GĄSECKI

ZALECANY ZAMIAST CZYSTEGO KWASU FENYLOCYNCHONINOWEGO
JAKO PREPARAT NIE DRAŻNIĄCY ŻOŁĄDKA

LUMBAGOL — AGE

zyskujący coraz większe uznanie preparat przeciwreumatyczny
Nr. rejestru 1655

MIGRENO-NERVOSIN proszki (z kogutkiem)
MIGRENO-NERVOSIN tabletki (z kogutkiem)

poleca uwadze pp. Aptekarzy i Lekarzy

MOKOTOWSKA FABRYKA CHEMICZNO-FARMACEUTYCZNA

A. Gąsecki i Synowie w Warszawie

ul. Belgijska 7

PANU PREZYDENTOWI

R Z E C Z Y P O S P O L I T E J

Profesorowi Doktorowi H. C.

IGNACEMU MOŚCICKIEMU

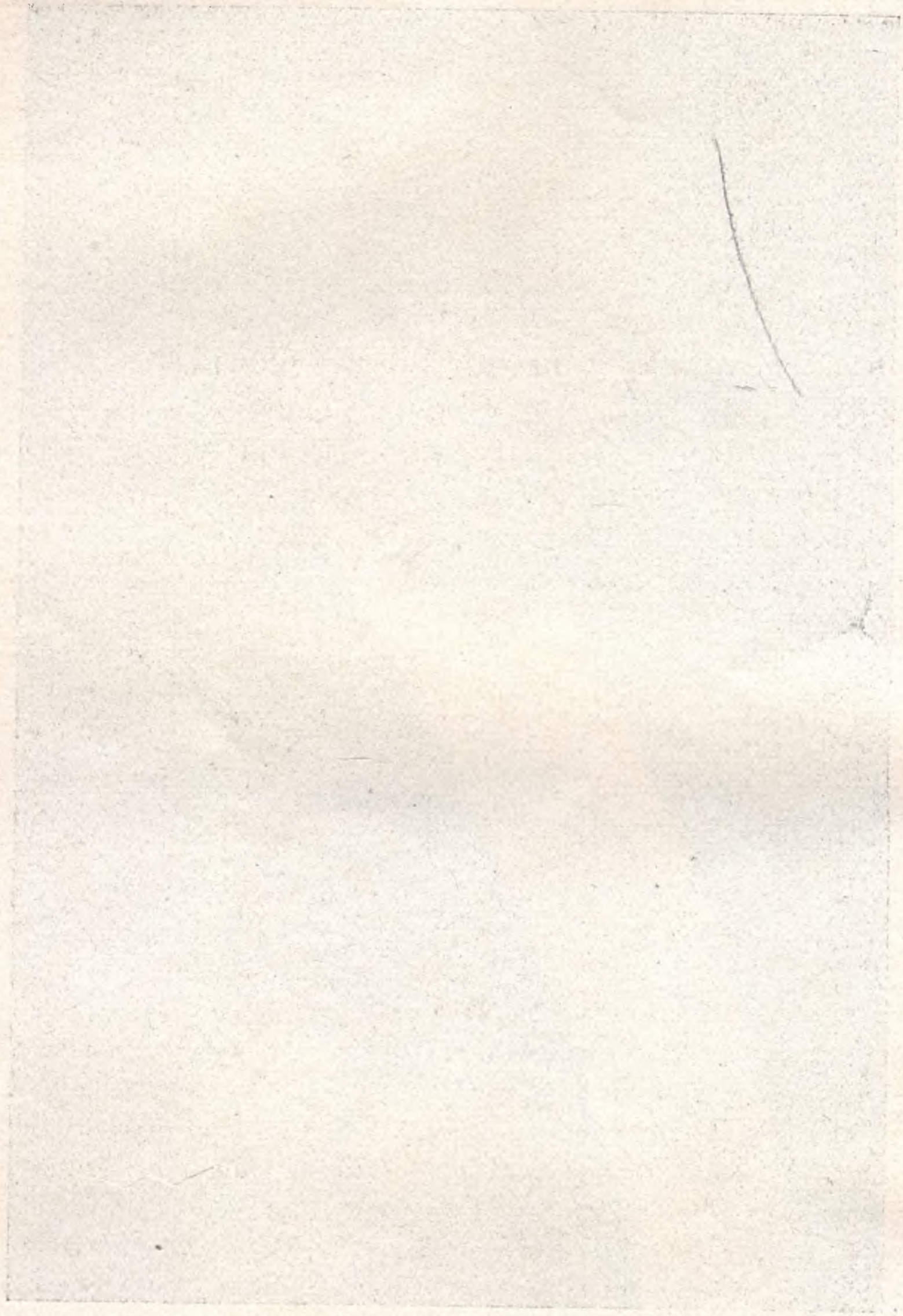
w Trzydziestolecie Jego Pracy Naukowej

zeszyt niniejszy

SKŁADA W HOŁDZIE

REDAKCJA

Mościcki



Działalność naukowa i techniczna Pana Prezydenta Rzeczypospolitej PROF. D-RA Hon. C. IGNACEGO MOŚCICKIEGO

Ignacy Mościcki urodził się 1 grudnia 1867 roku w Mierzanowie, pow. Ciechanowskiego, ziemi Płockiej. Po ukończeniu szkół w Warszawie i Zamościu, zapisuje się w 1887 roku na wydział chemji technicznej Politechniki Ryskiej, aby poświęcić się studjom chemicznym, dla których okazywał wielkie zainteresowanie od wczesnej młodości. Po czterech latach otrzymuje dyplom inżyniera i wraca do Warszawy, gdzie bieże żywy udział w pracy niepodległościowej. By uchronić się przed zesłaniem, wyjeżdża wraz z małżonką do Londynu. Pracując w fabryce na utrzymanie, nadal interesuje się życiem zorganizowanej emigracji polskiej. Zajęcia te nie pozwalały na stałe i należyte oddanie się pracom naukowym. Szczupłe urządzenie pracowni nie stwarzało też korzystnych warunków na prowadzenie badań nad śmiałemi i praktycznemi pomysłami. Urzeczywistnia je dopiero od chwili powołania Go na asystenturę do ś. p. Wierusza-Kowalskiego, profesora fizyki na Uniwersytecie we Fryburgu Szwajcarskim. W badaniach swych interesuje się głównie zagadnieniami elektrotechnicznemi i elektrochemicznemi.

W 1900 roku oddaje się pracom, pozwalającym na zastosowanie w przemyśle nowego sposobu otrzymywania kwasu azotowego. Sposób fabrykacji polegać miał na wytworzeniu w łuku elektrycznym tlenku azotu z powietrza, który po utlenieniu nadmiarem powietrza na dwutlenek, dawałby z wodą kwas azotowy. Pierwsze próby przyniosły wyniki zadowalające. To też

zawiązuje się Towarzystwo „Société de l'Acide Nitrique à Fribourg" z kapitałem przeważnie polskim, które finansuje dalsze badania i przystępuje do budowania fabryki kwasu azotowego metodą Mościckiego. W dalszych badaniach chodziło o wytworzenie warunków wydajniejszego utleniania azotu. Otrzymywany tlenek azotu nie dawał połączenia trwałego, w szerokim łuku elektrycznym rozpadał się na składniki. Należało zatem wytworzyć odpowiednio wysoką temperaturę łuku, ze względu na szybkość i wydajność procesu, a następnie otrzymane produkty szybko ostudzić do temperatury około 1000° C, aby zapobiec rozkładaniu się tlenku azotu [1]). W związku z tem pojawiają się nowe trudności natury technicznej. Podnoszenie napięcia prądu elektrycznego w aparaturze do 50000 wolt powodowało przebijanie stosowanych kondensatorów. Ówczesny stan wiedzy elektrotechnicznej nie pozwalał na zbudowanie potrzebnych do tego celu kondensatorów. To też sam Mościcki oddaje się badaniom elektrotechnicznym i szuka sposobu rozwikłania trudności. Prace prowadzi w trzech kierunkach. Są to badania nad wytrzymałością dielektryków i stratach w nich, nad kondensatorami i ochronnikami oraz przepięciami. W 1903 roku prowadzi ostateczne próby nad kondensatorami swego pomysłu i wyniki ogłasza w roku 1904 w Sprawozdaniach Krakowskiej Akademji Umiejętności. Była to pierwsza publikacja naukowa Inż. Mościckiego. Trzydziestolecie jej wydania świat naukowy polski obchodził bardzo uroczyście w grudniu 1934 r.

Kondensator zbudowany jest ze szkła i posiada kształt wydłużonej butelki [2]) o zaokrąglonem dnie. Powierzchnię wewnętrzną i zewnętrzną pokryto cienką warstwą srebra, stanowiącego okładki kondensatora. Zewnętrzną warstwę srebra pokrywano jeszcze warstewką miedzi celem uchronienia jej od zadrapań i rys, które bardzo sprzyjają przebijaniu. Następnie kondensator ten wkładano do rury z cienkiej blachy, od zewnątrz poczernionej, o jednem dnie, wypełnionej wodą z gliceryną [3]).

---

[1]). W temp. 3000°C proces rozpadu trwa 1/340000 sek. Zaś w 1000C° potrzeba czasu około 81 lat. [2]). Długość czynna 400, 800 lub 1200 mm. Średnica 40—60 mm. [3]). Blachę czerniono w celu szybkiego odpływu wytwarzającego się ciepła. Woda z gliceryną zapobiegała zamarzaniu.

Okładkę zewnętrzną łączono z rurą wewnętrzną z izolowanem odprowadzeniem. Patent na kondensatory te wykupiła fabryka „Societé Général des condensateurs electriques Fribourg", produkująca słynne na cały świat kondensatory o wielorakiem zastosowaniu.

Po tak gruntownem opanowaniu wiedzy elektrotechnicznej, przystępuje inż. Mościcki do budowy pieca elektrycznego dla utleniania azotu powietrza. Jedną elektrodę stanowił pierścień miedziany, w którego środku umieszczono drugą elektrodę, posiadającą kształt stożka ściętego. Odległość między elektrodami wynosiła 1—2 mm. Pod elektrodami znajdowała się chłodzona wodą komora. Płomień łuku rozciągano w dużą tarczę przez stosowanie silnego pola magnetycznego o linjach prostopadłych do kierunku wyładowań elektr. oraz przez porywanie szybkim strumieniem powietrza, przetłaczanem w wielkich ilościach przez łuk. Wychodzące z łuku gazy chłodziły się natychmiast o specjalny grzybek z przepływającą wewnątrz wodą. Zapobiegało to rozkadaniu się tlenku azotu.

Pozytywne rozwiązanie otrzymania tlenku azotu nie rozwiązywało jeszcze zagadnienia produkcji kwasu azotowego. Należało bowiem wynaleźć sposób na szybkie absorbowanie dwutlenku azotu przez wodę, oraz przemianę otrzymywanego przy tej fabrykacji kwasu azotawego na kwas azotowy. Problem ten rozwiązuje inż. Mościcki w sposób prosty i niezwykły. Zgłasza patenty na typy wież absorbcyjnych, w których wytwarza jak największą powierzchnię zetknięcia się pochłaniającej cieczy i absorbowanego gazu. Do tego celu okazały się najwygodniejsze warstwy perełek kwarcytu o 0,7 ccm^3 objętości. Jeden m^3 tego materjału dawał powierzchnię czynną, wynoszącą przeszło 600 m^2. Gaz, pracując we współprądzie z przeciekającą poprzez perełki wodą, został pochłaniany, dając kwas azotowy. Zaś kwas azotawy rozpadał się na tlenki azotu, które z wodą dawały również kwas azotowy. Stężenie otrzymywanego kwasu dochodziło do 60%. Wobec tak doskonałych wyników przystąpiła firma „Aluminium Industrie Akt. Gesellschaft Neuhausen" do budowy w Chippis dużej, na 2000 KW fabryki kwasu azotowego metodą ulepszoną. Zastosowano w niej nowe typy wież

absorbcyjnych, w których kierunki przepływu wody i gazu krzyżowały się. Dalsze badania pozwoliły na wynalezienie sposobu zwiększenia koncentracji otrzymywanego kwasu azotowego. Przeprowadzono to w specjalnych kolumnach stężających, odbierając wodę z par kwasu azotowego przepływającym w przeciwprądzie, stężonym kwasem siarkowym. Dzięki temu otrzymywano kwas azotowy o stężeniu bliskiem 98%.

W tym czasie przystępuje inż. Mościcki do wiązania w piecu elektrycznym węglowodorów z azotem celem otrzymywania cyjanowodoru. Łączenie to nie sprawiało wiele trudności. Należało tylko dobrać mieszaninę gazów w takim składzie, aby wiązanie było najwydatniejsze. Odpowiadał temu skład mieszaniny o 8% acetylenu, 20% wodoru i 72% azotu. Powstaje znów w Neuhausen fabryka cyjanowodoru. Podczas tej owocnej pracy wynalazczej i naukowej inż. Mościckiego duszę Jego targa tęsknota za krajem. Polskość swą manifestuje bardzo wymownie, wyłączając z licencyj zainteresowanych konsorcjów wyraźnie tereny Rzeczypospolitej Polskiej. Pragnie swą pracę i zdolności złożyć w ofierze Krajowi i Przemysłowi Polskiemu. Pragnienie to spełnia się. W sierpniu 1912 r powołany zostaje na stanowisko profesora chemji i elektrochemji na Politechnice Lwowskiej. Przenosi do Polski zakupione urządzenia pracowni w Szwajcarji i oddaje bezpłatnie Politechnice. Organizuje Instytut Elektrochemiczny i opracowuje plany 2 fabryk: kwasu azotowego w Miluzie i żelazocyjanku w Jaworznie [1]). Interesuje się zagadnieniami, dotyczącemi przemysłu naftowego. Ubocznie wynajduje sposób wykorzystania palenisk pyłowych kotłów, jako źródła jednoczesnego otrzymywania kwasu siarkowego i azotowego oraz sposób przerabiania glinek krajowych na tlenek glinowy.

Przedmuchując podgrzane powietrze przez palenisko, podnosimy temperaturę spalania do 2000° C. Są to już dogodne warunki utleniania azotu powietrza w ilościach przydatnych do fabrykacji kwasu azotowego. Pył węglowy, zawierający siarkę, spala się z wydzieleniem dwutlenku siarki, który w obecności tlenków azotu staje się bezwodnikiem kwasu siarkowego. Prze-

[1]). Budowie tej fabryki przeszkodził wybuch wojny.

tłaczając zatem gazy spalania przez wodę, otrzymujemy jednocześnie wyżej wspomniane kwasy.

Odczuwając brak placówki naukowo-badawczej, Prof. Mościcki organizuje spółkę akcyjną „Metan", która z czasem przekształca się na Chemiczny Instytut Badawczy, zaś czasopismo naukowe „Metan" przeradza się w „Przemysł Chemiczny".

W rozwiązaniu problemów naftowych najpilniejszą i najważniejszą potrzebą było wynalezienie sposobu wydzielania z emulsyj ropnowodnych największej ilości ropy naftowej. Przez to ratowanoby olbrzymie ilości ropy naftowej, wylewanej z wodą do rzek. Zagadnienie to rozwiązuje prof. Mościcki przez zmniejszenie lepkości cieczy drogą podgrzewania i zwiększania ciśnienia. Po dalszych ulepszeniach podaje sposób ciągłego i ekonomicznego rozdzielania cieczy. Patentuje również urządzenia do rozdzielania ropy naftowej na składniki, stosując niską temperaturę i zwiększając powierzchnię parowania. W związku z tem obmyśla sposoby suchej destylacji węgla kamiennego celem otrzymywania półkoksu, smoły i gazu o wysokiej wartości opałowej. Jako doradca techniczny firm „Gazolina" i „Gaz ziemny", interesuje się sposobem frakcjonowania gazoliny, celem oddzielenia z niej rozpuszczonych węglowodorów gazowych: propanu i butanów. I w tej dziedzinie znajduje sposób oczyszczania gazoliny, przepuszczając ją w zwiększonem ciśnieniu, przez kolumny z materjałem ziarnistym i przeciekającym wewnątrz olejem, chłonącym węglowodory cięższe. Zgłasza patenty na sposób bezwybuchowego chlorowania gazów ziemnych, otrzymywania kwasu siarkowego z kwaśnego siarczanu sodowego, siarki z gipsu. Podaje rtęciową metodę elektrolizy soli kuchennej. Prowadzi badania nad zwiększeniem chłonności węgla, wynalezieniem sposobu brykietowania miału węglowego bez użycia lepiszcza, a także patentuje metodę wydzielania ciał stałych z cieczy źle przewodzących lub nieprzewodzących prądu elektrycznego. W 1920 roku kończy budowę fabryki „Azot" w Jaworznie, wytwarzającej kwas azotowy, amonjak i cyjanki. W urządzeniach fabrycznych stosowane są aparatury-wynalazki, służące do odciągania z półpłynnych mas składników parowych

oraz urządzenia do wykraplania amonjaku z par, zawierających parę wodną.

Najpiękniejszą jednak kartą w działalności na polu naukowem i państwowem Dostojnego Jubilata pozostanie praca w Fabryce Związków Azotowych w Chorzowie na Śląsku. Wiemy dobrze z jakiemi trudnościami i przeszkodami walczył On przy uruchomieniu i prowadzeniu fabryki, niemal zdemolowanej i opuszczonej przez fachowców. Szczęśliwie je pokonywa, przystępując nawet do ulepszenia urządzeń fabrycznych, pozostawionych przez Niemców. Przedewszystkiem zmienia piec elektryczny do otrzymywania karbidu. Dawne pracować mogły zaledwie 7 — 14 miesięcy. Prócz tego płaskie dna pieców, stanowiące elektrodę, rozpraszały działanie łuku elektrycznego, powodując nierównomierne tworzenie się karbidu. Przytem, wydzielający się przy fabrykacji żelazokrzem, zanieczyszczał piec oraz karbid. Piece pomysłu prof. Mościckiego pracować mogły 45 miesięcy i posiadały dno, tworzące elektrodę o trzech występach, skierowanych ku elektrodom górnym. Otwory wyciekowe dla karbidu znajdowały się na wysokości końców elektrod dolnych, w dno zaś wprawiono spusty dla żelazokrzemu.

Patentuje również nowy sposób otrzymywania siarczanu amonowego, wpuszczając do zawiesiny gipsowej w roztworze amonjaku parę wodną i dwutlenek węgla. Wydajność procesu dochodzi do 100%. Widząc dalej, jakie trudności nasuwa całkowite oddzielenie wody z roztworów, obmyśla sposób całkowitego odciągania rozpuszczalnika. Składa się on z dwóch etapów. W pierwszym zagęszcza się roztwór do takich granic, aby nie powodować rozkładu ciała rozpuszczonego. Następnie roztwór ten rozpyla się w strumieniu jakiegoś ogrzanego gazu obojętnego, zawierającego rozdrobnioną substancję stałą.

Wśród tak wielu wynalazków znajdujemy jeszcze sposób na otrzymywanie w wysokich temperaturach (ze względu na dużą wydajność) chloru z chlorowodoru i powietrza. W tym celu do kolumny, wypełnionej masą ogniotrwałą, wprowadza się podgrzane węglowodory gazowe i mieszaninę chlorowodoru z powietrzem. Wysoką temperaturę dają, spalające się bez wybuchu, wprowadzane węglowodory. Po reakcji otrzymujemy parę wo-

dną, chlor, azot, tlen, dwutlenek węgla i niewiele nierozłożonego chlorowodoru.

W sierpniu 1925 roku Dostojny Jubilat zostaje mianowany profesorem na Politechnice Warszawskiej. W tym samym miesiącu przystępuje do budowy gmachu dla Chemicznego Instytutu Badawczego, którego otwarcie nastąpiło w roku 1928 w Jego obecności, już jako Prezydenta Rzeczypospolitej.

Naród bowiem 1 czerwca 1926 r powołał Go na to zaszczytne stanowisko. Pomimo rozlicznych obowiązków i zajęć państwowych, wolne chwile poświęca nadal badaniom naukowym. Realizuje projekt budowy fabryki chemicznej w Mościcach, opartej o nowszą metodę otrzymywania połączeń azotowych przez utlenianie amonjaku tlenem powietrza. Kończy też badania nad sposobem oczyszczania powietrza w lokalach zamkniętych miast i ośrodków fabrycznych. Aparat, służący do tego celu, składa się z dwu zasadniczych części. W jednej powietrze oczyszcza się z pyłów, bakteryj i gazów szkodliwych, druga — powoduje zwiększenie jonizacji oczyszczonego powietrza przez naświetlanie lampami kwarcowemi. W pierwszej powietrze, przetłaczane przez filtr wstępny, oczyszcza się z grubszych pyłków, przechodzi następnie przez filtr olejowy, i podgrzane, wprowadzane zostaje do t. zw. chłodnicy - kondensora, gdzie chłodzi się wodą i nasyca parą wodną. Pozostałe w powietrzu bakterje stają się zarodziami kondensancji pary, co pozwala na zatrzymywanie kropelek wody z zarodziami. Tak oczyszczone powietrze przechodzi przez pochłaniacz z węglem aktywowanym, absorbującym siarkowodór, amonjak, tlenek siarki i t. p. Odpowiednią jonizację powietrza wywołuje się, rzucając na ekran chromowy światło z kwarcówek.

Oto plon trzydziestoletniej pracy naukowej Pana Prezydenta, Prof., D-ra Mościckiego. Tak wielka działalność na polu nauki i przemysłu znalazła uznanie w szerokim świecie naukowym. Pan Prezydent Mościcki jest profesorem honorowym Politechniki Warszawskiej i Lwowskiej, doktorem horonis causa Politechniki Lwowskiej, Warszawskiej, Uniwersytetu Stefana Batorego w Wilnie, Paryskiej Sorbony, Uniwersytetu Estońskiego w Tartu, Uniwersytetu we Fryburgu, Członkiem Honorowym Akademji

Nauk Technicznych w Warszawie, Członkiem Czynnym Polskiej Akademji Nauk w Warszawie. Jest i po wsze czasy pozostanie chlubą Swego Narodu, wzorem godnym naśladowania dla naszych pracowników technicznych i naukowych.

Czesław Ścisłowski

Piśmiennictwo

1. *K, Drewnowski.* Prace Ign. Mościckiego z zakresu techniki wysokich napięć w świetle poglądów ówczesnych i obecnych. Przegląd elektrotechniczny Nr. 23 (1934). 2. *W. Świętosławski.* Prezydent Rzeczypospolitej Prof. Dr. h. c. Ignacy Mościcki jako uczony, badacz i wynalazca. Roczniki Chemji 1934, s. 339. 3. *L. Suchowiak.* Życiorys i działalność P. Prezydenta Rzeczypospolitej Prof. Dr. h. c. Ign. Mościckiego. R. Ch. 1934, s. 353. 4. *L. Wasilewski.* Techniczno-naukowe prace Pana Prezydenta R. P. Prof. Dr. h. c. Ign. Mościckiego na polu przemysłu nieorganiczego. Przemysł Chemiczny 1954 s. 169. 5. *K. Kling i W. Leśniański.* O działalności naukowej i technicznej Prof. Ign. Mościckiego w dziedzinie technologji bituminu naftowego. Przemysł Chemiczny 1934, s. 231.

MIECZYSŁAW DOMINIKIEWICZ

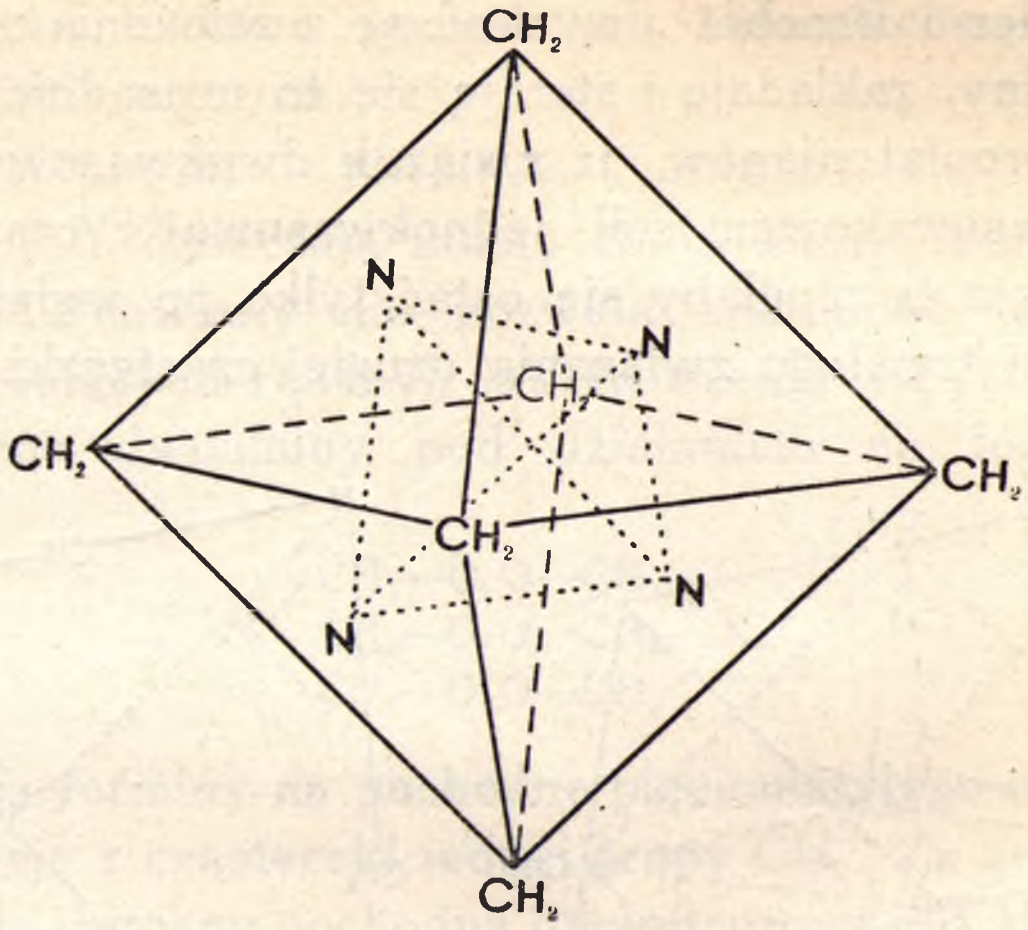
Studja nad budową sześciometyleno-czteroaminy*

Od czasu, gdy na podstawie badań rentgenograficznych nad siecią przestrzenną forminy ustalono[1], iż cząsteczka związku tego winna być pojmowana przestrzennie jako ośmiościan z wpisanym weń czworościanem (rys. 1), wszelkie pomysły, dotyczące jego budowy, muszą być uzgodnione z tym stanem rzeczy. Według Marka „intensywności diagramów pozwalają stwierdzić, iż atomy N leżą w narożach czworościanu, zaś atomy C w narożach opisującego tenże ośmiościanu. Odległość C....N w modelu wynosi 1,5 Å, odległość dwóch atomów C cząsteczek sąsiadujących — 3,4 Å, odległość środków dwu cząsteczek —6 Å. Kąt obejmowany przez trzy równoważne wartościowości atomów N wynosi 120°, wreszcie kąt pomiędzy dwu wartościowościami, idącemi od atomu C do atomu C, wynosi, 72°".

---

*). Związek ten dla skrócenia nazywać będziemy nadal f o r m i n ą.

[1]). *Dickinson i Raymont*, Am. **45**, 22 (1923). *Gonel i Mark*, Z. phys. Chem. **107**, 181 (1913). *Mark*, *B.* **57**, 1820 (1924).



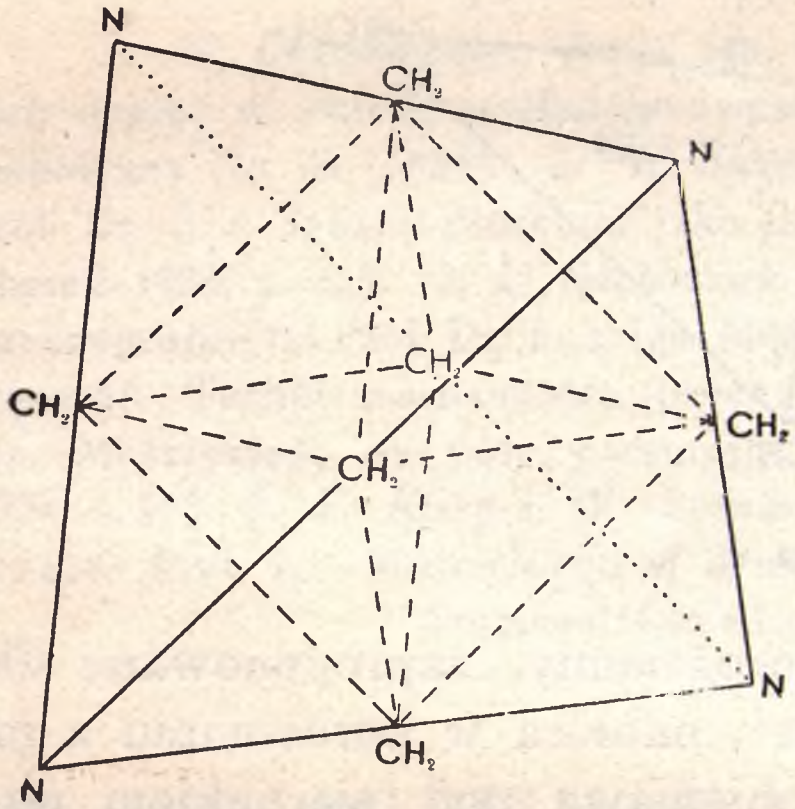
Rys. 1

W tem świetle wzór czworościenny, zaproponowany dla forminy przez Dudena i Scharfa [1], nabiera w porównaniu z innymi największego prawdopodobieństwa pod warunkiem niezbędnej zmiany. Faktycznie bowiem wzór ten w postaci pierwotnej, pojęty przestrzennie, jest odwróceniem wniosku powyższego, gdyż budowę cząsteczki przedstawia w postaci ośmiościanu z atomami C na narożach, wpisanego w czworościan, mający na narożach atomy N (rys. 2 i 3). Z modelu tego wynika jasno równoznaczność funkcjonalna dla wszystkich czterech atomów N i dla wszystkich sześciu grup CH_2 zosobna. Jest to niewątpliwie wzór bardzo harmonijny pod względem graficznym, jednakże niewystarczający do wytłumaczenia własności chemicznych i reakcyj forminy. W żaden sposób nie można pojąć, dlaczego przy tej budowie formina miałaby być zasadą jednokwasową, za jaką powszechnie, aczkolwiek z pewną powściągliwością, jest uważana ze względu na tworzenie soli jednokwasowych typu chlorowodorku $(CH_2)_6N_4.HCl$ [2], albo nawet dwukwasową, jak o tem sądzićby można z powodu tworzenia przez nią związku $(CH_2)_6N_4.2HCl$.

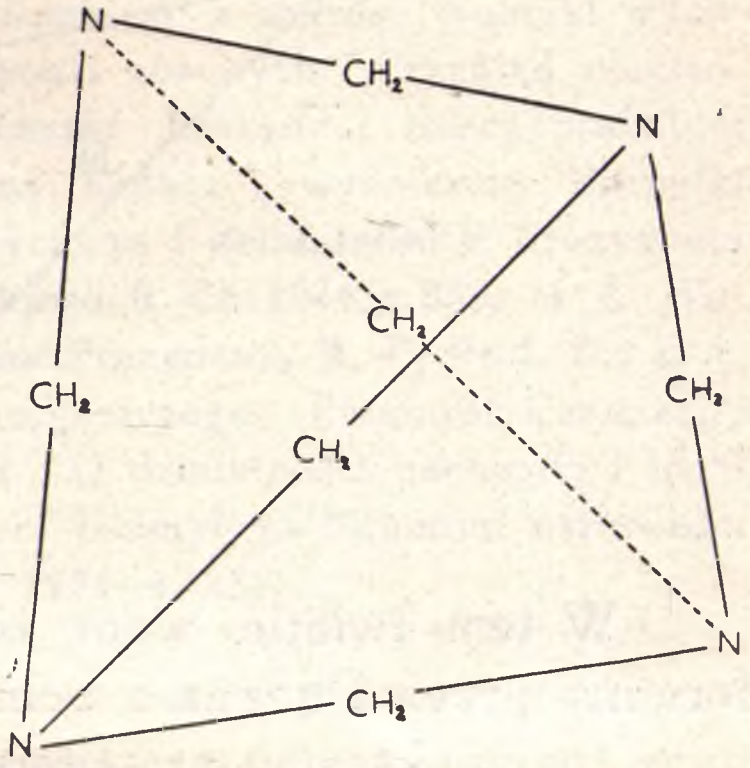
---

[1]). A. **288,** 218 (1895). [2]). *Butlerow*, A. **115,** 323 (1860). *Hartung*, Pr. N. F. **46,** 11 (1892). *Locquin*, Bull. **15,** 3 ser. **11,** 556 (1894).

Cambier i Brochet[1], wychodząc z założenia o jednokwasowości forminy, zakładają i starają się to uzasadnić przez otrzymanie chloroplatynianów, iż związek dwukwasowy jest połączeniem cząsteczkowem soli jednokwasowej z cząsteczką HCl. Argumentacja ta mogłaby się ostać tylko po wyjaśnieniu przyczyny mniej trwałego związania drugiej cząsteczki kwasu. Być



Rys. 2



Rys. 3

może, iż poznanie budowy forminy pozwoliłoby uniknąć określeń niejasnych. W związku o czterech atomach azotu uzdolnienia do tworzenia soli wielokwasowych bynajmniej nie potrzeba tłumaczyć przez niedość jasne, choć częstokroć bardzo wygodne pojęcie połączeń cząsteczkowych, zwłaszcza w przypadkch nieznajomości budowy podstawowej związków. Budowa forminy ma właśnie na celu wyświetlenie szczególnej podatności tego związku do tworzenia wielu połączeń cząsteczkowych i wytworów przyłączenia. Ze stosunku jej do kwasów zdaje się jednak raczej wynikać, iż formina jest zasadą dwukwasową, skoro tworzy nie tylko dwuchlorowodorek, ale także i dwuazotan[2] $(CH_2)_6N_4.2NO_3H$. Własności tych wzór Dudena i Scharfa zupełnie nie uzasadnia.

Równie trudno jest wytłumaczyć zapomocą tego wzoru

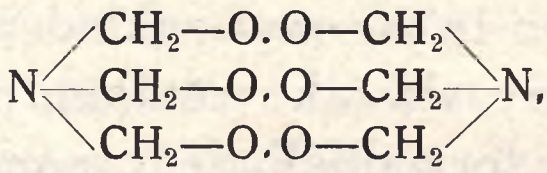
---

[1]). Bull. **15,** 398 (1895). [2]). Zentralstelle f. wiss. techn. Unters. DRP. 298412. C. 1919, IV, 498

tworzenie się i budowę pochodnych chlorowcowych forminy, odpowiadających wzorom:

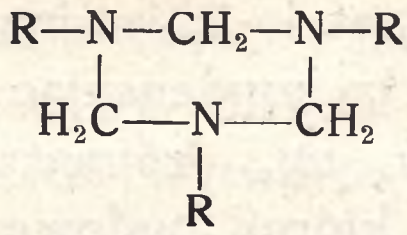
$$(CH_2)_6N_4X_2, \quad (CH_2)_6N_4X_4, \quad (CH_2)_6N_4X_2Y_2,$$

w których X i Y oznaczają atomy chlorowców, jednakowe lub różne. Wzór omawiany nie pozwala zrozumieć także wielu innych interesujących reakcyj, jak tworzenie się trójnadtlenku sześciometyleno-dwuaminy pod działaniem na forminę perhydrolu[1]:



jak degradacja forminy na pochodne pięciometyleno-czteroaminy przez eliminację z cząsteczki jednej grupy CH_2. Ze związków takich doskonale poznano pochodną dwunitrozową—$(CH_2)_5N_4(NO)_2$, powstającą pod działaniem kwasu azotawego[2], oraz dwuchlorową — $(CH_2)_5N_4Cl_2$, która się tworzy pod działaniem podchlorynu sodowego[3].

Coprawda w obu tych reakcjach, poprowadzonych energicznej, formina tworzy również pochodne trójmetyleno-trójaminowe, a więc trójnitrozową $(CH_2{:}N.NO)_3$ i trójchlorową $(CH_2{:}N.Cl)_3$; wreszcie pod działaniem chlorku benzoilowego w środowisku alkalicznem tworzy analogiczną pochodną trójbenzoilową[4]. Na podstawie różnych analogij przyjęto, iż związki te odpowiadają budowie pierścieniowej, przyczem cząsteczka uważana jest niezupełnie słusznie za polimer wzoru najprostszego $CH_2N—R$:



Związek ten byłby rzeczywistym polimerem, gdyby prócz niego istniały również polimery niższe $(CH_2N—R)_2$ i $(CH_2N—R)$.

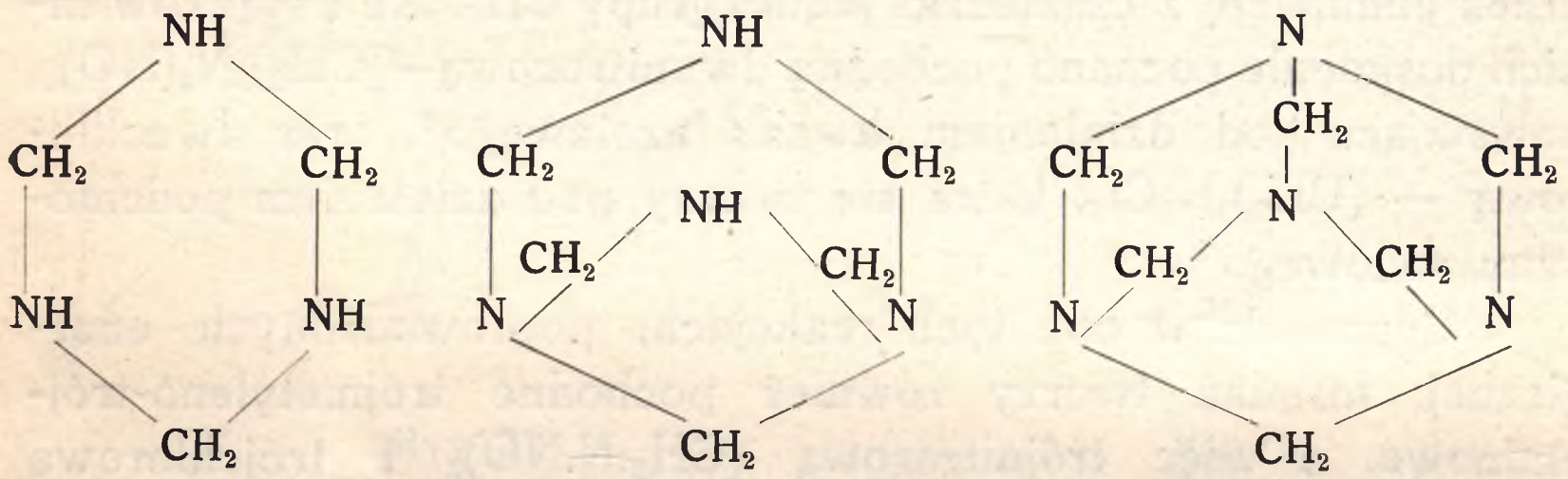
W rzeczywistości budowa pierścieniowa tych związków nigdy nie była udowodniona. Dopatrywano się tutaj analogji

---

[1]). *Baeyer i Villiger*, B. **33,** 2479 (1900). *Girsewald*, B. **45,** 2571 (1912). [2]). *P. Griess i G. Harrow*, B. **21,** 2737 (1888). *F. Mayer*, B. **21,** 2883. *Delepine*, C. r. **120,** 197 (1895). [3]). *Delepine*, Bull. (4). **9,** 1025 (1911). [4]). *Duden i Scharf*, A. **288,** 247 (1895).

z trójmetyleno-trójmetylo-trójaminą oraz polimerami formaldehydu. Niżej będziemy mieli sposobność wykazać, iż pogląd ten jest mylny i że dla wytworów rozpadu cząsteczki forminy zastosować się nie daje.

Budowa powyższa pod względem graficznym daje się bardzo zręcznie wyprowadzić z rozbicia cząsteczki forminy, pojmowanej w myśl wzoru Dudena i Scharfa. Zresztą i odwrotnie, wzór ten równie prosto wyprowadzić można z takiej pierścieniowej trójmetyleno-trójaminy, zakładając, iż ta w kondensacji forminowej tworzy się jako stadjum pierwsze, i przez dalsze współdziałanie z formaldehydem, poprzez pięciometylenoczteroaminę, prowadzi wkońcu do forminy [1]:



Niestety jednak, interpretacja graficzna nie podąża w parze z doświadczeniem, bowiem dotychczas nie udowodniono powstawania trójmetyleno-trójaminy pierścieniowej. Poznano tylko jej pochodne, tworzące się podczas kondensacji amin pierwszorzędowych z formaldehydem. Np. z metyloaminy tworzy sie trójmetyleno-trójmetylo-trójamina $(CH_2{:}N.CH_3)_3$ [2]. W doświadczeniach własnych [3], kondensując alliloaminę z formaldehydem, otrzymaliśmy np. trójmetyleno-trójallilo-trójaminę $(CH_2.N.CH_2.CH{=}CH_2)_3$, której budowę potwierdza zarówno analiza, jako też i oznaczenie ciężaru cząsteczkowego. Jest zupełnie zrozumiałe, iż reakcja z formaldehydem w przypadku amin pierwszorzędowych musi się zatrzymać na wytworzeniu takich pochodnych trójmetyleno-trójaminy, ponieważ aminy te

---

[1]). *Richter*. Organ. Chem. 1909, s. 236. [2]). *Henry*. Bull. acad. roy. Belg. **28**, 200. *Cambier i Brochet*, C. r. **120**, 449. *Duden i Scharf*. A. **288**, 226 (1895). [3]). Wyniki tej pracy ogłoszone są w tym zeszycie dalej.

tylko w ten sposób mogą wyczerpująco reagować z formaldehydem. Inaczej rzecz przedstawia się z amonjakiem, gdzie obecność trzeciego atomu wodoru i charakter chemiczny ogólny stwarzają warunki chemiczne zgoła odrębne. Otóż w przypadku tym niema wcale dowodów, potwierdzających przejściowe nawet tworzenie się pierścienia trójmetyleno-trójaminy. I dlatego równie śmiało założyć można, iż tworzenie się forminy nie koniecznie przebiega wśród powstawania tego związku, a dalej, że przy rozbiciu cząsteczki forminy pochodne trójmetyleno-trójaminy zjawiać się mogą jako wynik wtórny dalej posuniętego rozkładu całej cząsteczki. Słowem nie mamy dotychczas zupełnie pewnej podstawy do twierdzenia, iż we wzorze budowy forminy musi występować gotowy pierścień trójmetyleno-trójaminowy, jako ogniwo fundamentalne.

Jak dalece kondensacja aldehydów alifatycznych z aminami może przebiegać różnie, tego najlepszym dowodem jest reakcja aldehydu octowego z amonjakiem lub aminami pierwszorzędowemi, np. z alliloaminą. W żadnym z obu tych przypadków nie można otrzymać analogów forminowych, mimo, iż różnica pomiędzy CH.CHO i $H_3C.CHO$ jest faktycznie bardzo mała, a uzdolnienie ogólne do reagowania bardzo zbliżone.

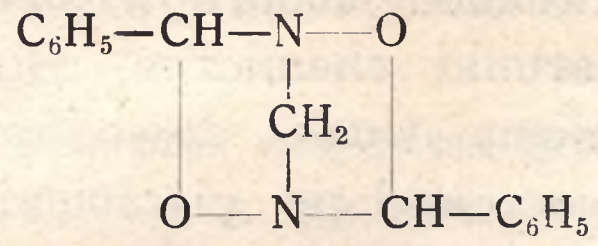
Niema żadnej wątpliwości, że kondensacja amin powyższych z formaldehydem, np. metyloaminą lub alliloaminą, na związki będące trójkrotnością wzoru prostego $CH_2{:}N{-}R$, nie może odbyć się inaczej, jak tylko na związki pierścieniowe. Odrębnie rzecz ma się z amonjakiem, a jeszcze inaczej z wytworami rozbicia forminy. Jako fakt wysoce znamienny podkreślić trzeba, iż taki np. amid benzoesowy, $C_6H_5.CO.NH_2$, którego obecność daje się stwierdzić wśród wytworów benzoilowania forminy, i który miałby wszelkie warunki do wytworzenia z obecnym wśród wytworów reakcji formaldehydem trójmetyleno-trójbenzoilo-trójaminy pierścieniowej:

$$3\,C_6H_5.CO.NH_2 + 3CH_2O \longrightarrow C_6H_5.CO{-}N(CH_2{-}N(CO.C_6H_5){-}CH_2){-}N(CO.C_6H_5){-}CH_2 + 3H_2O$$

związku takiego wcale nie tworzy. Natomiast, jak wykazujemy niżej, reaguje on z formaldehydem stosownie do równania:

$$2\,C_6H_5.CO.NH_2 + CH_2O \longrightarrow (C_6H_5.CO.NH)_2CH_2 + H_2O,$$

dając metyleno-dwubenzamid o budowie[1]:



który podczas ogrzewania z kwasami rozcieńcz. wydziela formaldehyd i odtwarza amid benzoesowy.

Ze względów powyższych wydaje się, iż dla poznania budowy forminy o wiele donioślejsze znaczenie mieć będą reakcje, pozwalające usunąć z cząsteczki jedną tylko grupę CH_2, czyli reakcje, przebiegające w sposób łagodny i nie rozbijające zbytnio całej cząsteczki. Reakcje te, jak wiadomo, prowadzą do powstawania pochodnych pięciometyleno-czteroaminy.

Griess i Harrow[2], działając ostrożnie azotynem sodowym i kwasem azotowym na roztwór wodny forminy, chłodzony lodem, stosownie do reakcji:

$$(CH_2)_6N_4 + 2N_2O_3 = (CH_2)_5N_4(NO)_2 + CO_2 + N_2O + H_2O,$$

otrzymali pięciometyleno-dwunitrozo-czteroaminę. Reakcja ta polega na łagodnem nitrozowaniu forminy, i jak stwierdziliśmy we własnych doświadczeniach, przebiega jeszcze prościej:

$$(CH_2)_6N_4 + 2HNO_2 = (CH_2)_5N_4(NO)_2 + CH_2O + H_2O,$$

ponieważ przy zastosowaniu równoważnych ilości związków wydziela się w niej formaldehyd. Nie zauważyliśmy natomiast wcale wydzielania się tlenków azotu. Coprawda warunki reakcji były nieco inne, ponieważ do roztworu forminy i obliczonej ilości azotynu sodowego, chłodzonego lodem, wkraplano pod mieszadłem obliczoną ilość kwasu solnego, natomiast autorowie wspomniani wkraplali roztwór azotynu do roztworu forminy z kwasem azotowym, dodanym bez uwzględnienia okoliczności stechiometrycznych. Warunki nasze były zbliżone do tych, jakie stosował F. Mayer[3], który jednak otrzymał wydajność gorszą i związek o puncie topnienia o 4^0 niższym.

---

[1]). Budowę tego, znanego zresztą związku, uzasadniamy w części doświadczalnej. [2]). B. **21,** 2737 (1888). [3]). B. **21,** 2883 (1888).

Na reakcji utleniania forminy polega również otrzymanie z niej pięciometyleno-dwuchloro-czteroaminy. Osiągnął to Delepine[1] działaniem roztworu wodnego podchlorynu sodowego o zawartości 4 do 5% chloru czynnego:

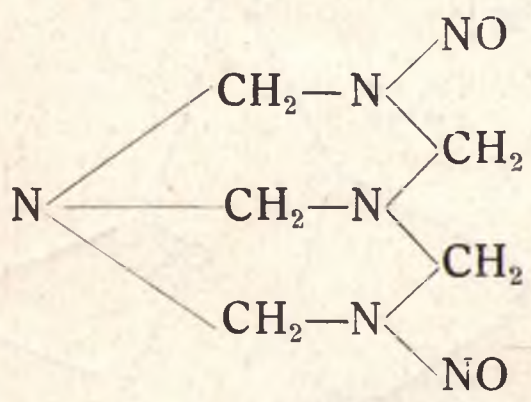
$$(CH_2)_6N_4 + 2NaOCl + H_2O + (CH_2)_5N_4Cl_2 = 2NaOH + CH_2O.$$

Rozkładając się pod działaniem kwasu solnego, związek powyższy wyzwala podwójną ilość chloru, odtwarzając częściowo forminę; najpierw odczepia się chlor i odtwarza przejściowo wolna zasada:

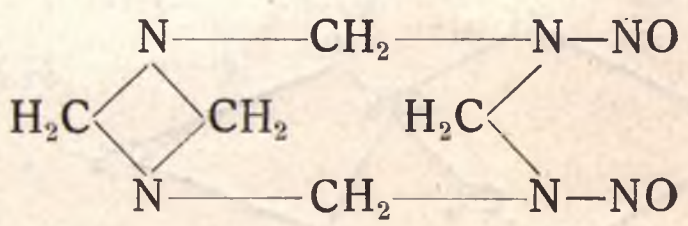
$$(CH_2)_5N_4Cl_2 + 2HCl = (CH_2)_5N_4H_2 + 2Cl_2,$$

ta zaś, od wody i nadmiaru kwasu ulega hydrolizie na formaldehyd i amonjak, wzgl. chlorek amonu, z których powstaje na nowo formina, zaś nadmiar amonjaku pozostaje w postaci chlorku.

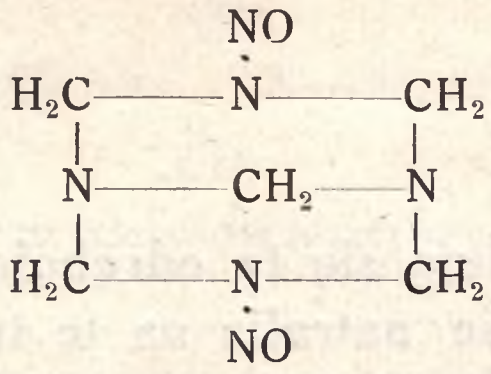
Budowa pochodnych pięciometyleno-czteroaminy pozostaje dotychczas niewyjaśniona. Usiłowano ją tłumaczyć na podstawie różnych wzorów, proponowanych dla forminy, więc np:



Cambier i Brochet [2]



Delepine [3]

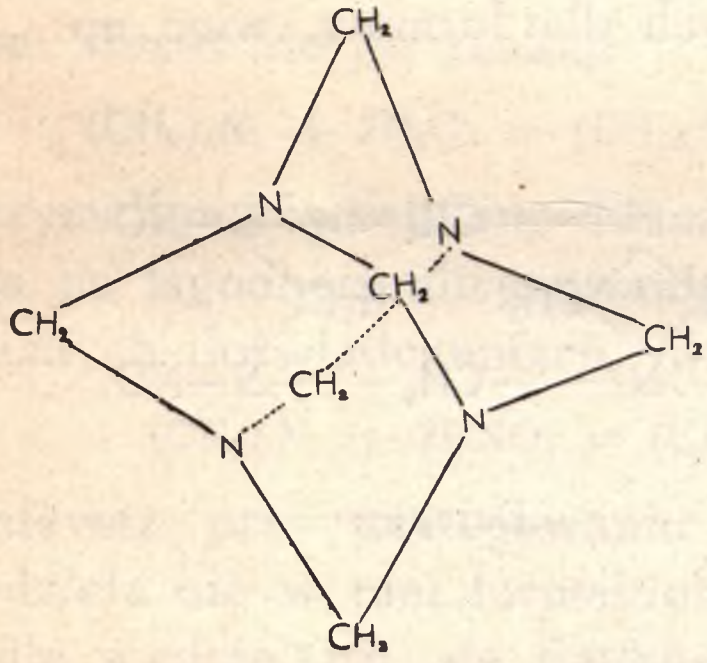


Na podstawie wzoru Dudena i Scharfa,
albo też Lösekana, wzgl. Cambier i Brocheta

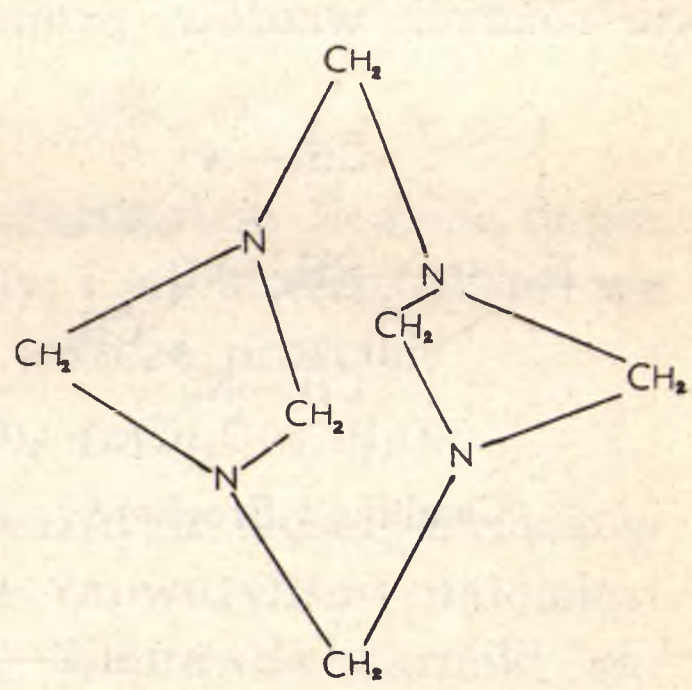
Pomysły te mają raczej charakter graficzny tylko i usiłują pogodzić budowę wytworów reakcji z równie hipotetycznemi wzo-

[1]). Bull. [4], **9**, 1025 (1911). [2]). C. r. **120**, 105 (1895). [3]). C. r. **120**, 197 (1895).

rami forminy. Niema wątpliwości, iż zarówno wzór Lösekana[1], jak i wszelkie inne, które nie czynią zadość stwierdzonej budowie sieci przestrzennej forminy, nie zasługują więcej na uwagę, zwłaszcza że i dla innych powodów ostać się nie mogą. Prócz wzoru Dudena i Scharfa dyskutować można tylko jeszcze wzór proponowany przez van't Hoffa[2], wzgl. Delepina, który pozwala czworościan azotowy zamknąć w ośmiościanie metylenowym. Porównując rozmieszczenie i sposób powiązania atomów N i grup CH_2 wewnątrz bryły ośmiościanu w obu tych wzorach (rys. 4 i 5), dochodzimy do wniosku, iż wzór van't Hoffa pozwala w sposób lepiej odpowiadający faktom wyjaśnić reakcję przemiany forminy na pochodne pięciometyleno-czteroaminy, niż jakikolwiek wzór inny. W ośmiościanie van't Hoffa zaznacza się wyraźnie odrębne funkcjonalnie związanie grup CH_2 w porównaniu z resztą. Okoliczność ta upoważnia do przypuszczenia, iż pod działaniem stosownych czynników reakcja mogłaby zaczynać się od pun-



Rys. 4



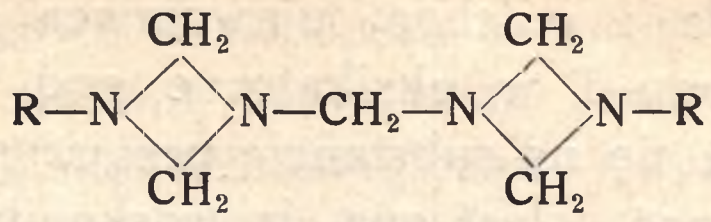
Rys. 5

któw, w których znajdują się te odrębnie związane grupy. Coprawda założenie takie natrafia na tę trudność, że wszystkie cztery atomy azotu mają jednakowy charakter chemiczny. Sytuację moglibyśmy ratować chyba tylko, zakładając odrębność funkcjonalną krytycznych grup CH_2 pod względem czysto przestrzennym. Gdyby więc z powyższych względów jedna z tych

---

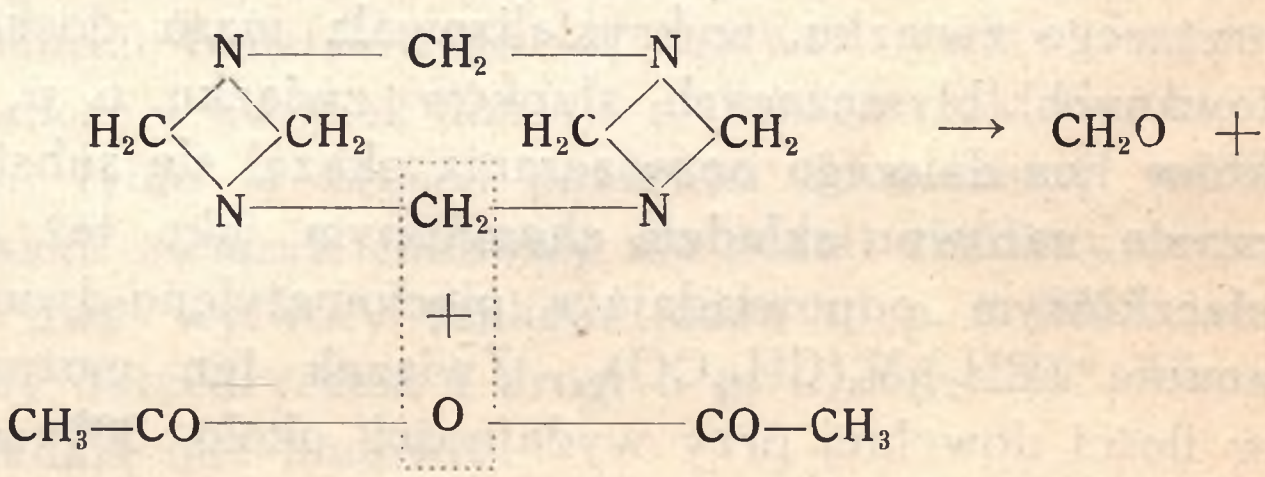
[1]). Chem. Ztg. **14,** 1409 (1890). [2]). Ansichten über organ. Chemie, 1. s. 121, Brunświk 1881.

grup została przez stosowny czynnik usunięta, to pochodne pięciometyleno-czteroaminy musiałyby odpowiadać wzorowi, który dotychczas nie był przez nikogo uwzględniony w dyskusji:

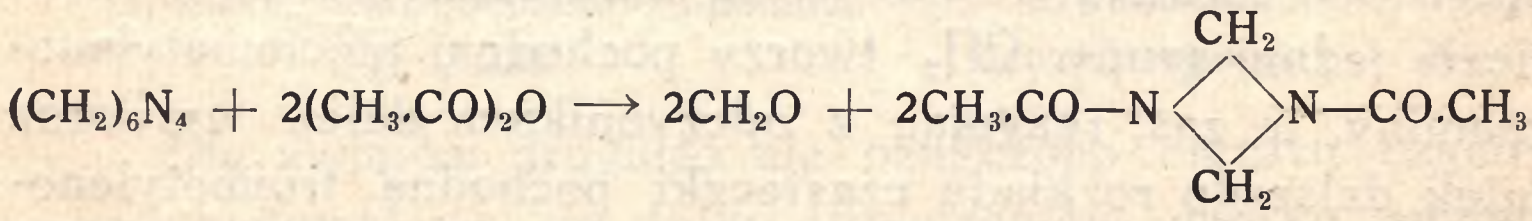


Niestety, wzór van't Hoffa, nawet mimo powyższych, korzystnych dlań założeń, zdradza wszystkie te same braki, co i wzór Dudena i Scharfa.

Jednakże fakt, iż cząsteczka forminy w sposób wyróżniający się obdarzona jest skłonnością do utraty jednej ze swych grup metylenowych, zasługuje na najwyższą uwagę i znajduje potwierdzenie w spostrzeżeniach dalszych. Działając na forminę bezwodnikiem octowym w eterze suchym, spodziewaliśmy się przy mniej trwałem związaniu w cząsteczce jednej lub dwu grup CH_2 następującego przebiegu reakcji:



Pięciometyleno-dwuacetylo-czteroamina



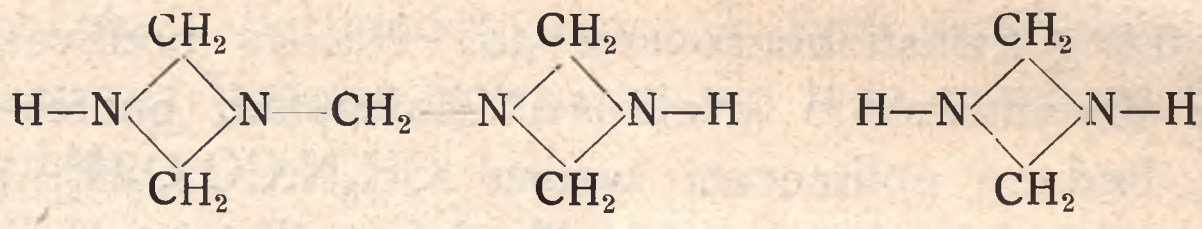
Dwumetyleno-dwuacetylo-dwuamina

Przewidywania te potwierdziły się dla przypadku pierwszego. Zarówno przy współdziałaniu ilości równocząsteczkowych forminy i bezwodnika octowego, jako też i przy podwójnej ilości tego

ostatniego, reakcja przebiega jednakowo: wywiązuje się formaldehyd i podczas wykłócania mieszaniny wydziela się obfita masa bardzo drobnych igiełek, po odsączeniu, wymyciu eterem i odessaniu śnieżno-biała i pulchna, ujawniająca zapach formaldehydu. Na powietrzu i w eksikatorze pod próżnią masa ta zwolna przeistacza się na substancję przejrzystą, spoistą, lepką, lecz dającą się łupać. Jest ona hygroskopijna. Po dłuższem przetrzymywaniu w eksikatorze, często opróżnianym, masa ta traci zupełnie zapach formaldehydu. Obecność tego ostatniego tłumaczy się tem, iż formaldehyd, wyzwalający się w reakcji, rozpuszcza się w eterze i zostaje zadsorbowany przez pulchną masę kryształków. Analiza substancji tej wykazała, iż mamy do czynienia ze związkiem, odpowiadającym składowi $CH_2N.CO.CH_3$. O budowie zdecydowało oznaczenie ciężaru cząsteczkowego. Znaleziono wartość 224, co odpowiada wzorowi $(CH_2N.CO.CH_3)$, czyli trójmetyleno-trójacetylo-trójaminie.

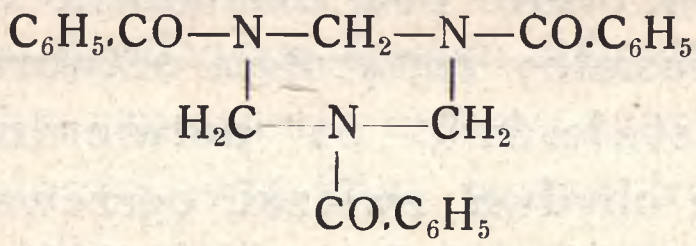
Z przesączu eterowego, pozostałego po odsączeniu powyższego związku, wykrystalizowała masa doskonale ukształtowanych, błyszczących słupków związku o p. t. 186—187°, który bez dalszego oczyszczania okazał się substancją zupełnie czystą, zarówno składem chemicznym, jako też ciężarem cząsteczkowym odpowiadającą pięciometyleno-dwuacetylo-czteroaminie $(CH_2)_5N_4(CH_3.CO)_2$, Związek ten można otrzymywać w ilości dowolnej przy wydajności około 30% w stosunku do użytej ilości forminy.

Reakcja z bezwodnikiem octowym potwierdza zatem przypuszczenie, iż w cząsteczce forminy jedna grupa CH_2 jest łatwiejsza do usunięcia, niż reszta. Wynik działania bezwodnika octowego na forminę świadczy, iż cząsteczka związku przez usunięcie jednej grupy CH_2 tworzy pochodną pięciometyleno-czteroaminy, ta zaś, reagując z odczynnikiem dalej, wytwarza naskutek dalszego rozkładu cząsteczki pochodną trójmetyleno-trójaminy. Musimy zatem stanąć na stanowisku, iż układ pięciometyleno-czteroaminowy jest podstawowem ogniwem strukturalnem cząsteczki forminy i że układ ten w sposób prosty tłumaczy również obecność w cząsteczce elementarnego układu dwumetyleno-dwuaminowego:

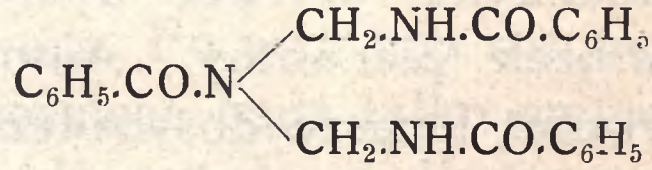


Na podobieństwo bezwodnika octowego studjowano również działanie na forminę bezwodnika benzoesowego. Związek ten reaguje jednak niedość energicznie i tymczasem doświadczenia nie wydały jeszcze interesującego wyniku. Okoliczność ta skłoniła do zbadania przebiegu reakcji forminy z chlorkiem benzoilowym. Sprawą tą interesowano się już w przeszłości. Hartung[1], a także Vanino i Schinner[2] opisali działanie tego odczynnika, wzgl. chlorku nitro-benzoilowego, na forminę w roztworze chloroformowym, lecz doświadczenia te, w ostatnim zwłaszcza przypadku bardzo powierzchowne i prymitywne, nie dały żadnego wyniku zdecydowanego.

Reakcję benzoilowania forminy zbadali dokładniej Duden i Scharf[3], ustalając na tej podstawie swój wzór czworościenny. Wyniki pracy tej streszczają się, jak następuje: pod działaniem chlorku benzoilowego na roztwór wodny forminy w reakcji alkalicznej związek doznaje głębszego rozkładu, który przestudjowano tylko w części, ponieważ odnaleziony wśród wytworów reakcji związek chlorowy nie został zbadany bliżej. Wyosobniono dwa wytwory reakcji: jeden o p. t. 221°, tworzący kryształy oktaedryczne, i drugi o p. t. 266—267°. Uznano, iż odpowiadają one budowie:



Trójmetyleno-trójbenzoilo-trójamina, p. t. 221°



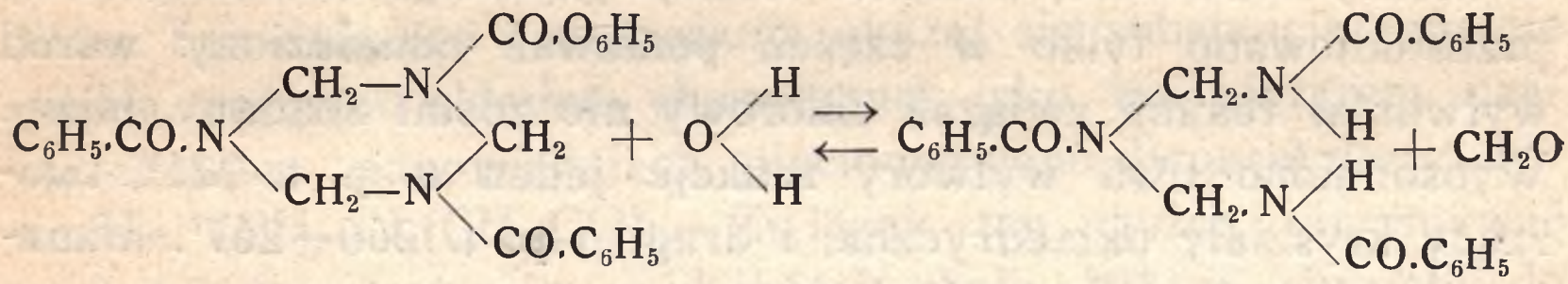
Dwubenzamido-metyleno-benzoilo-amina, p. t. 266—267°

Dla związku drugiego nie oznaczono ciężaru cząsteczkowego, zadowalając się tylko oznaczeniem chlorku amonowego i kwasu benzoesowego, tworzących się podczas gotowania związku z kwasem solnym. Na 1 g substancji znaleziono 0,4 g

[1]). J. Pr. **46,** 1 (1892). [2]). Arch. Pharm. **252.** 458 (1914). [3]). A. **288,** 247 (1895).

NH_4Cl i 0,9 g kwasu benzoesowego. Należy podkreślić, iż to nie może decydować o wielkości cząsteczki, ponieważ każdy związek, będący polimerem wzoru $CH_2N.CO.C_6H_5$, przy podobnym rozkładzie da zawsze jednakowe ilości wspomnianych wytworów rozkładu, a mianowicie: z 1 g substancji 0,402 g NH_4Cl i 0,915 g kwasu benzoesowego. Związek drugi, nie będący polimerem wymienionego wzoru, winien dać 0,431 g NH_4Cl i 0,984 g kwasu benzoesowego, czyli więcej, niż znaleźli Duden i Scharf. Liczby autorów są więc bliższe właściwego polimeru, niż związku przyjętego.

Z wyników osiągniętych autorowie wnoszą o obecności w cząsteczce forminy pierścienia trójmetyleno-trójaminowego. O ile związek pierwszy upoważnia jeszcze do takiego wniosku, o tyle drugi nie daje do tego podstaw, ponieważ jego budowy nie można uznać za udowodnioną. Należy nawet wyrazić powątpiewanie co do możliwości powstawania takiego związku w warunkach danej reakcji. Jak wynika z porównania budowy obu związków znalezionych, związek drugi winien tworzyć się z pierwszego naskutek hydrolizy:



Naskutek odwrócenia reakcji, czyli pod działaniem formaldehydu, wytwór hydrolizy musiałby zpowrotem odtwarzać związek pierwotny. Autorowie stwierdzili, co potwierdzają również i nasze doświadczenia, iż obydwa związki, ogrzewane z rozc. kwasem solnym, rozpadają się na formaldehyd, kwas benzoesowy i amonjak. Wynika z tego, że związek drugi nie może być wytworem hydrolizy pierwszego i że na tem stadjum rozpadu cząsteczki reakcja zatrzymać się nie może. Z drugiej strony jest pewne, iż przy podanej budowie związku drugiego pod działaniem formaldehydu musiałby powstać związek pierwszy. Autorowie nie próbowali tego. Próby kondensacji, wykonane przez nas zarówno w roztworze alkoholowym, jako też chloroformowym, stwierdziły zupełną niezdolność związku o p. t. 267°

do reagowania z formaldehydem. Z tych względów musimy zakwestjonować budowę powyższą dla tego wytworu benzoilowania forminy.

Reakcję tę przestudjowaliśmy gruntownie w różnych warunkach i przy rozmaitym stosunku ilościowym związków reagujących. Dla powodów, które uzasadnimy niżej, wykonano ją zarówno w środowisku wodnem, jako też i przy uchyleniu obecności wody. W roztworze wodnym benzoilowano w obecności NaOH, dodając stopniowo chlorku benzoilowego i chłodząc w wodzie z lodem. W jednym przypadku stosowano na cząsteczkę forminy dwie cz. chlorku, w drugim zaś 6 cz. odczynnika. Za pierwszym razem wyosobniono dwa wytwory reakcji, mianowicie związki krystaliczne o p. t. 220 — 221° oraz 267—268°, za drugim zaś, prócz obu tych samych związków jeszcze i niewielką ilość trzeciego, rozpuszczalnego w alkoholu najłatwiej, o p.t. 187—188°. Żadnego związku, zawierającego chlor, wśród wytworów reakcji nie odnaleziono. Związki oddzielono zapomocą krystalizacji cząstkowej z alkoholu, stosując na początku chloroform w celu usunięcia chlorku sodowego.

Dwa związki pierwsze, odpowiadające w zupełności substancjom opisanym przez Dudena i Scharfa, wykazały jednakowy skład chemiczny; odrębny był tylko związek trzeci o p. t. 188°. Wobec podobieństwa składu chemicznego dwu związków pierszych, różniących się tylko wybitnie topliwością i postacią krystaliczną (221 i 268°) i dających te same wytwory rozkładu pod działaniem kwasu solnego, o budowie ich zdecydować mogło tylko oznaczenie ciężaru cząsteczkowego. Po ustaleniu rozpuszczalności związków, można było zastosować bądź tylko metodę kryoskopową w kwasie octowym, bądź metodę ebuljoskopową w roztworze alkoholowym dla związku o p. t. 221°, lub w chloroformie dla obu związków. Z uwagi na możliwość rozkładu związków w kwasie octowym odrzucono metodę kryoskopową i zastosowano ebuljoskopową przy użyciu chloroformu dla obu związków. Znaleziono wartości następujące:

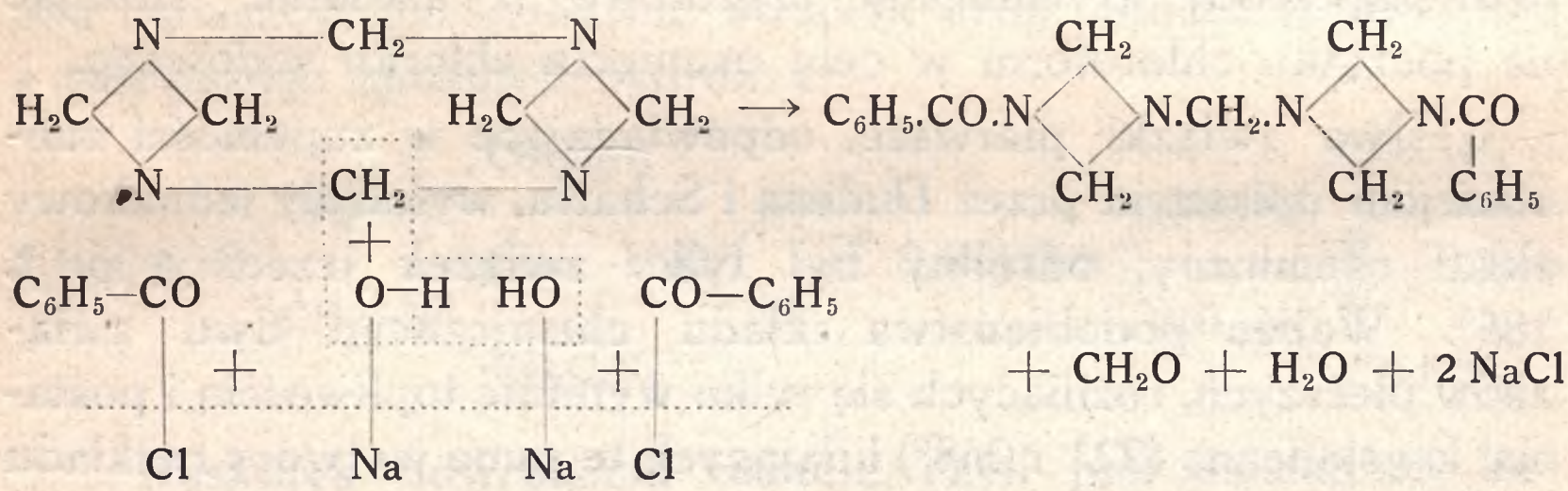
dla związku p. t. 220—221° — 395. Teorja 399,
„ „ p. t. 267—268° — 486. „ 532,

Skoro do dyskusji wyników benzoilowania forminy użyjemy za podstawę wzór czworościenny Dudena i Scharfa, w którym występują 4 pierścieniowe układy trójmetyleno-trójaminowe (rys. 3), to choć graficznie bardzo zręcznie dojść będzie można do piercieniowej pochodnej trójbenzoilowej przez odjęcie w czworościanie któregokolwiek naroża z grupą $N(CH_2)_3$, jednakże w rzeczywistości znajdziemy się pod zarzutem braku uzasadnienia dla takiego postępowania z punktu widzenia chemicznego. Budowa czworościenna cząsteczki forminy nie daje faktycznie żadnego punktu zaczepienia dla reakcji tak pojętej i ma zupełnie tę samą wartość, co i wzór ogólny:

$$(CH_2)_6N_4 + 3H_2O = (CH_2NR)_3 + NH_3 + 3CH_2O$$

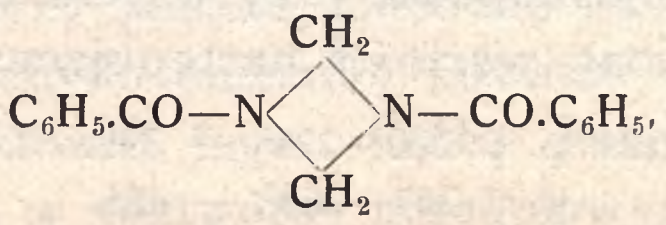
Do dyskusji lepiej nadaje się wzór van't Hoffa, pozwala bowiem przypuszczać, iż reakcja rozpoczynać się może od grup CH_2 luźniej w cząsteczce związanych. Mogą tu zatem istnieć następujące możliwości:

1. Reakcja rozpoczyna się od usunięcia jednej grupy CH_2:



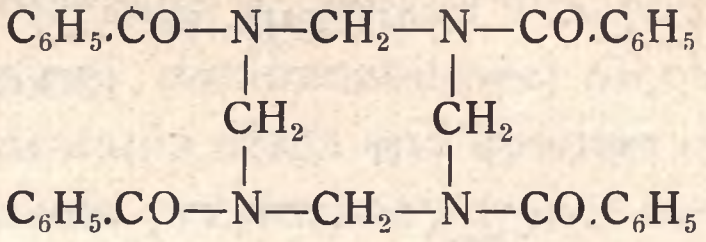
W przypadku tym osiągamy pięciometyleno-dwubenzoilo-czteroaminę o budowie poznanej już wcześniej. Doświadczenie nie potwierdza takiego przebiegu reakcji, ponieważ takiej pochodnej nie wyosobniono.

2. Jeżeli w sposób dopiero co przytoczony usunięte będą dwie luźniej związane grupy CH_2, powstaćby musiała dwumetyleno-dwubenzoilo-dwuamina o budowie:



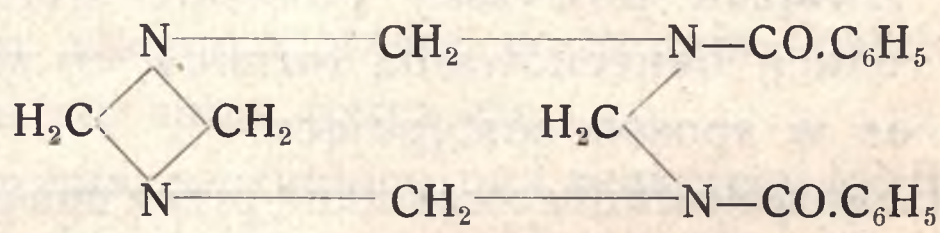
której jednak wśród wytworów reakcji również nie odnaleziono.

3. Jeżeli zostaną wyeliminowane dwie jakiekolwiek inne grupy CH_2 z bocznych układów cząsteczki, wówczas musiałaby powstać pochodna czterometylenowa o budowie:

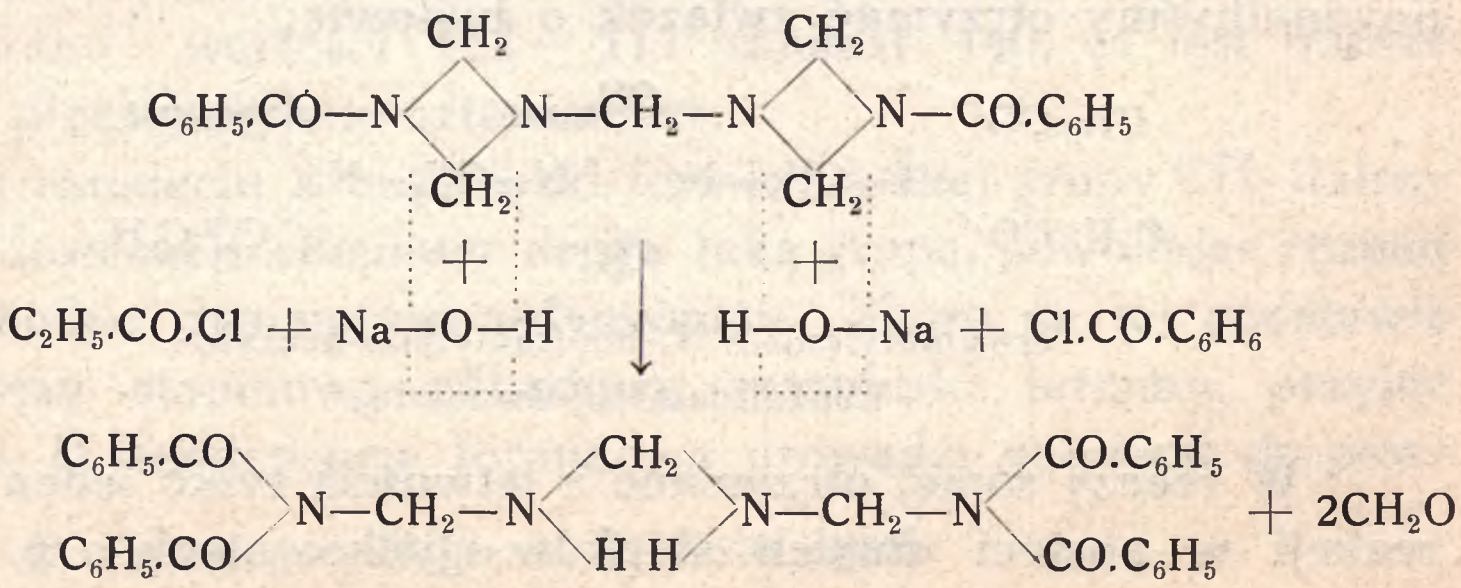


Byłaby ona prawdziwą rewelacją wśród wytworów rozkładu forminy, ponieważ dotychczas pochodnych czterometylenowych nie dostrzeżono nigdy. Doświadczenia nasze wskazują jednak, iż jeden z wytworów reakcji mógłby być przyjęty za polimer czterokrotny wzoru $CH_2N.CO.C_6H_5$, c. cz. 532. Jednakże dla powodów, które niebawem wyjaśnimy, możliwość polimeru o wzorze powyższym musi być wyłączona.

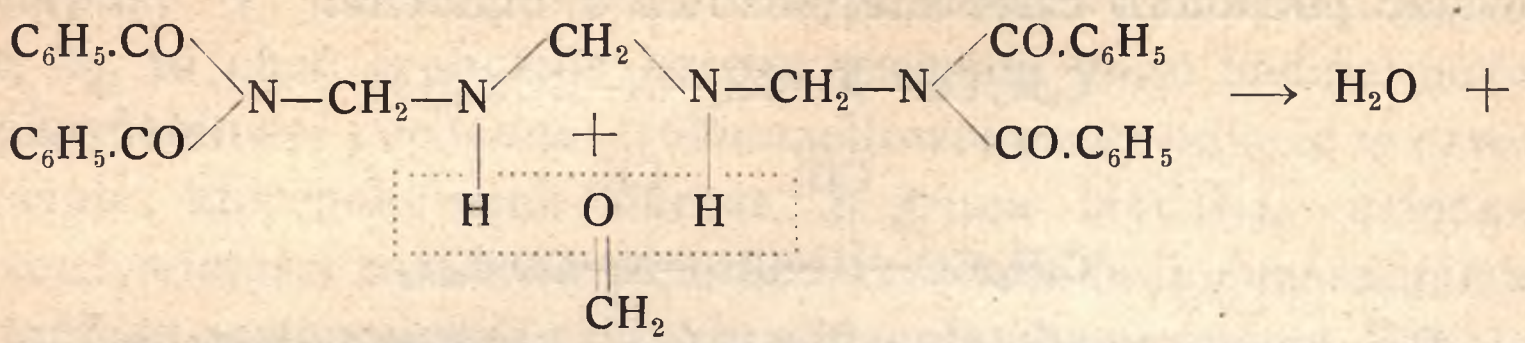
4. Gdyby wyeliminowaniu uległa jedna tylko z bocznych grup CH_2, doprowadziłoby to również do pochodnej pięciometylenoczteroaminy, lecz mającej budowę odmienną, niż przytoczona w punkcie 1:



5. Pozostaje tylko jeszcze możliwość ostatnia, mianowicie, że najpierw zostaje usunięta tylko jedna grupa CH_2, jak to dzieje się w większości reakcyj forminy, i tworzy się przejściowo pochodna pięciometyleno-czteroaminowa, która z chlorkiem benzoilu reaguje dalej. Jeżeli pochodna ta odpowiada budowie podanej w punkcie 1, wówczas pod działaniem 2 cząsteczek chlorku możliwy będzie tylko jeden przebieg reakcji:



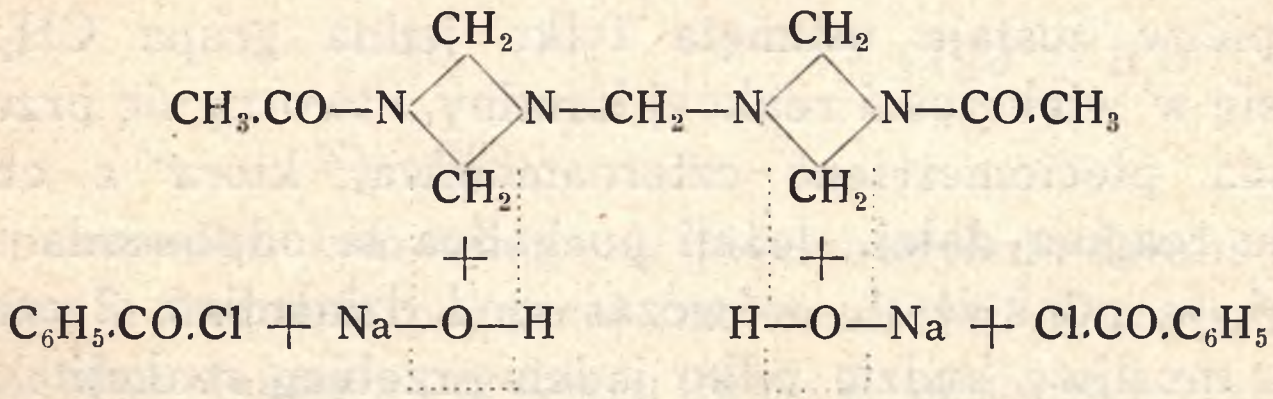
Utworzony przejściowo, związek ten musi reagować dalej z formaldehydem:



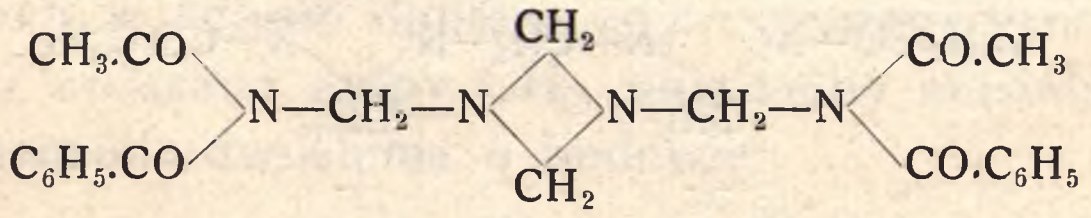
Dwumetyleno-N,N_1-bis-(metyleno-dwubenzoiloamino)-dwuamina

Związek ten ma ten sam ciężar cząsteczkowy, co i wymieniona wyżej czterometyleno-czterobenzoilo-czteroamina pierścieniowa, lecz bynajmniej nie może być uważany za polimer czterokrotny wzoru prostego $CH_2N.CO.C_6H_5$. Jest to tylko izomer strukturalny. Związek powyższy powstaje właśnie jako jeden z wytworów reakcji benzoilowania forminy, co zostało udowodnione przez nas w sposób następujący.

Poddając benzoilowaniu otrzymaną przez nas pięciometyleno-dwuacetylo-czteroaminę, stosownie do reakcji wyżej omówionej:



powinnibyśmy otrzymać związek o budowie:

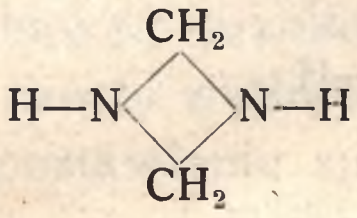


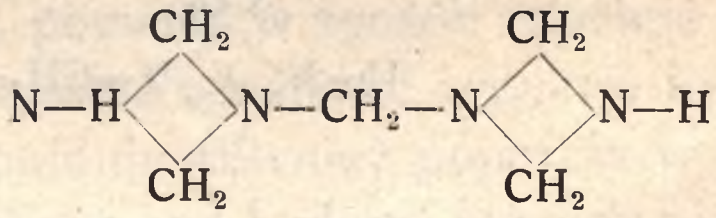
Dwumetyleno-N,N_1-bis-(metyleno-acetylo-benzoiloamino)-dwuamina

W rzeczy samej otrzymano z łatwością tylko jeden wytwór reakcji w postaci długich słupków igiełkowatych o p. t. 256°.

Zarówno analiza, jak i oznaczenie ciężaru cząsteczkowego (znal. 415, obl. 408), wniosek ten całkowicie potwierdzają. Działanie chlorku benzoilowego na pięciometyleno-dwuacetylo-czteroaminę wyjaśnia dobitnie, dlaczego w reakcji benzoilowania forminy nie otrzymujemy pochodnej dwubenzoilowej pięciometyleno-czteroaminy. Z chwilą powstania ulega ona bowiem dalszemu benzoilowaniu, dając ostatecznie przytoczony wyżej związek o p. t. 267°.

Z faktów ustalonych wynika jasno, iż obecność pierścienia trójmetyleno-trójaminowego, jako ogniwa strukturalnego w cząsteczce forminy, udowodnioną nie została, że ogniwo takie nie występuje, natomiast obecne są ogniwa dwumetyleno-dwuaminowe. z których powstawać może układ pięciometyleno-czteroaminowy:





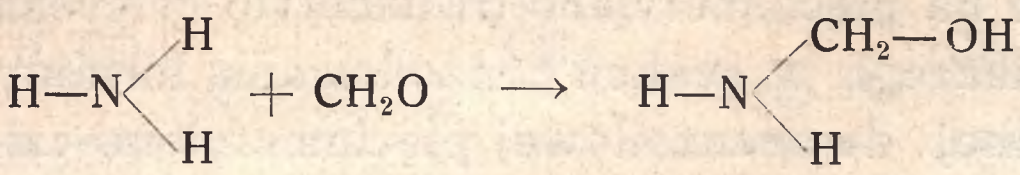
Dalszą konsekwencją tego stanu rzeczy jest to, iż tworzenie się w reakcjach forminy pochodnych trójmetyleno-trójaminowych jest zjawiskiem wtórnem, które w stopniu dostatecznie zrozumiałym wyjaśni się samo przez się.

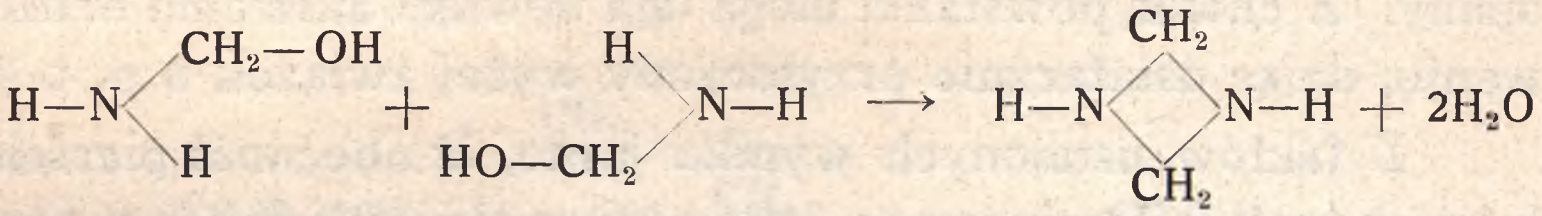
Doświadczenia poczynione nad reakcjami forminy wskazują, iż stopniowe rozbicie jej cząsteczki w reakcjach, odbywających się w środowisku wodnem, rozpoczyna się od utraty jednej grupy CH_2. Skłonność do tego zaznacza się już w roztworze wodnym forminy, co świadczy o hydrolizie związku. Zgodnie z teorją roztworów powinno to powodować zmniejszenie się ciężaru cząsteczkowego dzięki zwiększeniu się liczby cząsteczek wskutek dysocjacji. Dlatego też metodą kryoskopową w roztworze wodnym nie można oznaczyć ściśle ciężaru cząsteczkowego forminy. Znajdywano [1] wartości 112 — 117 zamiast 140, co jest bliższe ciężaru pięciometyleno-czteroaminy.

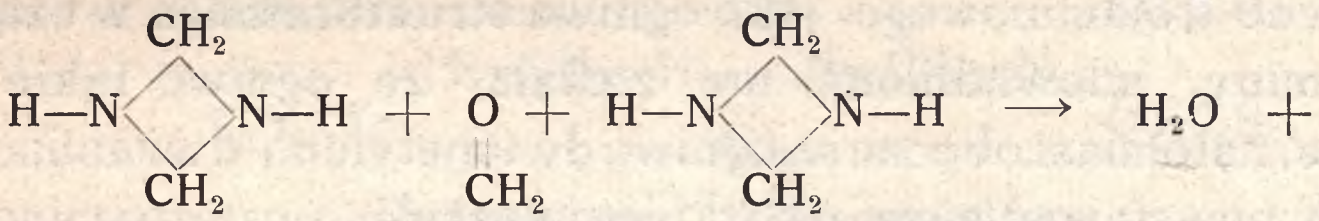
Po usunięciu z cząsteczki forminy jednej grupy CH_2 dalszy wpływ destrukcji eliminuje drugą taką grupę, powodując rozpad na pochodne dwumetyleno-dwuaminy. Skoro na tej podstawie rozważymy stopniową odbudowę cząsteczki forminy, przyjąć możemy, iż kondensacja forminowa prowadzi najpierw do pow-

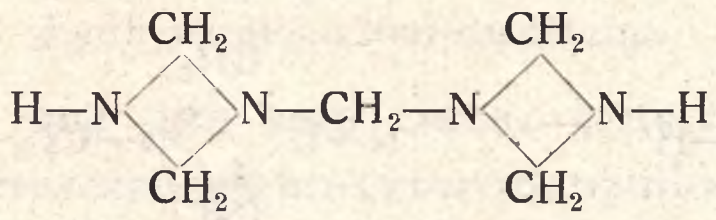
[1]). *B. Tollens i F. Mayer*, B. **21**, 1570 (1888).

stawania zespołu dwumetyleno-dwuaminowego i postępuje dalej przez pięciometyleno-czteroaminę, stosownie do szematów:

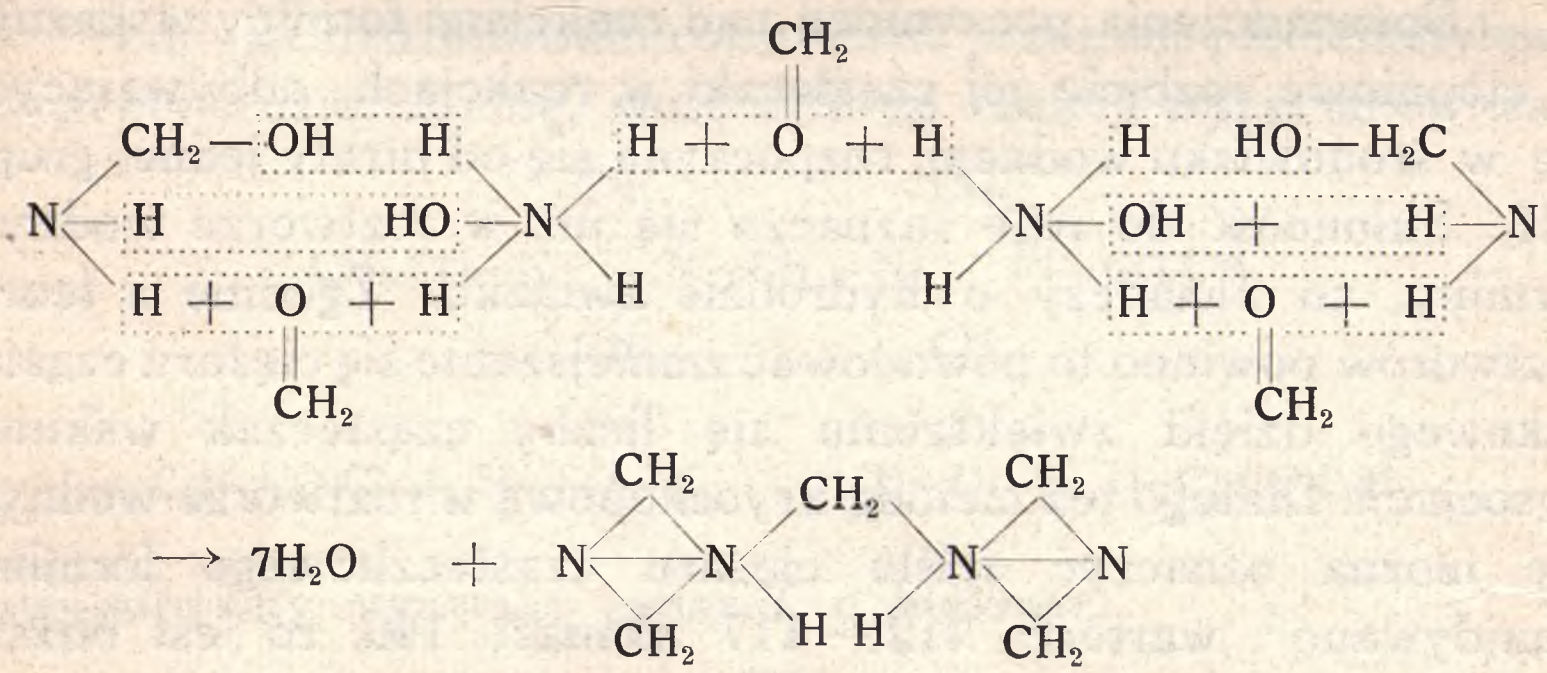
1. 

2. 

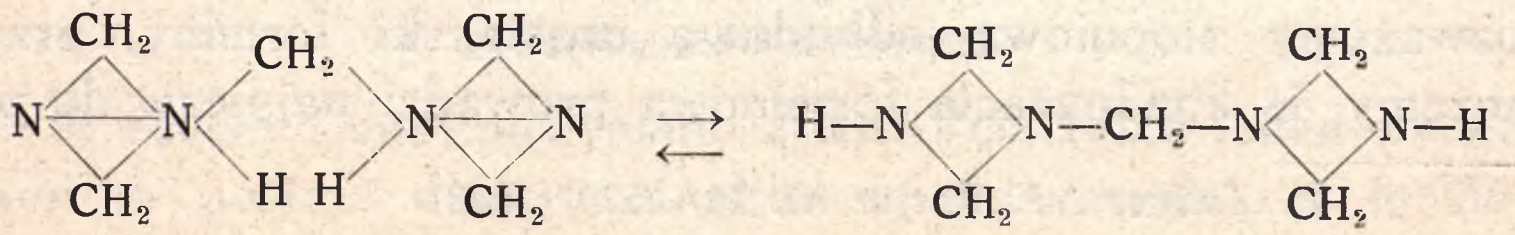
3. 



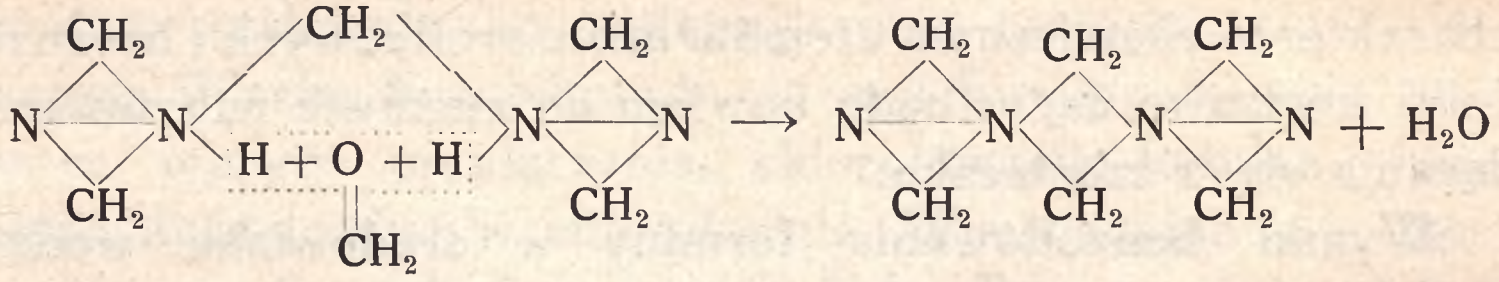
Powstaje teraz pytanie co do sposobu dalszej reakcji ostatniego związku z formaldehydem. Wydaje się zupełnie pewne, iż w reakcji biorą udział aldehydoamonjak, wodorotlenek amonowy i formaldehyd. Stosownie zatem do szematu:



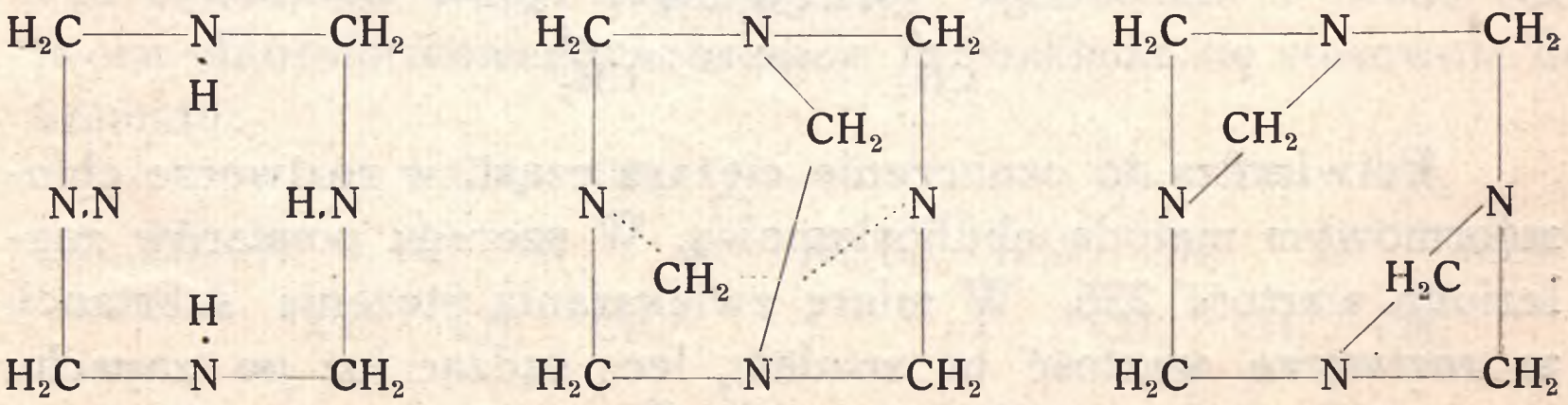
spodziewać się trzeba, iż pięciometyleno-czteroamina może mieć budowę tautomeryczną, wzgl. że związek ten byłby zdolny do przekształcania się w myśl szematu:



Z przytoczonego przed chwilą szematu kondensacji forminowej widać, że po wstąpieniu do reakcji jeszcze jednej cząsteczki formaldehydu, powstać musi formina, co również nastąpi po przyłączeniu się formaldehydu do pięciometyleno-czteroaminy:



Ostatecznie więc dyskusja wyników doświadczalnych pozwala dotrzeć do wzoru budowy forminy zupełnie odrębnego, niż wszystkie wzory dotychczasowe, mające w cząsteczce dwa atomy azotu trój- i dwa atomy pięciowartościowego. Wzór ten, jak niebawem przekonamy się, pozwala w sposób zupełnie wyrazisty i prosty wytłumaczyć wszystkie własności i reakcje forminy. Takie postawienie sprawy odnajduje również poparcie w fakcie znamiennym, dotychczas w dyskusji nad budową forminy niedocenionym, że ani wśród wytworów kondensacji bezpośredniej amonjaku, wzgl. amin pierwszorzędowych z formaldehydem ani też wśród wytworów stopniowej destrukcji cząsteczki forminy, poza pochodnemi dwu-, trój- i pięciometyleno-dwu-, trój- i czteroaminowemi nie dostrzeżono pochodnych czteroamino-czterometylenowych pierścieniowych. Okoliczność ta nie może być rzeczą przypadku i z jednej strony dowodzi, że związki pierścieniowe typu $(CH_2\,NH)_4$ istnieć nie mogą, z drugiej zaś skłania do wniosku, iż nagromadzenie w jednym układzie metylenowym zamkniętym czterech atomów azotu trójwartościowego wogóle nie jest możliwe. Przez zastąpienie w pierścieniu czterometyleno-czteroaminowym wodorów iminowych grupami CH_2 docieramy bezpośrednio do wzorów Dudena i Scharfa, albo też van't Hoffa:



których możliwość również i dla względów dopiero co przytoczonych wydaje się nieprawdopodobną.

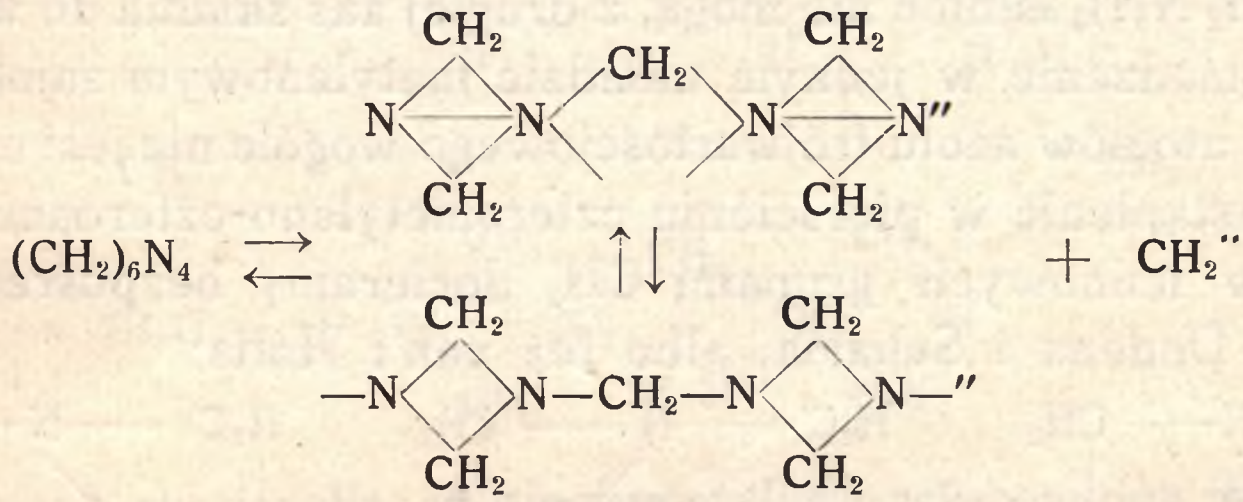
Sprawa tautomeryzacji pięciometyleno-czteroaminy byłaby rozstrzygnięta ostatecznie z chwilą odnalezienia dwu odrębnych pochodnych tego związku. Dotychczas tego nie dostrzeżono i, być może, pochodne takie wogóle istnieć nie mogą z powodu różnic w charakterze chemicznym atomów azotu środkowych i bocznych; rodniki kwasowe dążyć będą bowiem do możliwie najtrwalszego związania się z cząsteczką.

Wyniki benzoilowania forminy w środowisku wodnem potwierdzają wniosek o dysocjacji związku na pięciometyleno-czteroaminę:

$$(CH_2)_6N_4 + H_2O \rightleftarrows (CH_2)_5N_4H_2 + CH_2O$$

Dlatego też chlorek benzoilowy w tych warunkach rozpoczyna działanie swe odrazu na zdysocjowaną część forminy, czyli na pięciometyleno-czteroaminę, powodując w rezultacie tworzenie się trójmetyleno-trójbenzoilo-trójaminy (str. 89) oraz dwumetyleno-N,N_1-bis-(metyleno-dwu-benzoiloamino)-dwuaminy (str. 94). Potwierdzenie tego uzyskano jeszcze zapomocą dowiadczeń dalszych.

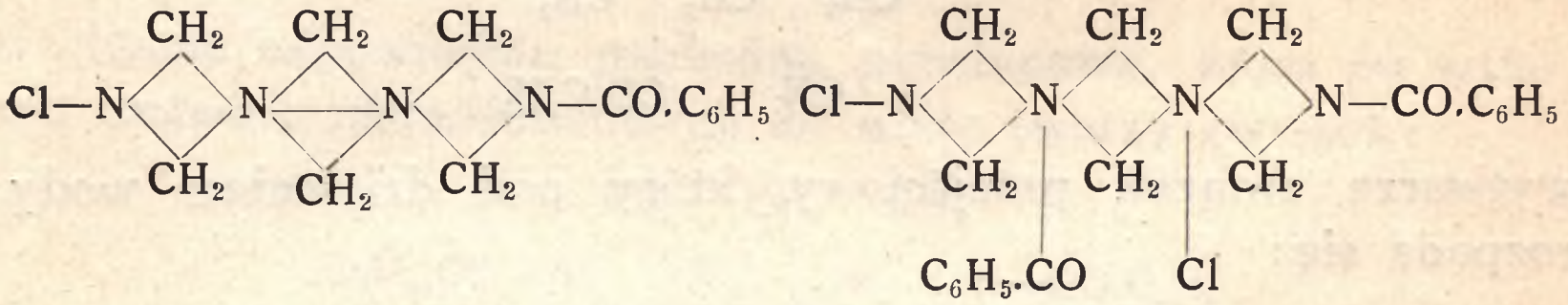
Formina rozpuszcza się nieźle w chloroformie, i jeżeli rozpuszczalnik jest suchy, dysocjacja związku na pięciometyleno-czteroaminę, w myśl wzoru przytoczonego wyżej, nie jest możliwą. Nie wyklucza to jednak całkowicie dysocjacji związku na stosowne jony np.:



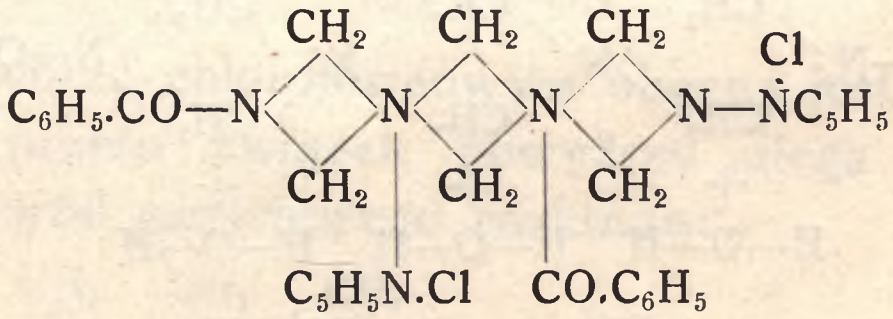
Potwierdza to oznaczenie ciężaru cząst. w roztworze chloroformowym metodą ebuljoskopową. W szeregu pomiarów znaleziono wartość 226. W miarę zwiększania stężenia substancji w roztworze wartość ta spadała, lecz sądząc już po zapachu cieczy (metyloamina), formina ulegała częściowemu rozkładowi. Można zatem przypuszczać, iż benzoilowanie w nieobecności

wody mieć będzie przebieg nieco inny. Zastosowano różne sposoby wykonania tej reakcji i otrzymano rzeczywiście wyniki interesujące.

Benzoilowanie w roztworze chloroformowym w obecności pirydyny wykazało, co następuje: przy zastosowaniu 2 i 4 cząsteczek chlorku benzoilowego na mol forminy, tworzy się najpierw wytwór przyłączenia, chlorobenzoilo-formina, rozpuszczalna dość trudno w chloroformie. Wyosobniono ją z tego roztworu i przekrystalizowano z alkoholu. Tworzy piękne kryształy niesymetryczne (rys. 12), p. t. 189—190°. W dalszym ciągu tworzy się dwuchloro-dwubenzoilo-formina łatwo rozpuszczalna w chloroformie:

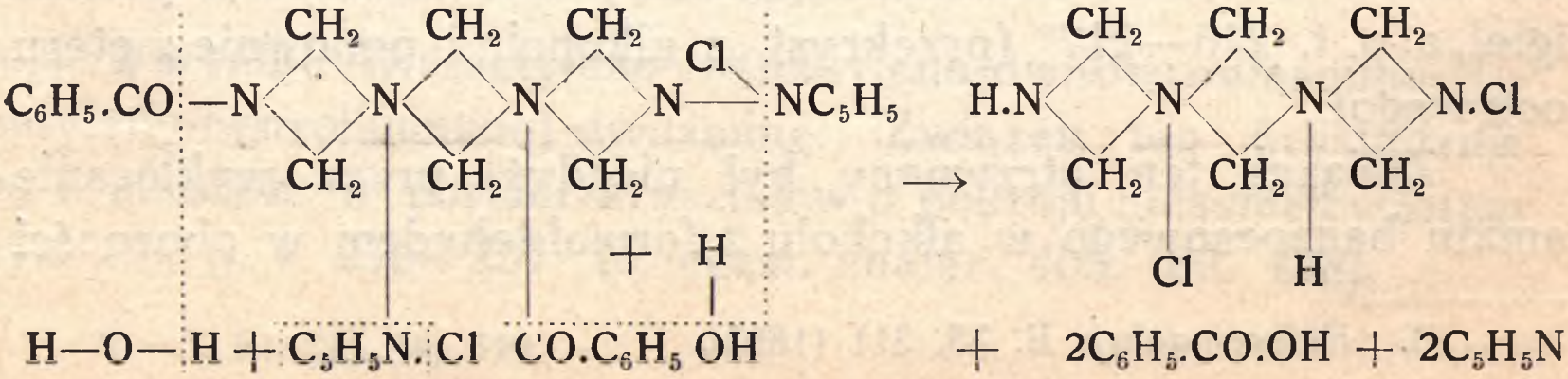


Związek ostatni reaguje z nadmiarem pirydyny, dając wytwór przyłączenia:

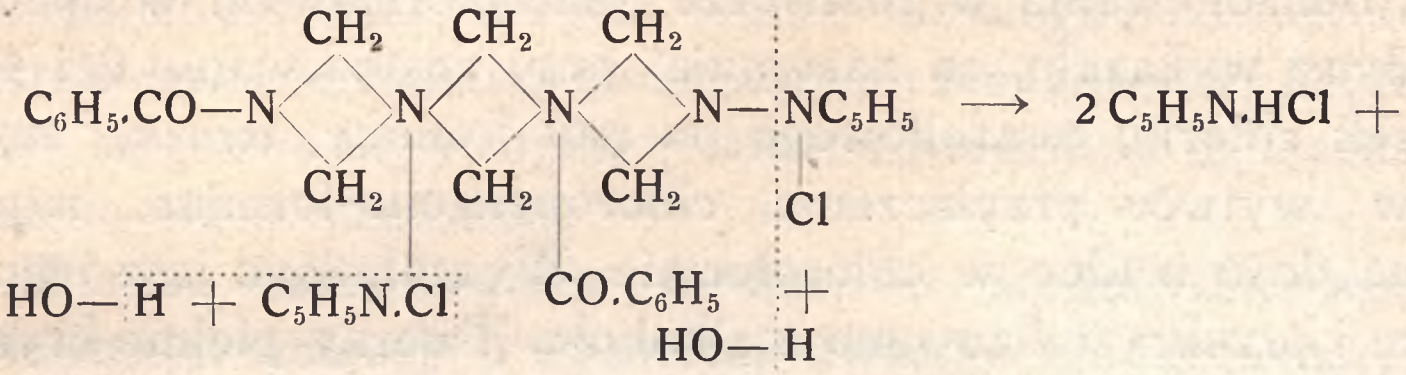


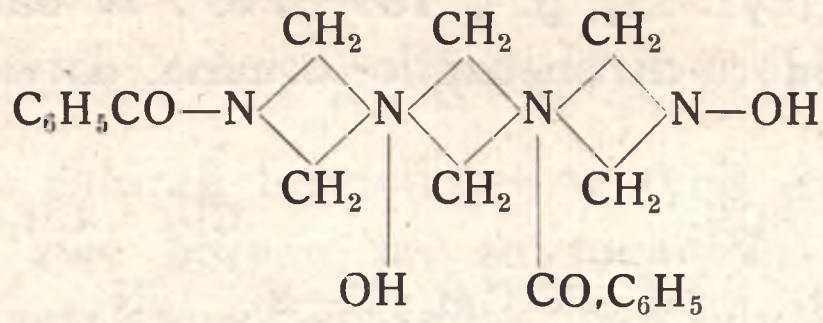
Dwuchloropirydyno-dwubenzoilo-formina

Związek ten, strącony z roztworu chloroformowego eterem, tworzy sypką masę białą, która po odsączeniu zlewa się i stapia na substancję miękką o składzie zgodnym z wzorem. Pod działaniem wody, najlepiej przy wykłócaniu z wodą roztworu chloroformowego, substancja ta rozkłada się stosownie do szematu:

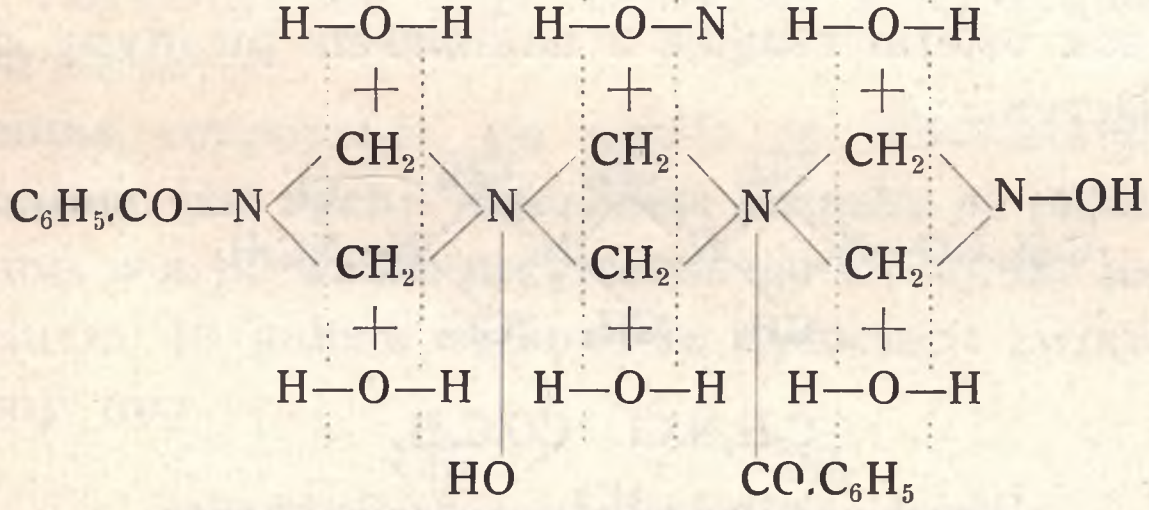


Większość wytworu reakcji przechodzi do wody w postaci chloro- wzgl. dwuchlorowodorku forminy, ale nie wszystek. Część związku reaguje z wodą wymiennie i stosownie do szematu:





wytwarza związek przejściowy, który pod działaniem wody rozpada się:



$$C_6H_5.CO.NH_2 + 2CH_2O + NH_4.OH + 2CH_2O + C_6H_5.CO.NH_2 + 2CH_2O + NH_4.OH,$$

dając ostatecznie amid benzoesowy, formaldehyd i amonjak. Związek pierwszy, reagując z formaldehydem stosownie do równania:

$$2C_6H_5.CO.NH_2 + CH_2O = (C_6H_5.CO.NH)_2CH_2 + H_2O,$$

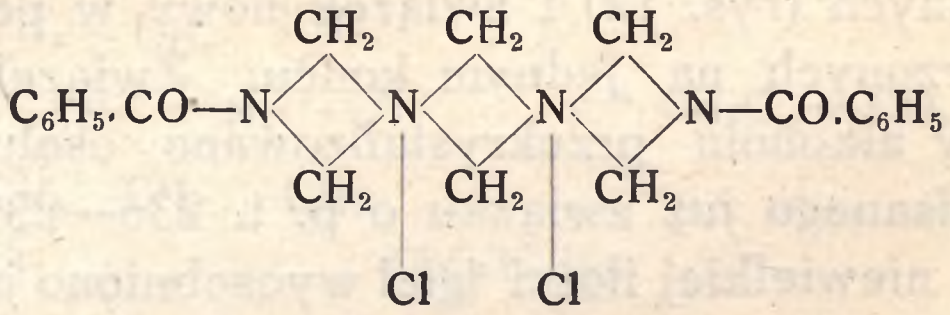
wytwarza metyleno-dwubenzamid, ktory wyosobniono w postaci igieł o p. t. 216—217° (przekryst. z alkoholu i ponownie z eteru octowego).

Związek ten otrzymany był niegdyś[1] przez wykłócanie amidu benzoesowego w alkoholu z formaldehydem w obecności

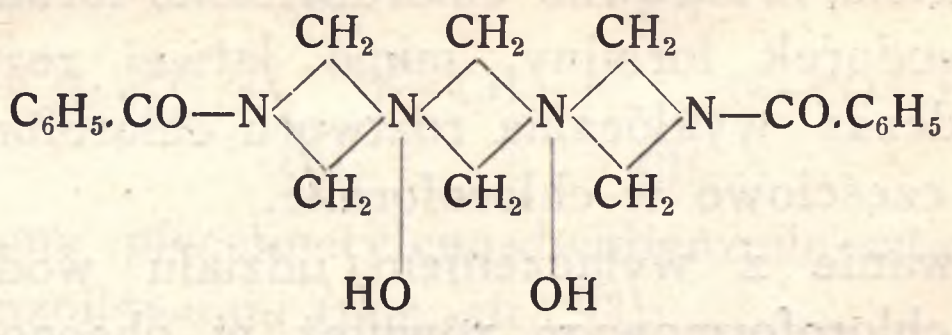
[1]). *Pulvermacher*, B. **25,** 311 (1892).

HCl. Podano dlań p. t. 220,5°. Thiesing [1] podaje p. t. 218°. Przed podwójnem oczyszczeniem stwierdziliśmy p. t. 218°, lecz po krystalizacji z eteru octowego punkt ten spadł do 216—217°.

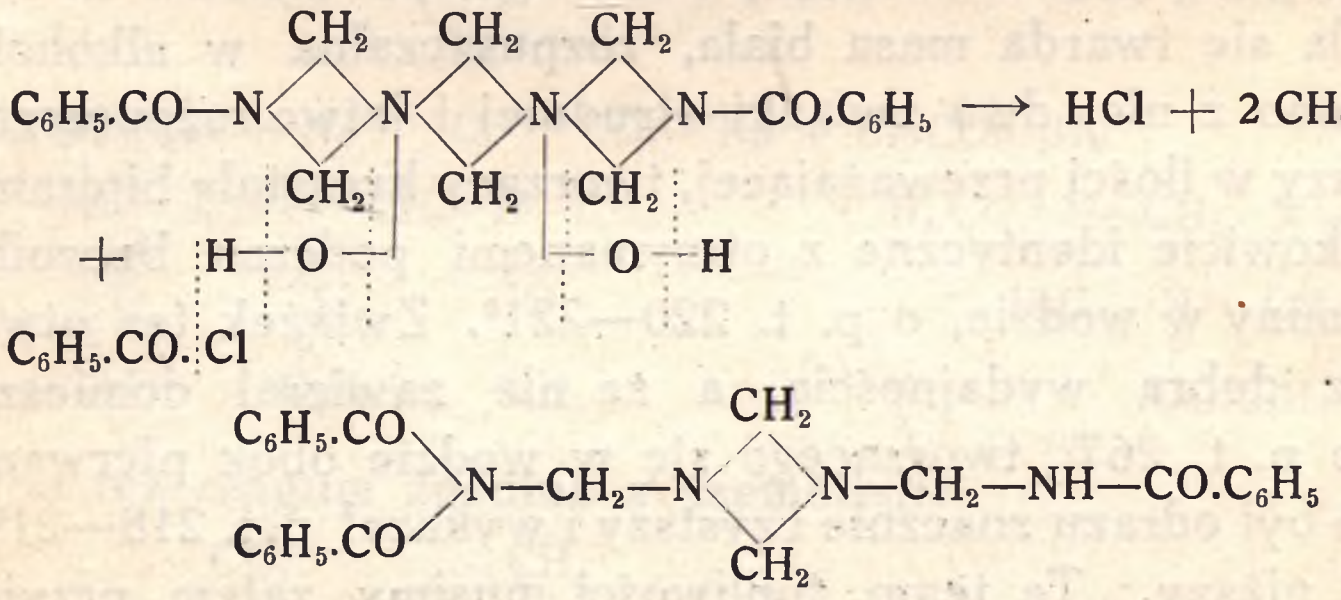
Przyłączanie się chlorku benzoilowego do forminy możliwe jest w inny jeszcze sposób, zwłaszcza w wyniku działania nadmiaru odczynnika (4 mole). Powstaje tu niewątpliwie pochodna dwuchlorobenzoilowa o budowie:



względnie odpowiednia pochodna pirydynowa, która po wylaniu roztworu chloroformowego do wody tworzy związek:



W roztworze chloroformowym obecny jest jeszcze chlorek benzoilowy, przeto związek powyższy ulega dalszemu benzoilowaniu wśród częściowego rozkładu:



dając w wyniku dwumetyleno-N-(metyleno-dwubenzoiloamino-N_1-metyleno-benzoiloamino)-dwuaminę. Związek ten krystalizuje się z alkoholu w postaci kryształów o pokroju niesymetrycznym (rys. 14), p. t. 236—237° (c. cząst. znalez. 405. obl. 428).

---

[1]). J. Pr. [2], **44**, 570.

Z pośród wytworów benzoilowania wydobyto jeszcze jeden związek. Wydziela się on z roztworu chloroformowego, wykłóconego po benzoilowaniu z wodą, w postaci białego pulchnego osadu. Osad ten odsączono i rozpuszczono we wrzącym alkoholu. Składał się on z części łatwo i trudno rozpuszczalnych, które oddzielono. Z roztworu wykrystalizowano dwa związki: chlorobenzoilo-forminę w postaci pięknych kryształów niesymetrycznych (rys. 12) i związek nowy w postaci igieł spiczasto zaostrzonych na jednym końcu. Związek trudno rozpuszczalny w alkoholu przekrystalizowano osobno, otrzymując kryształy opisanego już związku o p. t. 236—237°.

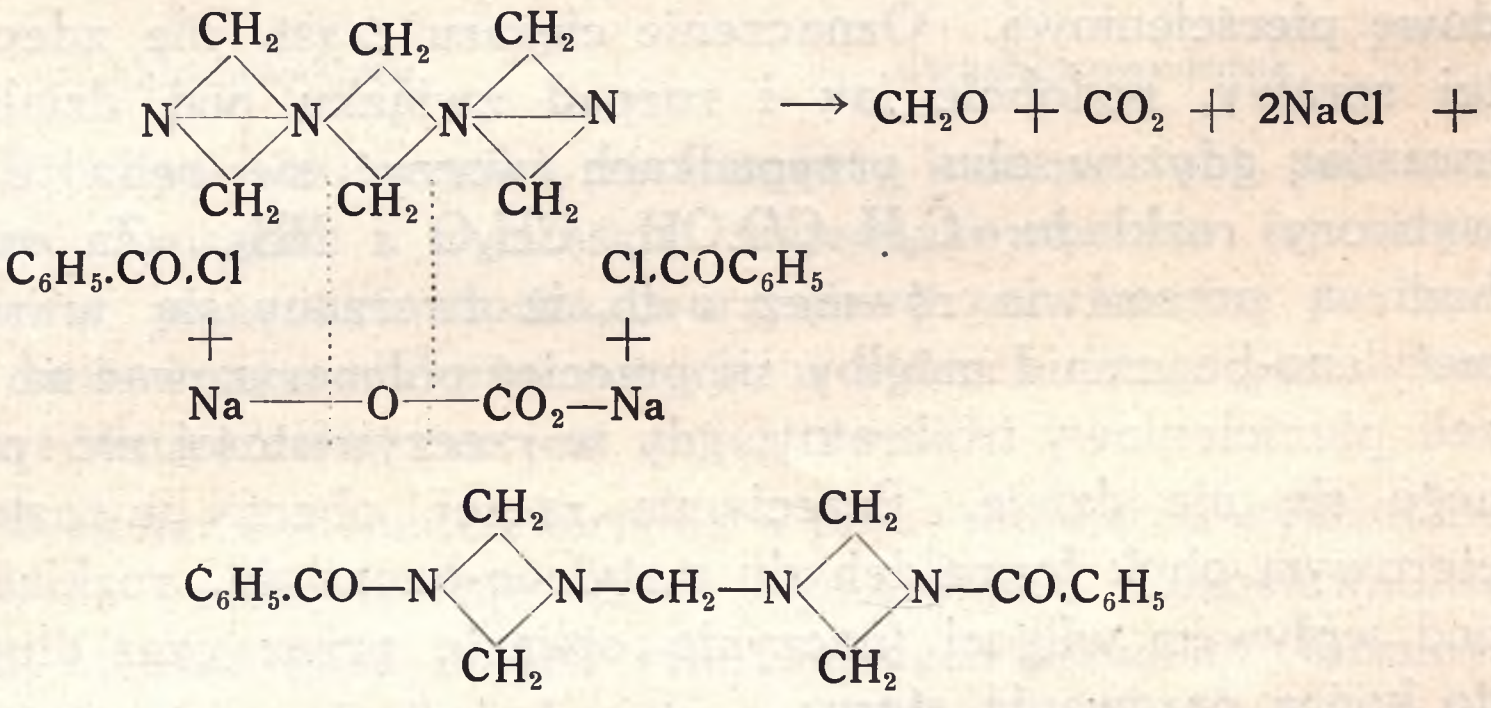
Wobec niewielkiej ilości igieł wyosobniono je mechanicznie z mieszaniny z chlorobenzoilo-forminą. Mają one p. t. 185° i po zanalizowaniu okazały się chlorowodorkiem forminy $(CH_2)_6N_4.HCl$. Okazuje się zatem, iż zarówno chlorobenzoilo-formina, (rys. 11). jak i chlorowodorek forminy, mimo łatwej rozpuszczalności w wodzie, podczas wykłócania roztworu chloroformowego rozpuszczają się częściowo w chloroformie.

Benzoilowanie z wyłączeniem udziału wody wykonano w roztworze chloroformowym również w obecności sproszkowanego węglanu sodowego. Reakcja przebiegała wśród pochłaniania ciepła (ciecz oziębiała się samorzutnie). Wytwory reakcji rozpuszczały się w chloroformie, z którego, po wylaniu do eteru, strącała się twarda masa biała, rozpuszczalna w alkoholu. Wyosobniono z niej dwa związki—trudniej i łatwo rozpuszczalny; pierwszy w ilości przeważającej, tworzący kryształy bipiramidalne, całkowicie identyczne z otrzymanemi podczas benzoilowania forminy w wodzie, o p. t. 220—221°. Związek ten utworzył się z dobrą wydajnością, a że nie zawierał domieszki związku o p. t. 267°, tworzącego się w wodzie obok pierwszego, przeto był odrazu znacznie czystszy i wykazał p. t. 218—219°, czyli o 2° niższy. Tę temp. topliwości musimy zatem przyjąć jako miarodajną dla trójmetyleno-trójbenzoilo-trójaminy (rys. 8), z którą w danym przypadku mamy do czynienia.

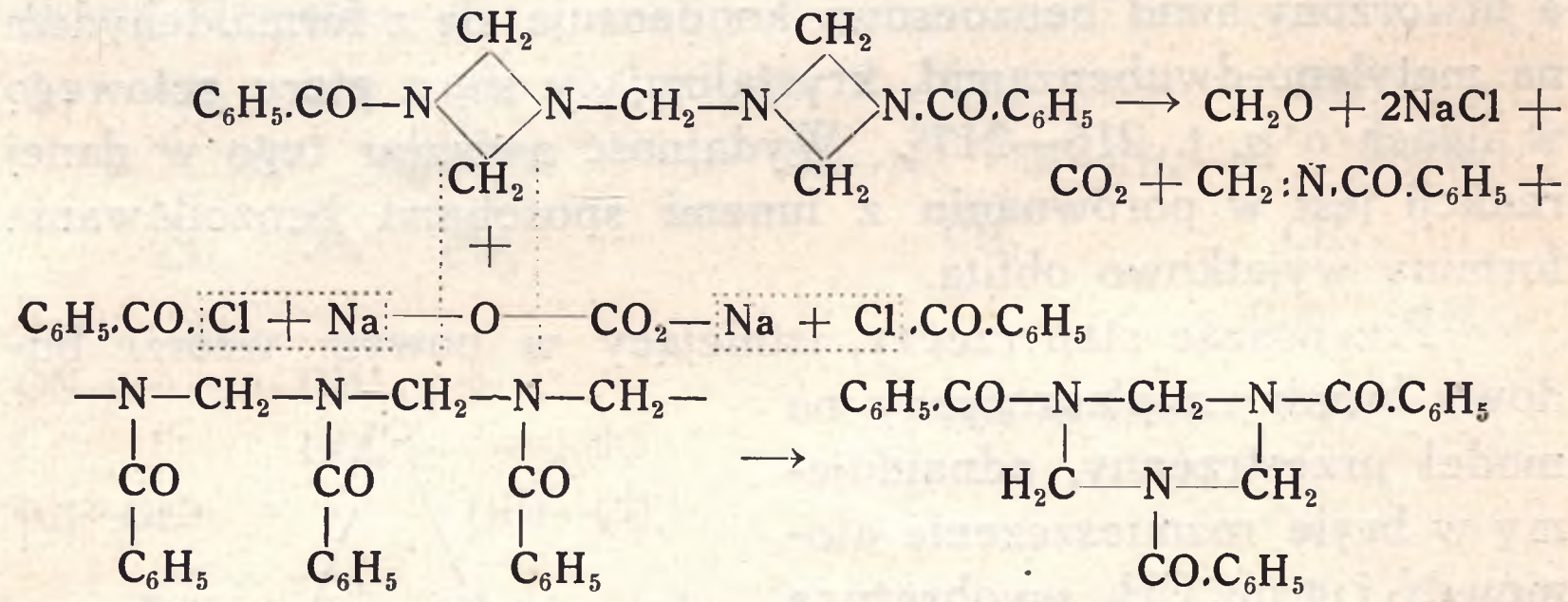
Prócz tego związku z pośród wytworów benzoilowania w obecności sody wyosobniono jeszcze z przesączu eterowego, pozostawionego na parę dni w naczyniu otwartem, związek drugi, łatwo rozpuszczalny w alkoholu i tworzący po krystali-

zacji z eteru octowego długie, jedwabiste igły o p. t. 216—217°. Po odsączeniu kryształów przesącz eterowy wydzielił ponownie ten sam związek, co powtarzało się prawie do zupełnego odparowania eteru. Należy zaznaczyć, iż w eterze obecny był jeszcze chlorek benzoilowy, którego stopniowo ubywało.

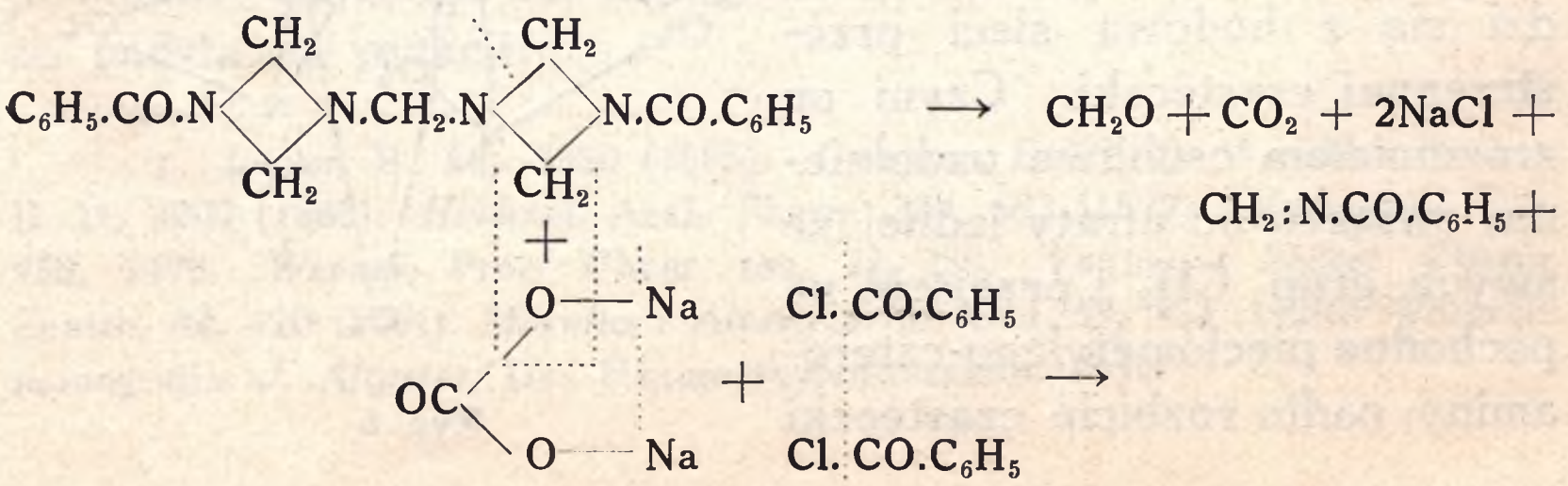
Dyskutując przebieg benzoilowania w obecności sody, należy wyobrazić go sobie w myśl szematu:

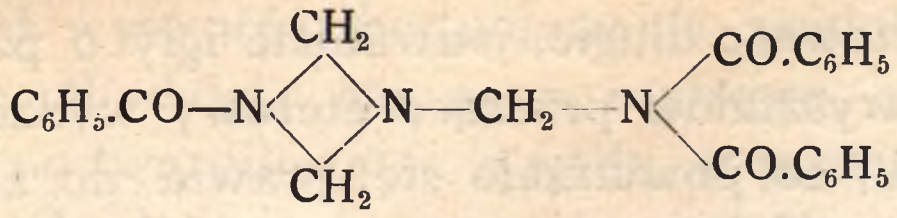


Utworzona pięciometyleno-dwubenzoilo-czteroamina ulega dalszemu benzoilowaniu (por. str. 93):



albo też reaguje zgodnie z szematem:





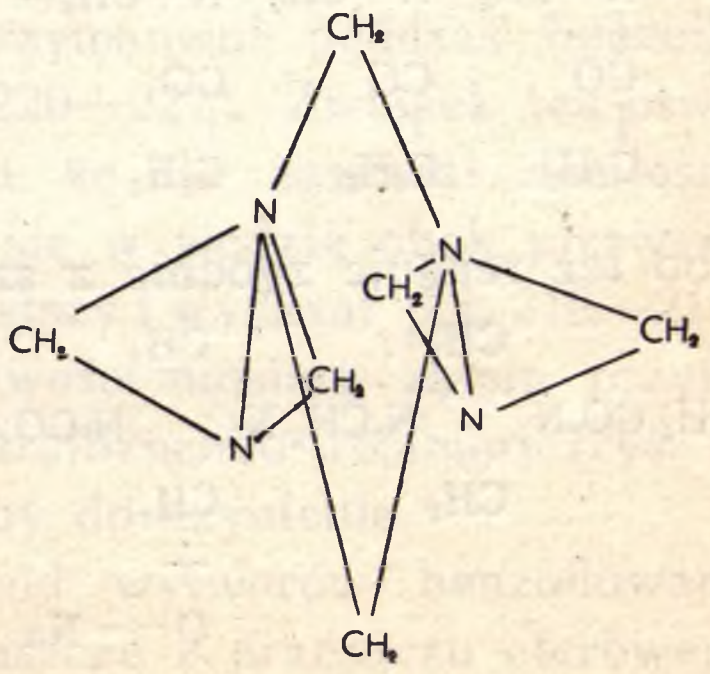
Trójmetyleno-trójbenzoilo-trójamina, czyli właściwie dwumetyleno-(N-benzoilo-N_1-metyleno-dwubenzoiloamino)-dwuamina

Oto jest powód, dla którego można powątpiewać, czy trójmetyleno-trójbenzoilo-trójamina o p. t. 218—219° musi mieć budowę pierścieniową. Oznaczenie ciężaru cząst. nie zdecyduje tej sprawy, podobnie jak i rozpad związku pod działaniem kwasów, gdyż w obu przypadkach tworzyć się będą te same wytwory rozkładu: $C_6H_5.CO.OH$, CH_2O i NH_3. Za ostatnią budową przemawia również i to, iż tworzący się w reakcji metyleno-benzamid mógłby się przecież polimeryzować na związek pierścieniowy trójkrotny, gdy w rzeczywistości nic podobnego się nie dzieje. Przeciwnie raczej, obecny w roztworze eterowym obok formaldehydu metyleno-benzamid, rozkłada się pod wpływem wilgoci (naczynie otwarte przez czas długi) aż do końca parowania eteru:

$$CH_2:N—CO.C_6H_5 + H_2O = C_6H_5.CO.NH_2 + CH_2O,$$

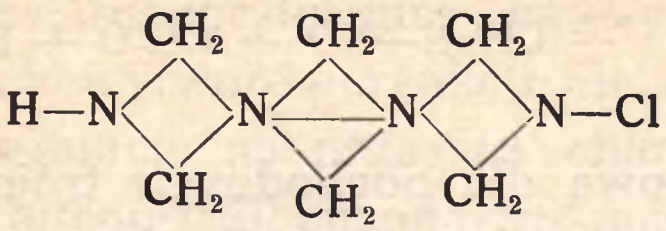
a utworzony amid benzoesowy kondensuje się z formaldehydem na metyleno-dwubenzamid, krystalizujący się z eteru octowego w igłach o p. t. 216—217°. Wydajność związku tego w danej reakcji jest w porównaniu z innemi sposobami benzoilowania forminy wyjątkowo obfita.

Przenosząc stan rzeczy, istniejący w nowym wzorze budowy forminy z płaszczyzny na model przestrzenny, odnajdujemy w bryle rozmieszczenie atomów N i grup CH_2, wyobrażone na rys. 6. Widać, iż wzór godzi się z budową sieci przestrzennej cząsteczki. Czyni on zrozumiałem osobliwe uzdolnienie związku do utraty jednej ze swych grup CH_2 i przejście na pochodne pięciometyleno-czteroaminy, nadto rozbicie cząsteczki

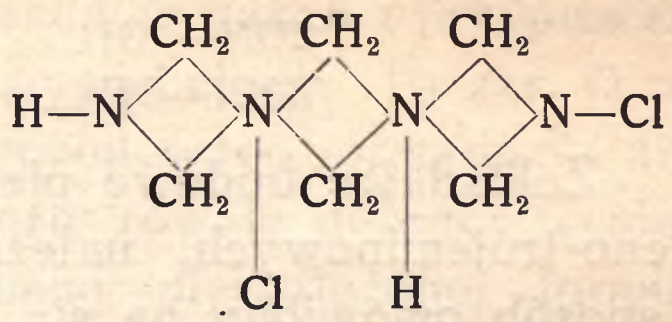


Rys. 6

na pochodne dwumetyleno-dwuaminowe. Inne własności forminy wyjaśniają się same przez się. Widać, że związek może reagować jako zasada jedno- i dwukwasowa, tworząc sole o budowie:



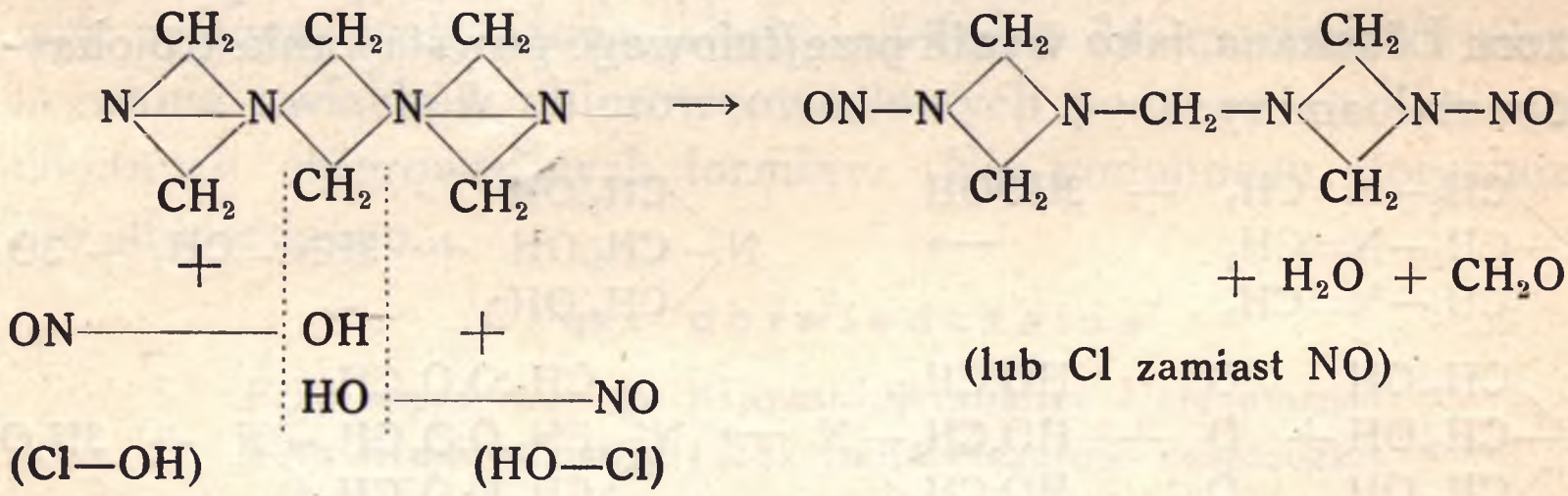
chlorowodorek



dwuchlorowodorek

Z budowy tej wynika, iż elementy kwasu u obu soli muszą być związane z trwałością niejednakową. Na tej samej podstawie zrozumieć można tworzenie przez forminę pochodnych dwu- i czterochlorowcowych, u których druga para chlorowca również związana jest mniej trwale[1].

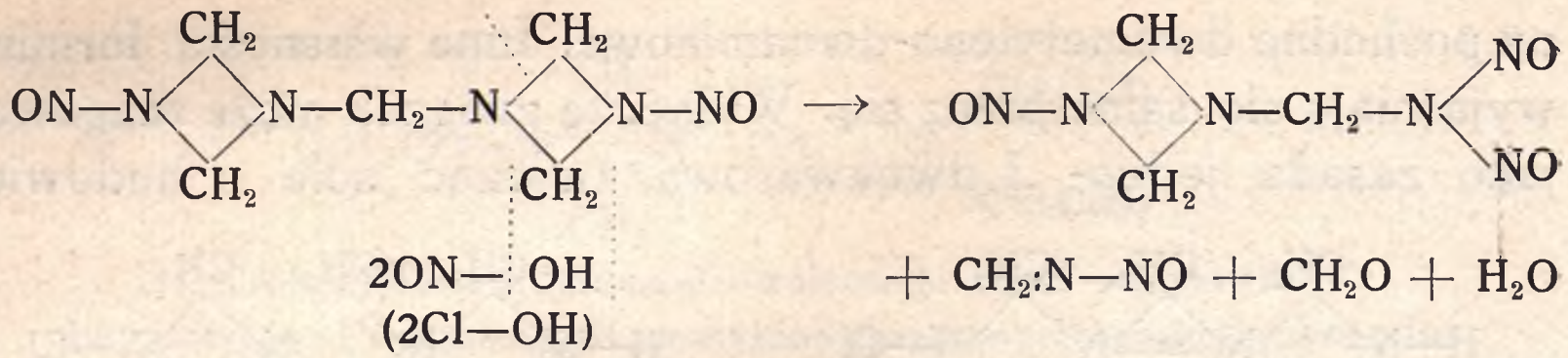
Reakcje, wykonane z forminą w pracy niniejszej, wyjaśnione zostały na podstawie tego wzoru wyczerpująco. Pozostawałoby jeszcze omówić kilka innych interesujących przemian forminy. Tworzenie się pochodnej dwunitrozowej i dwuchlorowej pięciometyleno-czteroaminy daje się bardzo prosto zrozumieć na podstawie szematu:



Powstawanie trójmetyleno-trójnitrozo-trójaminy i takiejże pochodnej trójchlorowej najlogiczniej daje się wytłumaczyć tylko na podstawie reakcji:

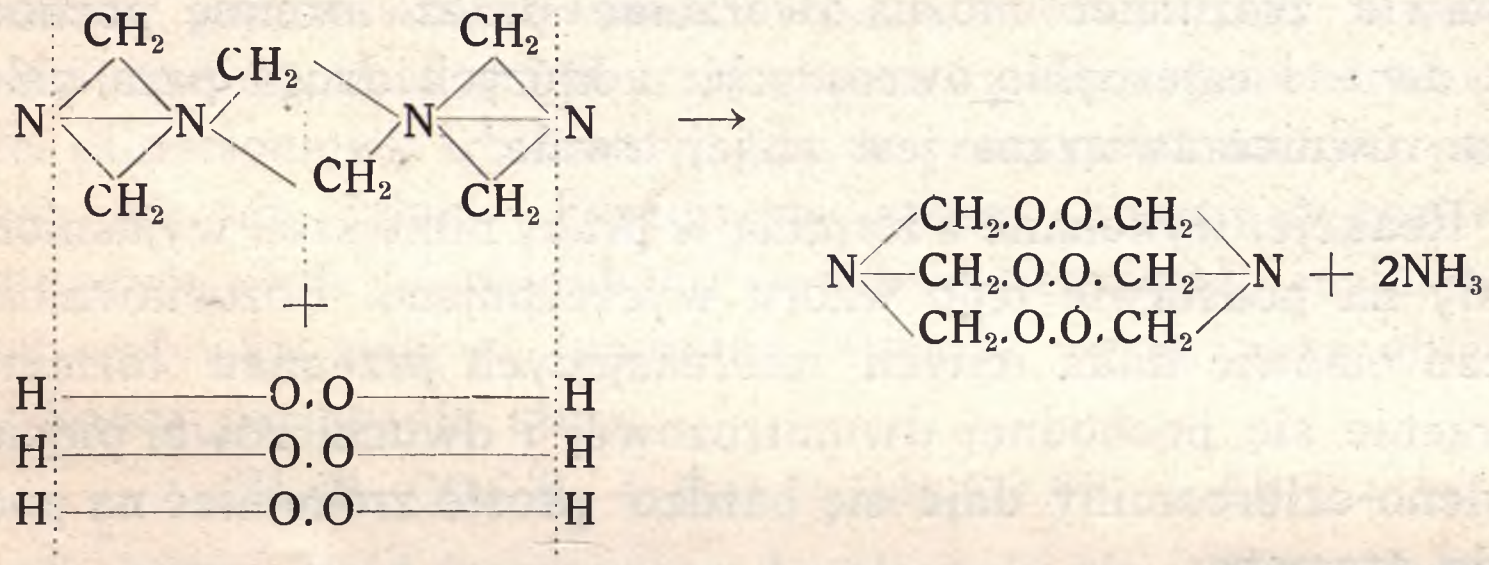
---

[1]). *Legler*, B. **18,** 3350 (1885). *Delepine*, Bull. [5]. **11,** 552. *Horton*, B. **21,** 2000 (1888). *Hoehnel*, Arch. Pharm. **237,** 693 (1899). *Mouneyrat*, C. r. **136,** 1470. *Werner*, Proc. Chem. soc. **22,** 258. *Vanino i Seitter*, Pharm. Zentrh. **42,** 120 (1901). *Marotta i Alessandrini*, Gaz. **59,** 953 (1929). Wreszcie monografja: *J. Altpeter*, Das Hexamethylentetramin, 1931.

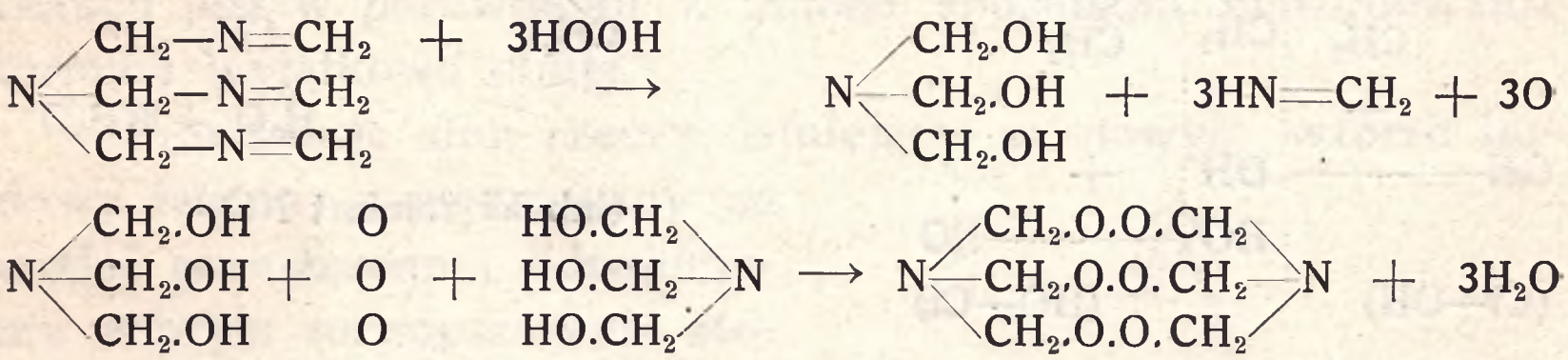


Zakładając budowę pierścieniową dla pochodnych trójmetyleno-trójaminowych, należałoby przebieg reakcji tłumaczyć w sposób omówiony na str. 103, a więc bardziej złożony.

Interesująca reakcja tworzenia się trójnadtenku sześciometyleno-dwuaminy pod działaniem na forminę perhydrolu tłumaczy się prosto, jako wynik redukujących własności H_2O_2:



Marotta i Alessandrini [1] reakcję tę tłumaczą na podstawie wzoru Lösekana, jako wynik przejściowego powstawania trójoksy-trójmetyloaminy:



Potwierdzenie tego autorowie widzą nie w odnalezieniu wśród wytworów reakcji trójoksy-trójmetyloaminy, lecz w tem, że związek ten, otrzymany sposobem Henry [2], tworzy z perhydrolem ten sam wytwór ostateczny, nadto również w tem, iż przesącz po oddzieleniu wytworu reakcji tworzy z chlorkiem benzoilu w środowisku alkalicznem trójmetyleno-

[1]). Gaz. **59,** 953 (1929). [2]). Bull. acad. roy. Belg. 1902, s. 721. 21.1.1903). 8.11, 1902). C. 1903. I. 439.

trójbenzoilo-trójaminę. Według autorów wynika z tego, iż w przesączu obecny być musi metylenoimid.

Nie kwestjonując otrzymania samego trójnadtlenku z trójoksy-trójmetyloaminy, należy podkreślić, iż żaden z przypuszczanych wytworów reakcji nie został wyosobniony. To zaś, iż pod działaniem na przesącz chlorku benzoilowego otrzymano trójmetyleno-trójbenzoilo-trójaminę, może równie dobrze wynikać stąd, iż w przesączu pozostał nadmiar nierozłożonej forminy, która, jak wiadomo już, w reakcji tej musi wytworzyć ten związek. Girsewald[1] o wiele wcześniej wykazał, iż w reakcji z perhydrolem przemienia się tylko 66% forminy. W doświadczeniach swych usiłowaliśmy bez powodzenia odnaleźć metylenoimid wśród wytworów reakcji, natomiast stwierdziliśmy w przesączu obecność znacznej ilości amonjaku. Amonjak nie mógł pochodzić z pozostałej forminy, gdyż ta nawet od ługów mocnych nie wydziela go. Nakoniec skądinąd wiadomo, iż woda utleniona może wywierać działanie redukujące.

Żadną miarą nie można lekceważyć jednej z zasadniczych własności forminy, mianowicie tego, iż nie redukuje się ona wodorem w obecności platyny[2], co zupełnie wyklucza możliwość istnienia w cząsteczce forminy wiązań podwójnych. Obecność wiązań tych prowadziłaby również do możliwości otrzymywania związków chlorowcowęglowych podczas rozkładu pochodnych chlorowcowych forminy. Nic podobnego dotychczas nie stwierdzono.

Część doświadczalna

Przy współpracy **M. Kijewskiej** (analizy elementarne)
i **M. Krakowskiego** (oznaczanie ciężarów cząsteczk.)

I. Działanie bezwodnika octowego na forminę

1. — Do roztworu 10,5 g bezwodnika w 150 ccm eteru suchego sypano małemi porcjami forminę subtelnie sproszkowaną (14 g). Za każdym razem ciecz mocno skłócano i chłodzono w zimnej wodzie, choć temp. podnosiła się b. nieznacznie. Formina w części rozpuszczała się, w części zaś tworzyła zlepiające się grudki, które rozgniatano pręcikiem. W miarę po-

[1]). B. **45,** 2571 (1912). [2]). *Pummerer i Hofman*, B. **56,** 1255 (1923).

stępu reakcji uchodził z cieczy zapach formaldehydu. Po pewnym czasie wydzieliła się z roztworu masa bardzo drobnych kryształków igiełkowatych, a gdy ilość ich przestała się zwiększać, odsączono je na lejku Büchnera, pozostawiając na dnie kolby część substancji sklejoną w grudki. W następstwie okazało się, iż zlepek ten składał się z mieszaniny wytworów reakcji i niezmienionej forminy. Masę kryształków wymyto na lejku eterem. Początkowo śnieżno-biała i pulchna, dość szybko zlepia się ona i tworzy masę jednolitą, półprzezroczystą. Substancja od samego początku wydziela zapach formaldehydu, który w eksikatorze często ewakuowanym po dłuższym czasie zupełnie traci, przemieniając się w końcu na masę lepką, lecz dającą się łupać i hygroskopijną. Obecność CH_2O pochodzi stąd, iż ten, wyzwalając się w reakcji, rozpuszcza się w eterze i zostaje zadsorbowany przez pulchną masę igiełek.

Związek rozpuszcza się bardzo łatwo w wodzie, alkoholu i kwasie octowym, nieco trudniej w chloro- i bromoformie, trudno w benzenie. Ogrzewany z rozc. kwasami, rozpada się na formaldehyd, amonjak i kwas octowy.

Analiza. 0,0322 g subst. 0,0590 g CO_2 i 0,02092 g H_2O.—0,0225 g subst. 3,887 ccm N (748,95 mm. 20°). Znal. C — 50,03. H — 7,27. N — 19,50% Dla ($CH{:}N.CO.CH_3$) oblicz. C—50,70. H—7,03. N—19,73%.

Ciężar cząsteczk. oznacz. kryoskopowo w kwasie octowym:

$$M = \frac{K \,.\, S}{L \,.\, \Delta} = \frac{3900 \times 0{,}5924}{27{,}95 \times 0{,}369} = 223.$$ Dla $(CH_2{:}N.CO.CH_3)_3$, obl. 213.

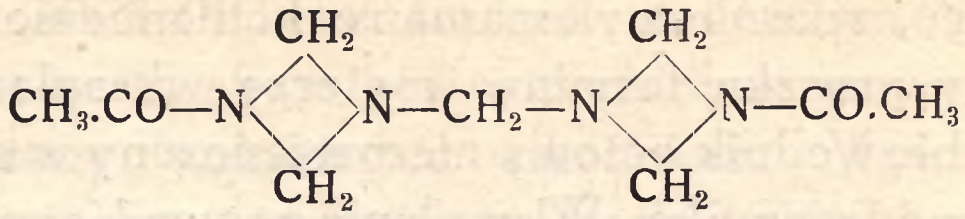
Z przesączu eterowego, pozostawionego przez noc w naczyniu otwartem, wykrystalizowały obfite, przejrzyste słupki błyszczące (rys. 7), które odsączono, wymyto eterem i wysuszono. Wydajność około 30% w stosunku do użytej ilości forminy. P. t. 186—187° (bez popr.). Rozpuszczalność: w wodzie doskonała, w eterze dość trudna, w eterze octowym nieco trudniejsza, w alkoholu i chloroformie łatwa, w benzenie trudniejsza. Subst. można krystalizować w razie potrzeby z eteru octowego, co jednak z reguły jest zbyteczne. Przy gotowaniu z rozc. HCl, rozkłada się na kwas octowy, formaldehyd i amonjak.

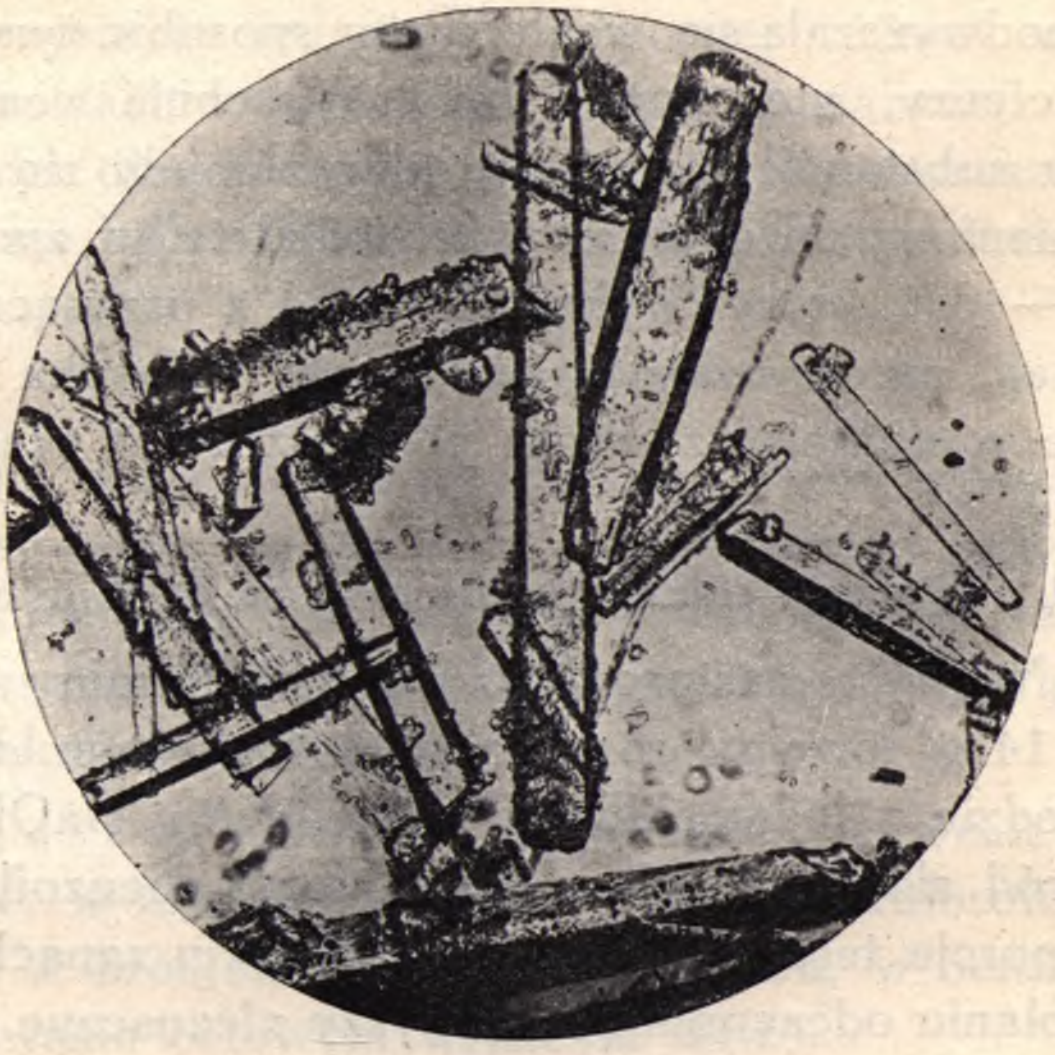
Analiza. 0,0302 g subst. 0,05649 g CO_2 i 0,02031 H_2O. Na 0,0200 g subst. 4,752 ccm N (742,05 mm. 20°). Znalez. C—51,01. H—7,54. N—26,42. N met. Kjeldahla 26,45. Dla $C_9H_{16}O_2N_4$ oblicz. C—50,94. H—7,53. N—26,43.

Ciężar cząsteczk. — Metodą ebuljoskopową[1] w benzenie:

$$M = \frac{K \cdot S}{L \cdot \Delta} = \frac{4900 \times 0{,}0966}{20{,}45 \times 0{,}093} = 227,\ \text{obl. } 212.$$

Związek otrzymany jest pięciometyleno-dwuacetylo-czteroaminą o budowie:





Rys. 7

2. — Reakcję z bezwodnikiem octowym wykonano w inny jeszcze spoób: forminę zmieloną zawieszono w eterze i wkraplano wśród skłócania bezwodnik rozcieńczony podwójną ilością eteru. Na mol forminy użyto 2 mole bezwodnika. Po dodaniu połowy bezwodnika znaczna ilość forminy przeszła do roztworu, nie rozgrzewając cieczy. Drugą część bezwodnika dodano w rozcieńczeniu 1:1, temp. podniosła się nieco więcej. Po dodaniu wszystkiego odczynnika w pewnej chwili z cieczy przejrzystej, znajdującej się ponad osadem zlepionym, zaczęły wydzielać się drobne igiełki, które szybko zapełniły całą ciecz,

[1]). Do oznaczeń ebuljoskowych posługiwano się nowym modelem ebuljoskopu W. Świętosławskiego, wykonanym przez p. Obojskiego.

zagęszczając ją na papkę. Wtedy masę kryształków odsączono, pozostawiając w kolbie osad zlepiony. Dalej postępowano, jak poprzednio, otrzymując zupełnie te same dwa wytwory reakcji.

3. — Zamierzając osiągnąć większą wydajność związku krystalicznego, sposób wykonania reakcji zmieniono jeszcze raz: do zawiesiny proszku forminy w eterze wkraplano pod silnem mieszadłem bezwodnik octowy nierozcieńczony w stosunku mol na mol i 2 mole odczynnika. Wkraplanie prowadzono bardzo wolno, temp. nie podwyższała się wcale. Przy sposobie tym, z powodu mieszania cieczy, nie można było wyosobnić wcale czystych kryształków substancji pierwszej, gdyż zlepiały się one z forminą niezmienioną. Do eteru przechodził tylko związek drugi o p. t. 187—187°, który wykrystalizował z przesączu w ilości nie większej, niż za pierwszym razem. Wynika z tego, iż zwiększenie wydajności związku powyższego w reakcji tej nie jest możliwe.

II. Działanie chlorku benzoilowego na forminę

1. — Najpierw zastosowano na mol forminy 2 mole odczynnika. 14 g forminy rozpuszczono w 50 ccm wody, oziębiono w wodzie z lodem, dodano roztwór 8 g NaOH w 40 ccm wody i wśród skłócania wkraplano chlorek benzoilowy, dodając dalsze porcje tegoż dopiero po zniknięciu zapachu poprzedniej. Wkraplaniu odczynnika towarzyszy nieznaczne podwyższanie się temp. cieczy, którą utrzymywano w granicach 8—12°. W miarę benzoilowania wydzielały się kłaczki substancji białej, łączące się stopniowo na zlepek jednolity, unoszący się w cieczy w postaci placka lub kuli. Po skończonej reakcji zlano ciecz i zlepek wykłócono najpierw z zimną, potem z ciepłą wodą. Miękł on przytem, topiąc się częściowo, co ułatwiało wymycie masy. Po zlaniu cieczy zlepek oblano alkoholem i ogrzano. Topił się on, w części rozpuszczając się, w części zaś rozpadając na drobne, białe kryształki, które rozpuściły się w większej ilości wrzącego alkoholu, pozostała tylko nieznaczna ilość drobnych kryształów NaCl. Roztwór przesączono i pozostawiono do krystalizacji.

W mieszaninie kryształów odsączonych stwierdzono obecność dwu rodzajów substancji krystalicznej: jednej o kształtach

bipiramidalnych, drugiej w postaci płytek kwadratowych, cieńszych i grubszych, aż do postaci kostek. W celu usunięcia możliwych jeszcze w mieszaninie kryształków soli, substancję rozpuszczono w chloroformie i przesączono, przesącz rozcieńczono równą ilością alkoholu i znacznym nadmiarem eteru. Eteru można nie stosować, skoro roztwór chloroformowy odparować i roztwór stężony rozcieńczyć alkoholem. Wykrystalizowuje zeń masa kryształów, zawierająca nadal obie postaci krystaliczne. Korzystając jednak z widocznej różnicy rozpuszczalności obu postaci w alkoholu, drogą krystalizacji cząstkowej, zresztą bardzo długotrwałej i żmudnej, zdołano wreszcie wydzielić oba rodzaje kryształów. Są to związki następujące (rys. 8 i 9).

Związek pierwszy

Cechy zewnętrzne: kryszt. silnie błyszczące, bezbarwne, czepiające się palców i przedmiotów przy dotykaniu i trudno odpadające. Z powodu własności tej (elektryzacja) sprawiają wrażenie wilgotnych. P. t. 220—221°, topnienie poprzedza mięknięcie substancji.

Rozpuszczalność: w wodzie — wcale, w eterze bardzo mało, w alkoholu wrzącym nieźle, w chloroformie wrzącym łatwo, w bromoformie wrzącym łatwo, w benzenie prawie wcale, w kwasie octowym wrzącym łatwo.

Własności chemiczne: kryszt. rozpuszczczają się w kwasie siarkowym stęż. Po rozcieńczeniu wodą strąca się substancja biała, krystaliczna, zaś podczas gotowania (również z HCl) wydziela się formaldehyd, w roztworze pozostaje siarczan amonu i kryształki kwasu benzoesowego, p. t. 120—121°.

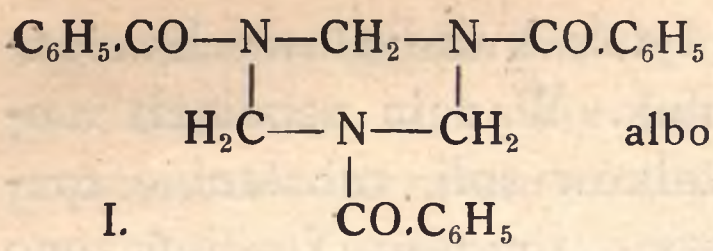
Analiza. 0,0259 g subst. 0,06827 g CO_2 i 0,0125 g H_2O.—0,02995 g subst. 2,874 ccm N (721,88 mm. 19,8°). Znal. C — 71.69, H — 5.40, N — 10.48%. N met. Kjeldahla 10.48. Dla ($CH_2N.CO.C_6H_5$) oblicz. C — 72.18, H — 5.26, N — 10.53%.

Ciężar cząsteczk. oznaczono metodą ebuljoskopową w chloroformie:

$$M = \frac{K \cdot S}{L \cdot \Delta} = \frac{3880 \times 0{,}7872}{94{,}2 \times 0{,}082} = 395{,}4$$

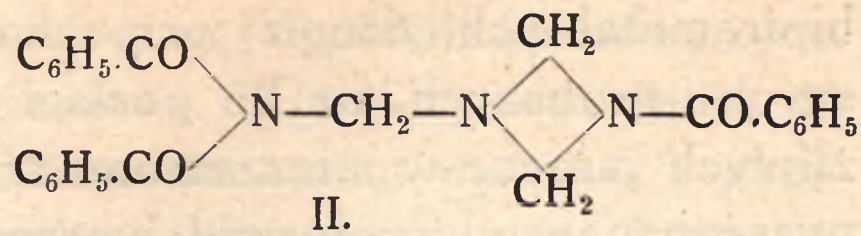
Dla $(CH_2N.CO.C_6H_5)_3$ oblicz. 399.

Związek zbadany jest trójmetyleno-trójbenzoilo-trójaminą o budowie:

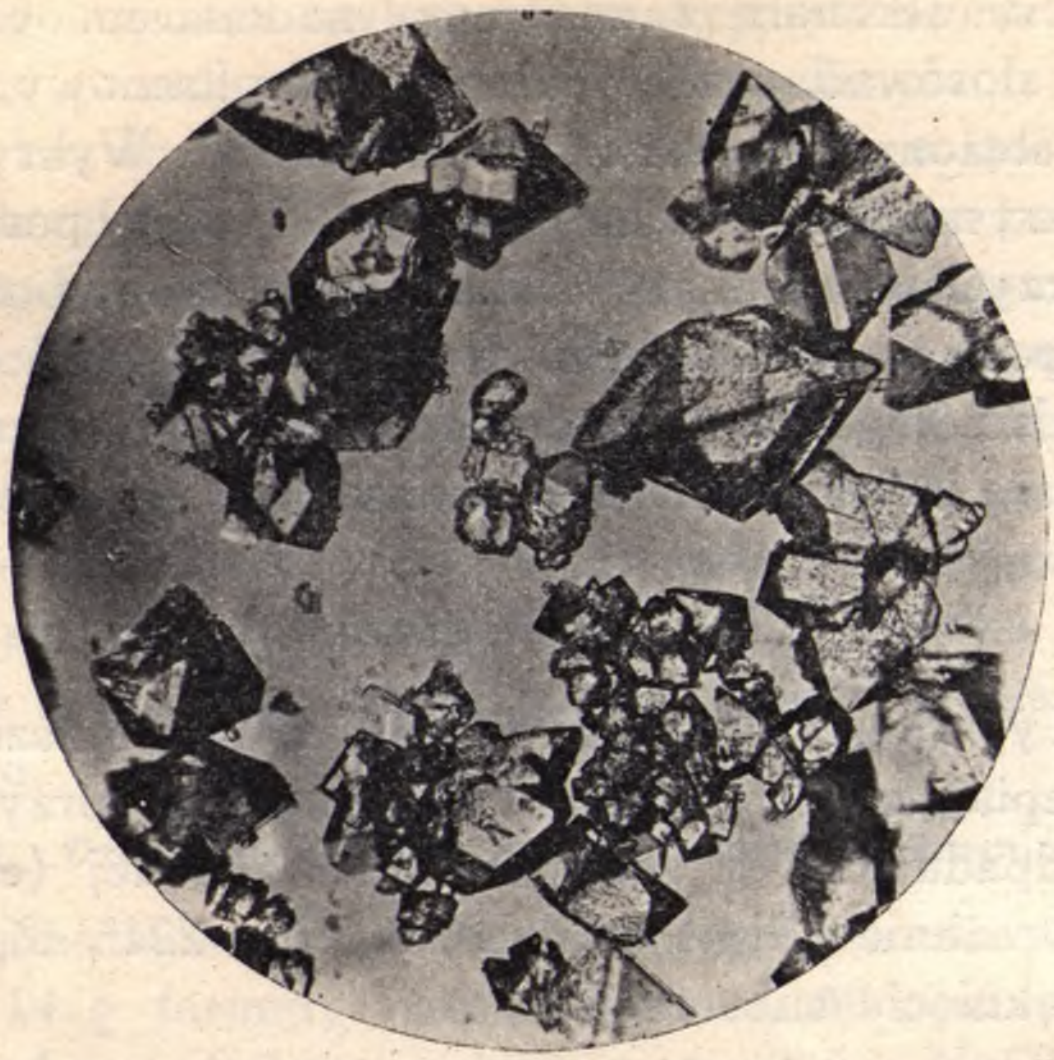


I.

albo też



II.



Rys. 8

Dla powodów, wyłożonych w części teoretycznej, zmuszeni jesteśmy przyjąć budowę II, w myśl której związek jest dwumetyleno-(N-benzoilo-N_1-metyleno-dwubenzoiloamino)-dwuaminą. Wobec otrzymania tegoż związku w inny sposób i bez obecności towarzyszącego mu związku wyżej topliwego, p. t. dla związku zupełnie czystego ustalono na 218—219°.

Związek drugi

Cechy zewnętrzne: kryszt. bezbarwne o połysku b. niewielkim, w skupieniu mają postać proszku białego, sypkiego, nie czepiającego się przy dotknięciu. P. t. 267—268°.

Rozpuszczalność: w wodzie wcale, w eterze b. trudno, w chloro- i bromoformie wrzącym łatwo, w benzenie prawie wcale, w kw. octowym wrzącym łatwo, w zimnym b. trudno.

Własności chemiczne: te same, co i dla związku poprzedniego.

Analiza. 0,0340 g subst. 0,08975 g CO_2 i 0,01615 g H_2O.—0,0257 g subst. 2,39 ccm N(748,66 mm, 20,4°). Znal. C — 72,00, H—5,32, N — 10,63%. N met. Kjeldahla 10,49. Dla ($CH_2N.CO.C_6H_5$) oblicz. C — 72,18, H — 5,26, N — 10,53%.

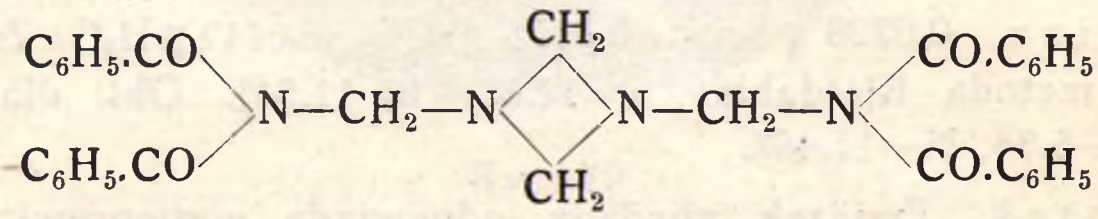
Ciężar cząsteczk. oznacz. metodą ebuljoskopową w chloroformie[1]:

$$M = \frac{K \cdot S}{L \cdot \Delta} = \frac{3880 \times 1,1235}{96,59 \times 0,093} = 486$$

Dla $(CH_2N.CO.C_6H_5)_3$ obliczono — 399. Dla $(CH_2N.CO.C_6H_5)_4$ — 532.

Rys. 9

Związek zbadany jest dwumetyleno-N-N_1-bis-(metyleno-dwubenzoilo-amino)-dwuaminą $(CH_2N.CO.C_6H_5)_4$ o budowie:



2. — Benzoilowanie wykonano powtórnie, stosując na mol forminy 6 moli odczynnika. — 14 g forminy rozp. w 80 ccm wody, dodano roztwór 24 g NaOH w 60 ccm wody i 85 g chlorku benzoilowego, wkraplając go, jak za pierwszym razem.

[1]). W celu sprawdzenia działania ebuljoskopu i własności chloroformu oznaczono ciężar cząst. dwufenyloaminy.

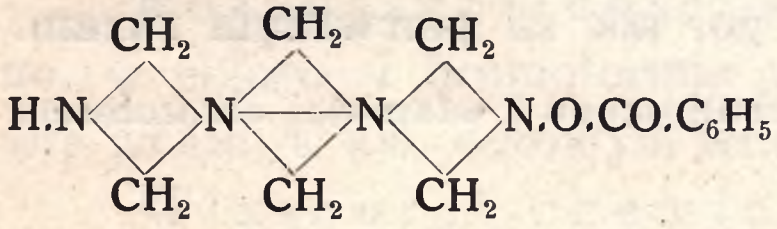
Znal. $M = \frac{K \cdot S}{L \cdot \Delta} = \frac{3880 \times 0,9591}{98,27 \times 0,222} = 170,6$. Dla $C_{12}H_{11}N$ oblicz. 169,1.

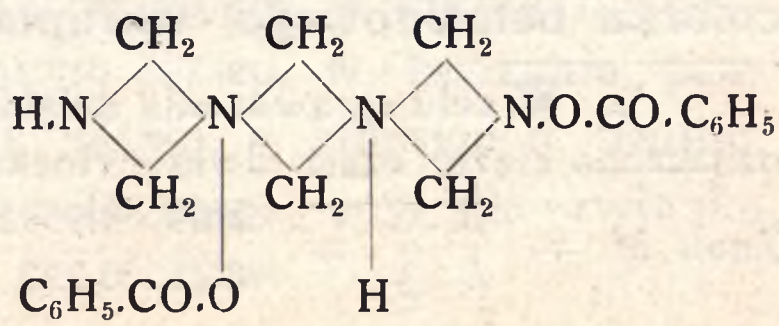
Okazało się, iż nie mógł być związany wszystek chlorek, odczynnik reagował pod koniec coraz trudniej, pozostało go jeszcze 14 g. Utworzył się duży zlepek biały, który wymyto i rozpuszczono we wrzącym alkoholu; rozpadł się on przytem na proszek biały, krystaliczny. Nie usiłowano rozpuścić go całkowicie, lecz roztwór przesączono, kryształy wymyto i przesącz pozostawiono do krystalizacji. Otrzymane zeń kryształy, wraz z poprzedniemi, rozpuszczono w chloroformie, przesączono, roztwór zagęszczono przez odparowanie, rozcieńczono równą ilością alkoholu i dużym nadmiarem eteru. Po 24 godz. wykrystalizowała masa drobnych kryształków, które odsączono, przesącz poddano destylacji i pozostałość, po odpędzeniu z łaźni chloroformu, krystalizowano z alkoholu. Również z alkoholu krystalizowano dalej kryształy już odsączone poprzednio.

Stosując krystalizację cząstkową z alkoholu, zdołano wyosobnić z mieszaniny dwie frakcje krystaliczne główne, łatwiej i trudniej rozpuszczalną, zupełnie identyczne z opisanemi wyżej. Ze wszystkich zaś przesączów, poczynając od najpierwszego, aż do ostatniego, po ich złączeniu i żmudnem usuwaniu wciąż jeszcze obecnych związków głównych, wyosobniono jeszcze trzeci wytwór reakcji, łatwo rozpuszczalny w alkoholu i krystalizujący się w długich igłach (rys. 10). P. t. 187 — 188°. Kryształy nierozp. się w wodzie, natomiast łatwo w alkoholu, chloro- i bromoformie gorącym, trudniej w eterze etylowym i octowym. Gotowane z rozc. kwasami, rozpadają się na formaldehyd, kwas benzoesowy i sól amonową.

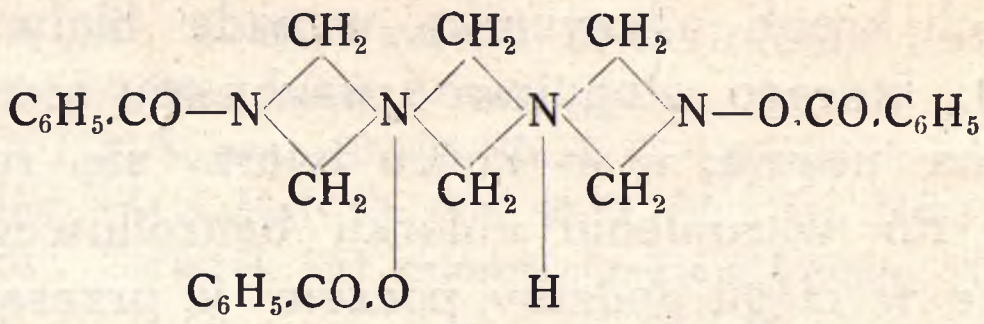
Analiza. 0,0228 g subst. 0,0556 g CO_2, 0,0117 g H_2O. Znal. C—66.51, H—5,74; N metodą Kjeldahla: a) 11.60, b) 11,54%. Obl. dla $C_{27}H_{28}N_4O_5$: C—66,39, H—5.74, N—11,48%.

Wniosek. Związek zbadany odpowiada wytworowi przyłączenia 3 cząsteczek kwasu benzoesowego do forminy, czyli pełnego nasycenia tej zasady. Wytwory przyłączenia jednej i dwu cząsteczek tego kwasu będą odpowiadały budowie:





W związku ostatnim jeszcze jeden atom wodoru da się podstawić rodnikiem kwasowym z wydzieleniem cząsteczki wody, prowadząc do pochodnej o budowie:



Benzoilo-dwubenzoesan forminy

Po wydobyciu powyższego związku wyosobniono z przesączu jeszcze niewielką ilość blaszek kwasu benzoesowego, p. t. 120—121. Obecność kryształków tego związku dostrze-

Rys. 10

żono już wcześniej w różnych chwilach krystalizacji; nie może zatem dziwić, iż wśród wytworów benzoilowania forminy znalazł się również i wytwór przyłączenia się tego kwasu do obecnej jeszcze forminy niezmienionej, mimo, iż drogą współdziałania bezpośredniego forminy i kwasu benzoesowego otrzymać takiego wytworu przyłączenia nie zdołano.

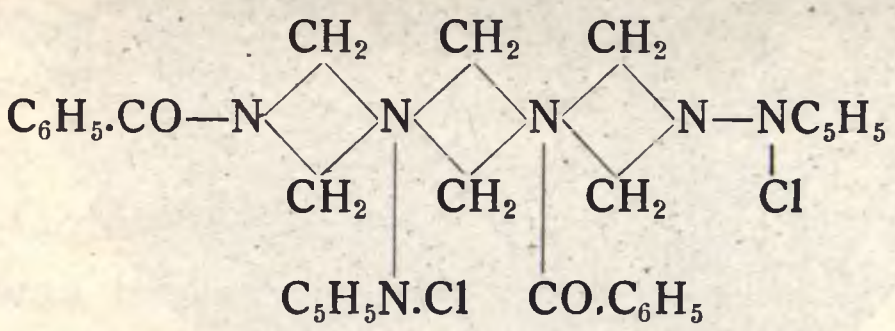
3. — Benzoilowanie w obecności pirydyny. 14 g forminy rozpuszczono w stosownej ilości chloroformu na

zimno, dodano 32 g pirydyny i pod szybkiem mieszadłem wkroplono (1 kropla na sekundę) 29 g chlorku benzoilowego. Mieszaniny nie chłodzono, gdyż temp. prawie się nie zmienia. Już od pierwszych kropli odczynnika wypada biały osad krystaliczny (ígły), którego stopniowo przybywa, zaś po pewnym czasie zwolna ubywa, i w końcu tworzy się roztwór niemal przejrzysty. Po wkropleniu chlorku benzoilowego ciecz mieszano jeszcze w ciągu godziny, poczem ją przesączono. Część tego przesączu wkroplono do nadmiaru suchego eteru. Strąca się przytem biały, pulchny, sypki osad. Odsączono go, wymyto eterem, przeniesiono do naczynia i umieszczono w eksikatorze, który silnie ewakuowano. Pulchny z początku osad, po odparowaniu eteru i podniesieniu się temp. zlepia się i tworzy masę półstałą, łatwotopliwą.

Analiza wykazała zawartość 12,78% Cl i 28,00% pirydyny, którą oznaczono w sposób następujący: 1,5 g subst. ogrzewano w ciągu 1 godz. na łaźni z kwasem azotowym stężonym. Azot forminowy utlenia się przytem, natomiast pirydyna pozostaje nietknięta. Roztwór rozcieńczono i destylowano z nadmiarem ługu, chwytając pirydynę w 0,1-n kwasie solnym, którego nadmiar po destylacji miareczkowano ługiem.

Dla $C_{30}H_{32}O_2N_6Cl_2$ oblicz. Cl — 12.28%, pirydyny — 27,27%.

Wniosek: Substancja jest dwubenzoilo-dwuchloropirydyno-forminą:

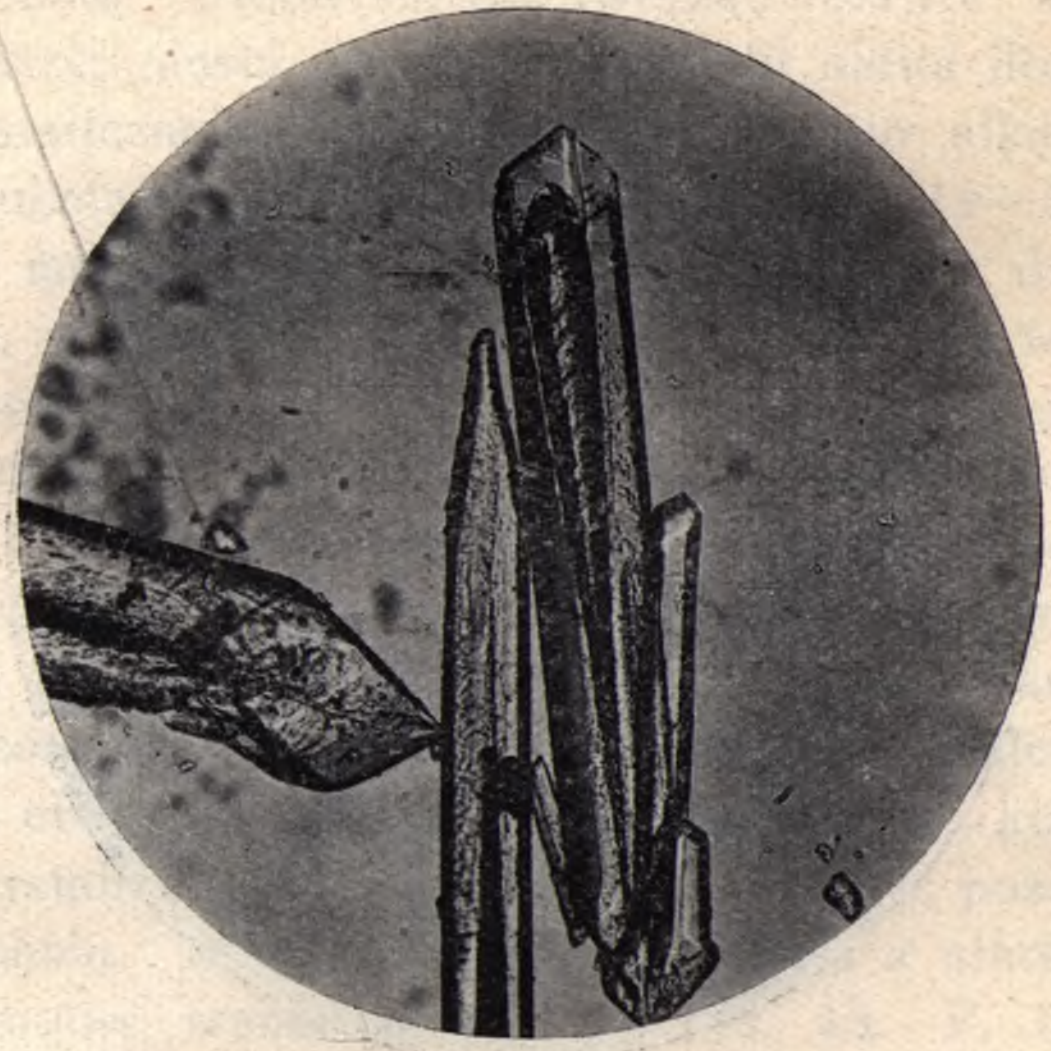


Resztę pozostałą roztworu chloroformowego, otrzymanego po benzoilowaniu, wykłócono parokrotnie z wodą, oddzielono roztwór chloroformowy i osuszono go wyprażonym siarczanem sodu. Po przesączeniu po pewnym czasie wydzielił się z przesączu biały, pulchny osad, który odsączono. Osad ten rozpuszczał się częściowo w alkoholu, dzięki czemu oddzielono część trudno rozpuszczalną od przesączu. Przesącz pozostawiony do krystalizacji wydzielił dwa rodzaje kryształów prawie przejrzystych: igły zakończone spiczasto z jednego końca i piękne kryształy w postaci wielościanów niesymetrycznych. Wobec niewielkiej ilości igieł, oddzielono je z mieszaniny mechanicznie

(rys. 11). Rozpuszczają się w wodzie łatwo, w chloroformie i alkoholu trudniej, w eterze są prawie nierozpuszczalne. Podczas gotowania z kwasami rozc. rozpadają się na formaldehyd i sól amonową. P. t. 185° wśród brunatnienia i rozkładu.

Analiza. 0,0288 g subst. 0,04331 g CO_2, 0,01965 g H_2O.—0,0218 g subst. 5,92 ccm N (755,8 mm, 20,5°). Znal. C — 41,02, H — 7,63, N — 31,02, Cl — 20,20. Oblicz. dla $C_6H_{13}N_4Cl$: C — 40,77, H—7,44, N—31,73, Cl—20,07.

Wniosek: Związek jest chlorowodorkiem forminy $(CH_2)_6N_4.HCl$.

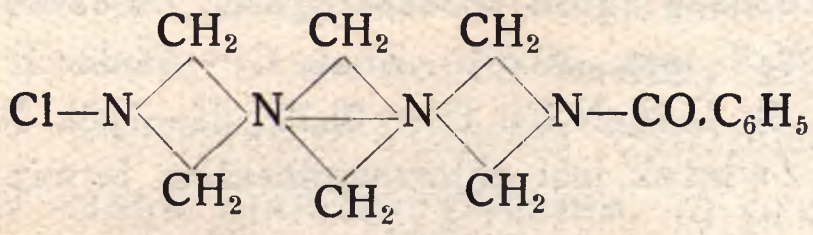


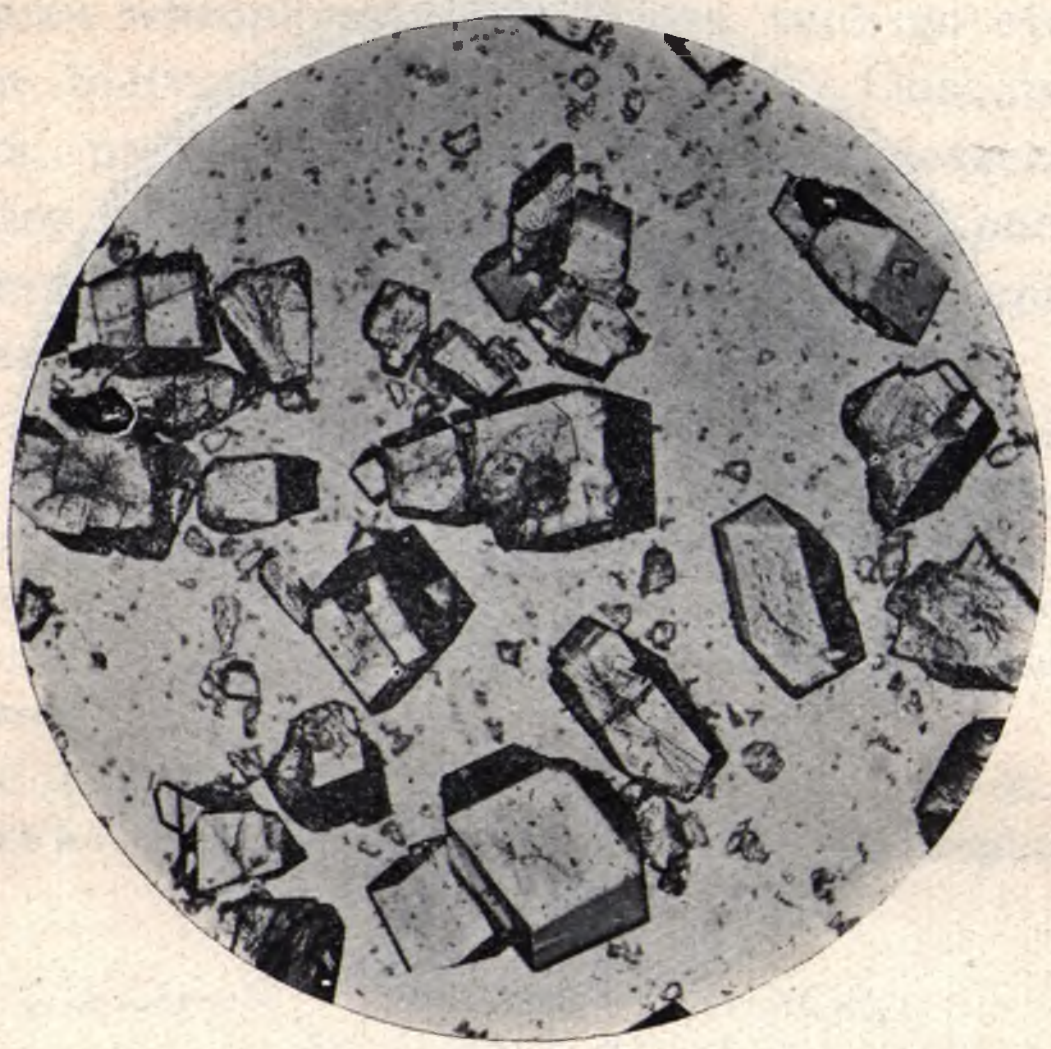
Rys. 11

Drugi rodzaj kryształów po wybraniu igieł przekrystalizowano ponownie z alkoholu, otrzymując wielościany o p. t. 189—190° (rys. 12), rozp. w wodzie. W chloroformie, nawet wrzącym, kryształy ponownie są już bardzo trudno rozpuszczalne, znacznie łatwiej w alkoholu. Należy dodać, iż podczas innej próby benzoilowania forminy po skończonej reakcji pozostała w chloroformie część substancji nierozpuszczona. Po jej odsączeniu i przekrystalizowaniu z alkoholu otrzymano wyłącznie tylko te same kryształy o p. t. 189—190°. Substancja trudno rozpuszcza się w chloroformie i przy użyciu mniejszej jego ilości pozostaje częstokroć nierozpuszczona. Gotowana z kwasami rozc., rozpada się na formaldehyd, sól amonową i kwas benzoesowy.

Analiza: 0,0302 g subst. 0,0614 g CO_2, 0,01619 g H_2O. Znal. C—55.47, H — 6,00. N metodą Kjeldahla 20,34. Cl — 12.50. Dla $C_{13}H_{17}ON_4Cl$ oblicz. C—55,59, H—6,12, N—19,96, Cl—12,63.

Wniosek: Związek jest chlorobenzoilo-forminą:





Rys. 12

Oddzielona od mieszaniny chlorowodorku forminy i chlorobenzoilo-forminy, substancja trudno rozpuszczalna w alkoholu, została przekrystalizowana z większej ilości tegoż. Tworzy ona piękne wielościany tabliczkowate (rys. 13) o p. t. 235—236°. W reakcji opisanej powstaje ona w ilości niewielkiej, z większą natomiast wydajnością otrzymano ją przy następnym sposobie postępowania.

Po benzoilowaniu forminy w chloroformie sposobem przytoczonym przesączony roztwór chloroformowy wykłócono z wodą, która rozpuszcza utworzoną chlorobenzoilo-pirydynę i ewent. nadmiar forminy niezmienionej oraz rozkłada dwubenzoilo-dwuchloropirydyno-forminę. Do roztworu wodnego przechodzi rów-

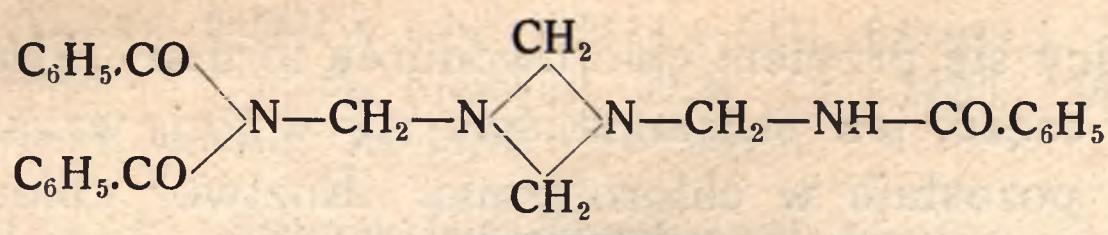
nież tworzący się przytem chlorowodorek forminy, którego tylko nieznaczna część, jak przekonaliśmy się wyżej, wraz z chlorowodorkiem pozostaje w chloroformie. Roztwór chloroformowy osuszono i stężono przez odpędzenie większej części chloroformu z łaźni wodnej, poczem wylano, mieszając, do $1^1/_2$ litra eteru. Strąciła się przytem substancja biała, tworząc lepki zlepek. Zlano eter, zlepek opłókano eterem i oblano niewielką ilością alkoholu. Stopił się on, tworząc roztwór, który po dodaniu większej ilości alkoholu wydzielił obfitą ilość substancji białej, krystalicznej. Odsączono ją, wymyto alkoholem i wysuszono. Substancja ta topiła się w granicach 219—228°. Stwierdzono pod mikroskopem, iż składała się ona z dwu rodzajów kryształów, z których jedne podobne były do wymienionych wyżej, drugie zaś, występujące w ilości mniejszej, miały postać igiełkowatych słupków. Kryształy te oddzielono najpierw zapomocą alkoholu, który znacznie łatwiej rozpuszcza igły, potem jeszcze przez ogrzewanie z eterem octowym, który igły rozpuszcza dobrze, natomiast tamte kryształy bardzo trudno. Z przesączów alkoholowych, po ich stężeniu wydobyto jeszcze sporą ilość obu związków, w szczególności igieł, które ostatecznie przekrystalizowano: igły z eteru octowego, pozostałe kryształy z alkoholu. Substancja krystalizowana z alkoholu ma postać kryształów wyobrażonych na rys. 13. P. t. 235—236°. Rozpuszcza się łatwo w gorącym chloroformie i kwasie octowym, w eterze etylowym bardzo trudno, w octowym nieco łatwiej, w benzenie jest nierozpuszczalna. Gotowana z kwasami rozc., rozpada się na formaldehyd, kwas benzoesowy i sól amonową.

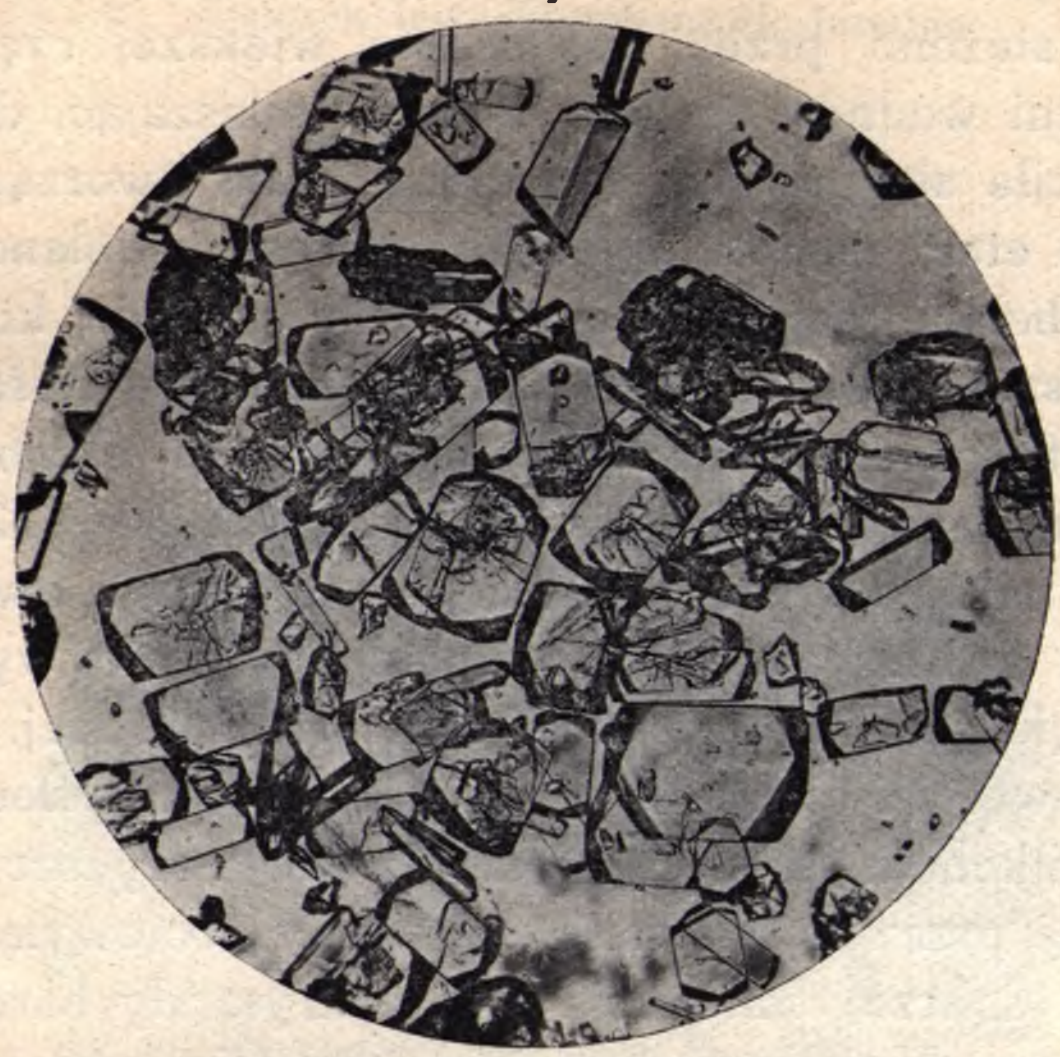
Analiza. 0,02237 g subst. 0,573 g CO_2, 0,0116 g H_2O.—0,0233 g subst. 2,66 ccm N (735,52 mm, 18,5°). Znal. C—69,85, H—5,78, N—13,11. N metodą Kjeldahla N—13,26. Dla $C_{25}H_{24}O_3N_4$ obl. C—70,09, H—5,65, N—13,10.

Ciężar cząsteczk. oznacz. metodą ebuljoskopową w chloroformie:

$$M = \frac{K.S}{L.\Delta} = \frac{3880 \times 1{,}3942}{94{,}69 \times 0{,}141} = 405{,}1. \text{ Obl. } 428.$$

Wniosek: związek jest dwumetyleno-(N-metyleno-dwubenzoiloamino-N_1-metyleno-benzoiloamino)-dwuaminą:





Rys. 13

We wszystkich przypadkach benzoilowania w obecności pirydyny, prócz związków opisanych, z pośród wytworów reakcji wyosobniono jeszcze związek łatwo rozpuszczalny w chloroformie i alkoholu. Wydobyto go przeto z przesączów, pozostałych po oddzieleniu związków rozpuszczalnych trudniej i ostatecznie oczyszczono przez krystalizację z eteru octowego. Krystalizuje się on w długich, jedwabistych igłach o p. t. 216—217°. Jest to metyleno-dwubenzamid, który w ilości większej otrzymano również w reakcji następnej.

4. — Benzoilowanie w obecności sody.—14 g forminy rozp. w chloroformie, dodano 23 g sody sproszkowanej i wkroplono (1 kr. na sekundę) 56 g chlorku benzoilowego. Z początku mieszanina ogrzała się nieznacznie, szybko jednak oziębiła się samorzutnie i reakcja przebiegała do końca wśród pochłaniania ciepła. Wobec tego drugą połowę bezwodnika wkroplono w tempie szybszem (2 kr. na sekundę). Mieszaninę pozostawiono na 3 godziny, poczem roztwór chloroformowy przesączono i osad wymyto. Roztwór przejrzysty, pachnący

jeszcze silnie chlorkiem benzoilowym i formaldehydem, wylano do 2 l eteru. Ciecz stała się mleczną i po krótkim czasie wydzielila masę białą, krystaliczną, osiadającą na ścianach i dnie zlewki. Skoro kryształy opadły i roztwór przejaśnił się, zlano eter, substancję pozostałą wymyto dobrze eterem i w zlewce wysuszono na łaźni. Uchodził z niej przytem formaldehyd, co świadczy o jego adsorbcji przez kryształy podczas reakcji. Sypką zupełnie substancję rozpuszczono we wrzącym alkoholu, przesączono i pozostawiono do krystalizacji. Wydzieloną masę kryształów bipiramidalnych, nie zawierających domieszki żadnego innego związku, przekrystalizowano ponownie z alkoholu. Okazało się, iż jest to ten sam związek, który otrzymano podczas benzoilowania w wodzie (rys. 8), z tą tylko różnicą, że czystszy, ponieważ nie towarzyszy mu drugi, trudniej topliwy wytwór reakcji. Związek tworzy się z dużą wydajnością, p. t. 218—219°.

Analiza. 0,02604 g subst. 0,06875 g CO_2. 0,01238 g H_2O. Znal. C—72.06, H—5,32. N met. Kjeldahla 10.48. Dla $(CH_2N.CO.C_6H_5)_3$ oblicz. C—72,18, H—5.26, N—10,53.

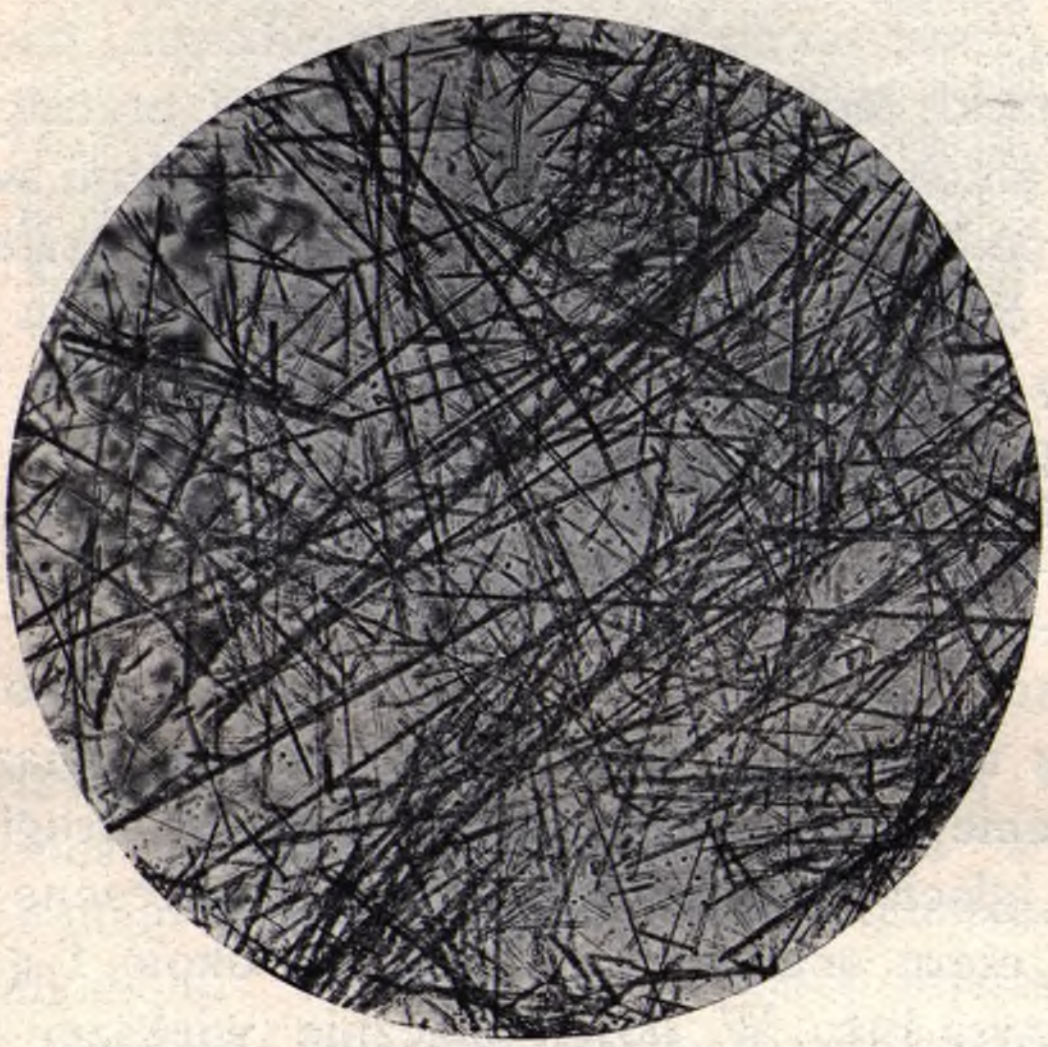
Przesącz alkoholowy po krystalizacji stężono i ponownie wydobyto z niego drugą frakcję tego samego związku, a przez dalsze stężenie wyosobniono jeszcze związek drugi, krystalizujący się w igłach jedwabistych, które oczyszczono przez krystalizację z eteru octowego. Otrzymano około 1 g igieł o p. t. 216—217° (rys. 14). W ilości znacznie większej związek ten otrzymano z roztworu eterowego, pozostałego po strąceniu wytworów benzoilowania w chloroformie eterem. Naczynie z eterem pozostawiono na czas dłuższy bez przykrycia. Po paru dniach zebrał się na dnie osad biały, który odsączono. Składał się on z igieł, które przekrystalizowano z eteru octowego. Przesącz eterowy po paru dniach wydzielił nową porcję tego samego związku, który wydobyto ponownie. W ten sposób niemal aż do ostatka roztwór eterowy dostarczał po trosze materjału, który zbierano i ostatecznie oczyszczono przez krystalizację z eteru. Otrzymano około 5 g związku, topiącego się w 216—217°. Jest on nierozpuszczalny w wodzie, alkaljach i kwasach rozc., rozpuszcza się w kw. siarkowym stęż., kw. octowym, w alkoholu, chloroformie. Gotowany z kw. siarko-

wym rozc., rozpada się na formaldehyd i amid benzoesowy, który po ostygnięciu cieczy wydziela się w postaci krystalicznej. P. t. 127—128°.

Analiza. 0,03585 g subst. 0,09305 g CO_2, 0,01745 g H_2O.—0,0192 g subst. 1,936 ccm N(747,21 mm, 19°). Znal. C — 70,88, H — 5,46, N — 11,21, N metodą Kjeldahla 11,32. Dla $(C_6H_5.CO.NH)_2CH_2$ oblicz. C—70,89, H—5,55, N — 11,03.

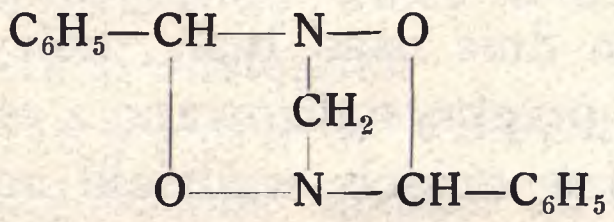
Ciężar cząsteczk. oznacz. ebuljoskopowo w chloroformie:

$$M = \frac{K.S}{L.\Delta} = \frac{3880 \times 1{,}0282}{96{,}98 \times 0{,}166} = 248, \text{ obl. } 256.$$

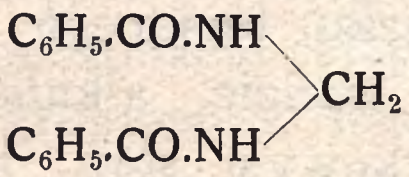


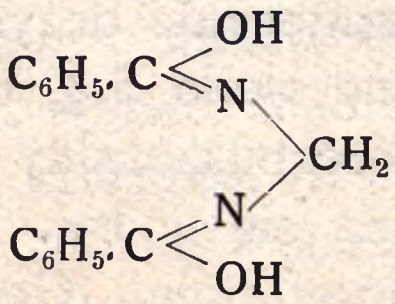
Rys. 14

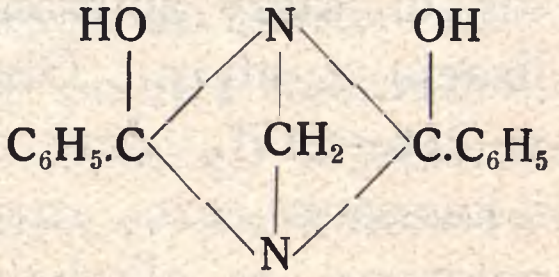
Wniosek: związek jest metyleno-dwubenzamidem. Przyjęto dlań budowę:



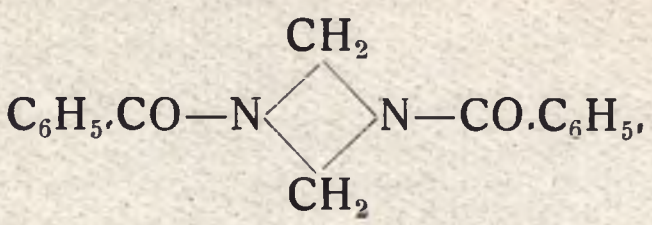
która najlepiej tłumaczy własności związku. Z trzech możliwych jeszcze wzorów:

1. 

2. 

3. 

żaden nie może być brany pod uwagę, ponieważ pierwszy pociągałby za sobą możliwość dalszej kondensacji związku z formaldehydem na pochodną dwumetylenową:



drugi zaś i trzeci pociągałby za sobą rozpuszczalność związku w alkaljach. Żadnej z tych własności związek powyższy nie okazuje. Wzór przyjęty lepiej tłumaczy też rozpad hydrolityczny związku na amid benzoesowy i formaldehyd.

III. Benzoilowanie pięciometyleno-dwuacetylo-czteroaminy

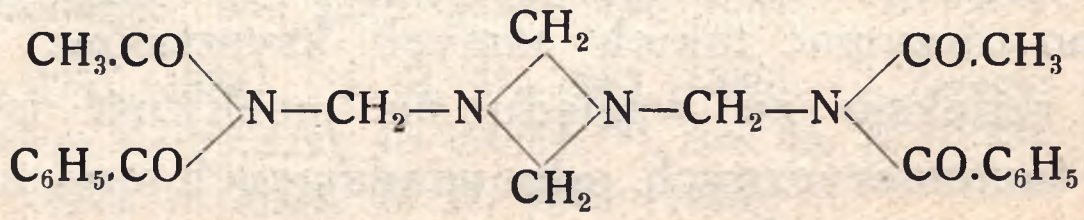
8,5 g pięciometyleno-dwuacetylo-czteroaminy, otrzymanej sposobem podanym na str. 107 rozpuszczono w 80 ccm wody, dodano roztwór 5 g NaOH w 15 ccm wodv i wśród chłodzenia zimną wodą wkroplono 11,5 g chlorku benzoilowego. Wydzielają się przytem stopniowo białe kłaczki nierozpuszczalne w wodzie i ługu, które odsączono, wymyto wodą i bez suszenia przekrystalizowano z wrzącego alkoholu. Ze stygnącej cieczy szybko wydzielają się długie słupki igiełkowate (rys. 15), p. t. 256°. Związek rozpuszcza się łatwo w chloro- i bromoformie wrzącym, b. trudno w benzenie i eterze. Gotowany z kwasami rozc., rozpada się na formaldedyd, kwas benzoesowy i sól amonową.

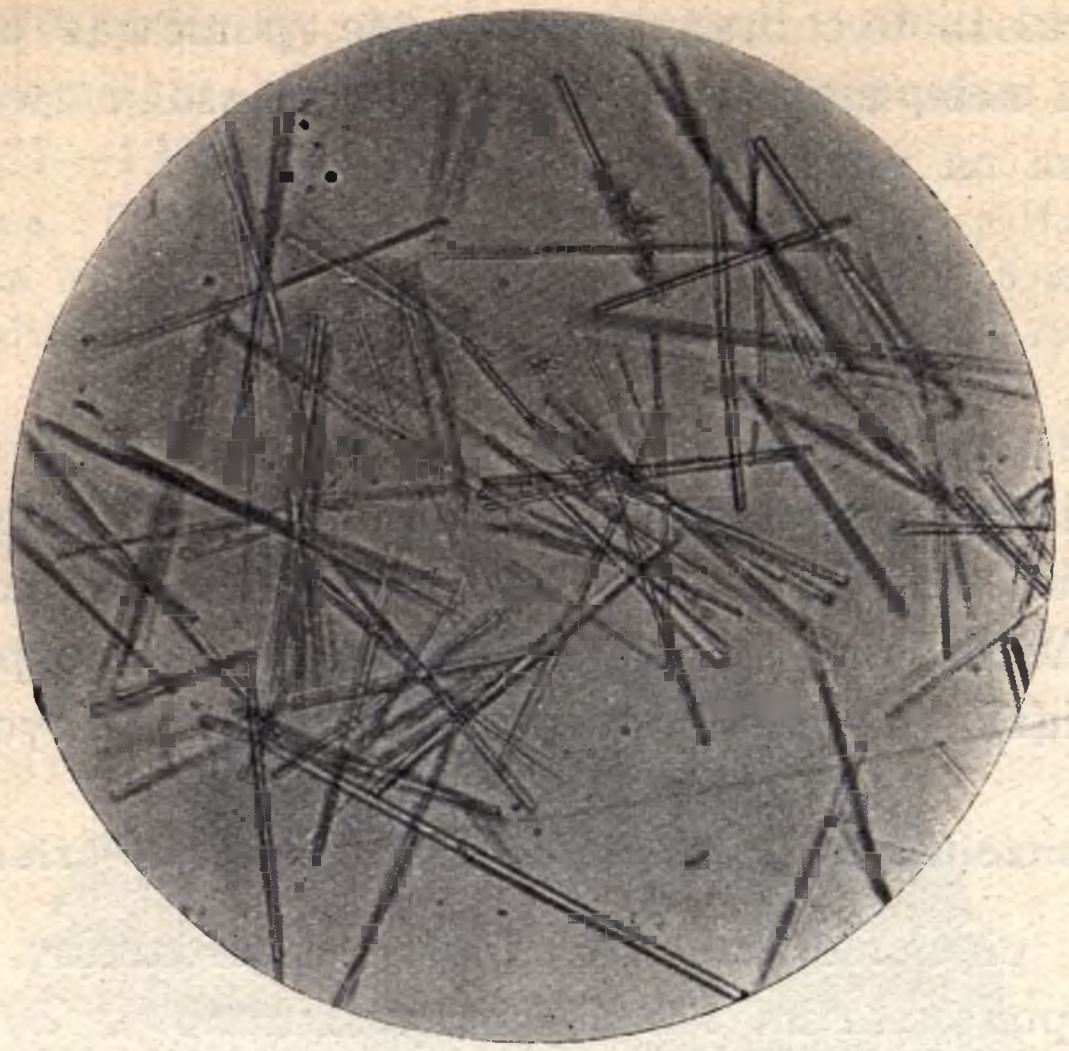
Analiza: 0,0246 g subst. 0,0582 g CO_2, 0,0130 g H_2O. — 0,0262 g subst. 2,175 ccm N(734,9 mm, 16,5°). Znal. C—64,52, H—5,91, N—13,82. Dla $C_{22}H_{24}O_4N_4$ obl. C—64,67, H—5,92, N—13,73.

Ciężar cząsteczk. oznacz. ebuljoskopowo w chloroformie:

$$M = \frac{K.S.}{L.\Delta} = \frac{3880 \times 0{,}7935}{93{,}55 \times 0{,}079} = 416.6,\ \text{obl. } 408.$$

Wniosek: związek jest dwumetyleno-N,N_1-bis-(metyleno-acetylo-benzoiloamino)-dwuaminą o budowie:





Rys. 15

IV. Działanie kwasu azotawego na forminę

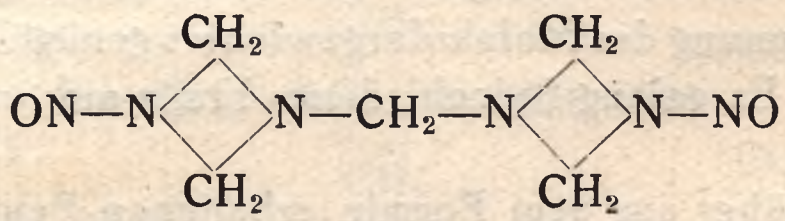
1. — 14 g forminy rozpuszczono w wodzie na roztwór nasycony, umieszczono w lodzie, dodano roztwór 14 g $NaNO_2$ w 50 ccm wody i wkroplono w tempie wolnem 23 g HCl (1,19) rozcieńczonego 50 ccm wody. Podczas wkraplania kwasu wydzielają się blado-żółtawe kryształki, wypływające na powierzchnię cieczy, pieniącej się i wydzielającej słaby zapach formaldehydu. Po wkropleniu kwasu mieszano jeszcze 10 min., poczem kryształy odsączono, wymyto wodą, wyciśnięto i wysuszono na powietrzu. Otrzymano ok. 12,5 g wytworu surowego, który przekrystalizowano z wrzącego alkoholu. Podczas krystalizacji dostrzeżono, iż wytwór otrzymany składa się ze związków rozpuszczalnych łatwiej i trudniej, krystalizujących się w wielościanach, p. t. 206° oraz długich do 5 ccm igłach, p. t. 200—202°. Budowa igieł pod mikroskopem sprawiała wrażenie, jakby igły te złożone były z drobnych wielościanów. Gdy jednak starano się materjał ten przekrystalizować ponownie, nie zdołano otrzymać takich samych kryształów. Okoliczność ta budzi refleksje ze względu na możliwość istnienia dwu związków tautomerycznych, odpowiadających temu samemu składowi (por. str. 98). Rzecz jest godna uwagi i z tego jeszcze

względu, iż Griess i Harrow [1] dla analogicznego wytworu nitrozowania forminy podają tylko p. t. 206—207°, natomiast Mayer [2] — 202—203°, nie wspominając nic o związku, mającym p. t. wyższy. W przyszłości zamierzamy do sprawy tej powrócić.

Analizowano związek o p. t. 206°. — 0,0274 g subst. 0,0324 g CO_2. 0,01305 g H_2O. Znal. C—32,25, H—5,33. Dla $C_5H_{10}O_2N_6$ obl. C—32,26.H—5,37.

Ciężaru cząsteczkowego oznaczyć nie można było ze względu na stopniowy rozkład związku podczas długiego gotowania (zapach metyloaminy w cieczy) oraz bardzo trudną rozpuszczalność w chloroformie. Kwas octowy również rozkłada związek.

Wniosek: związek jest pięciometyleno-dwunitrozo-czteroaminą.



2. — 14 g forminy rozpuszczono w 80 ccm wody, umieszczono w lodzie, dolano roztwór 34 g HCl (1,19) w 100 g wody i po oziębieniu wlano, mieszając, szybkim strumieniem roztwór 21 g azotynu sodowego w 50 g wody. Ciecz nieco rozgrzała się, wydzielając niewielką ilość żółtego gazu. Równocześnie wydzieliła się masa drobnych kryształów żółtawych oraz spora ilość formaldehydu. Kryształki odsączono, wymyto wodą, wyciśnięto i wysuszono na powietrzu. Po krystalizacji z alkoholu otrzymano duże, jasno-żółtawe blaszki przejrzyste, p. t. 106°, czyli ściśle ten sam, który przytacza Mayer (l. c.). Żadnego innego wytworu reakcji wyosobnić nie zdołano, wobec czego analizowanie związku powyższego, odpowiadającego trójmetyleno-trójnitrozo-trójaminie, uważano za zbyteczne.

Dział Chemji
Państwowego Zakładu Higjeny

Zusammenfassung

MIECZYSŁAW DOMINIKIEWICZ

Studien über die Struktur des Hexamethylentetramins*

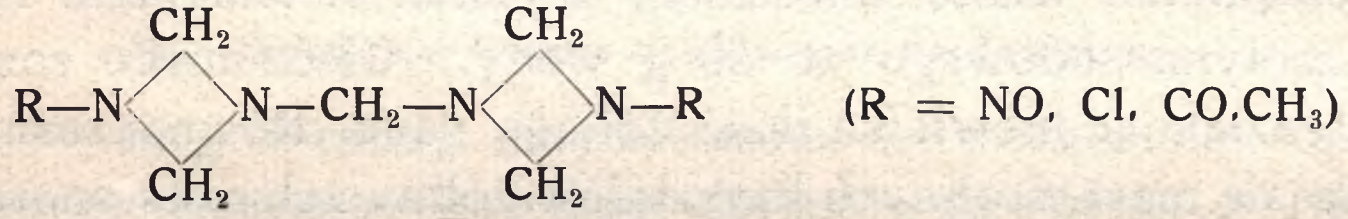
Die Kenntnis der Gitterstruktur des Formins seit Untersuchnngen von Dickinson und Raymond [3] wie auch Gonell und Mark [4] erleichtert die Erfor-

[1]). B. **21,** 2737 (1888). [2]) B. **21,** 2883 (1888). *) Zwecks Abkürzung bezeichnen wir diese Verbindung als Formin. [3]). Am. **45,** 22 (1923). [4]). Z. Phys. Chem. **107,** 181 (1923). H. Mark, B. **57,** 1820 (1924).

schung der chemischen Konstitution dieser Verbindung, da von allen vorgeschlagenen Formeln nur zwei diskutabel sind, nämlich die tetraedrische Formel von Duden und Scharf und die von Delepine bezw. van't Hoff. Tatsächlich erklärt aber keine Formel in genügender Weise die Reaktionen sowie Grundeigenschaften des Formins.

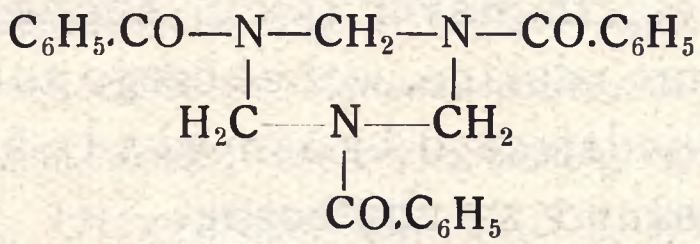
Die Untersuchungsergebnisse, welche Duden und Scharf zur Aufstellung seiner tetraedrischen Formeln geführt haben, berechtigen keinesfalls zur Annahme des Trimethylen-triamin-Ringes als fundamentalem Bestandteil des Moleküls. Zu dieser Annahme führten nur die scheinbaren Analogien; die Ringstruktur der durch Abbau des Formins erhaltenen Trimethylen-triaminderivaten konnte niemals experimentell festgestellt werden. In vorliegender Arbeit wurde bewiesen, dass diese Derivate ganz verschieden formuliert werden kennen, ohne dass die Notwendigkeit der Anerkennung ihrer Ringstruktur bestände. Die Bestimmung des Molekulargewichtes genügt leider zur Aufklärung dieser Frage nicht. Es gelang jedoch diese Frage auf experimentalem Wege näher aufzuklären.

Die bereits früher aus dem Formin erhaltenen Pentamethylen-tetramin-Derivate wurden durch ein neues Diacethyl-Derivat (F. 187—188°) bereichert und es konnte festgestellt werden, dass diese Verbindungen folgender Struktur entsprechen:

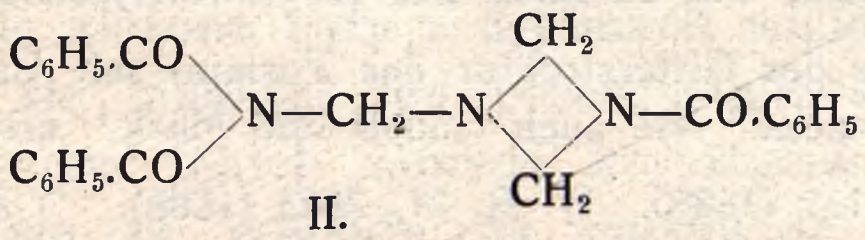


(R = NO, Cl, $CO.CH_3$)

Ein analoges Dibenzyol-Derivat kann nicht erhalten werden, da es, wie nachstehend bewiesen wurde, einer weiteren Benzoylierung zu einem Tribenzyol-Derivat unterliegt, für welches Duden und Scharf folgende experimentell ungenügend bewiesene Ringstruktur annahmen:



Diese Struktur entspricht dem dreifachen Polymer der einfachen Formel CH_2:N.CO.C_6H_5 (Methylenbenzamid), dementsprechend wäre diese Verbindung ein Kondensationsprodukt von $3CH_2O$ mit 3 Benzamid-Molekülen. Dem entgegen wurde festgestellt, dass das sich in dieser Reaktion bildende Benzamid mit CH_2O nur zu Methylen-dibenzamid $(C_6H_5.CO.NH)_2CH_2$ kondensiert. Das Trimethylen-tribenzoyl-triamin entspricht daher der Struktur:

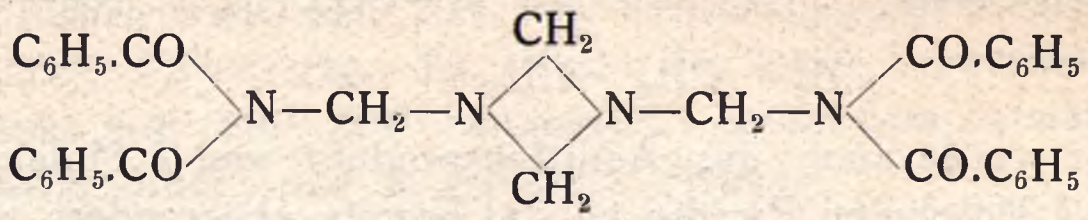


II.

Dimethylen-(N-benzoylamin-N_1-methylen-dibenzoylamin)-diamin, F. 218-219°

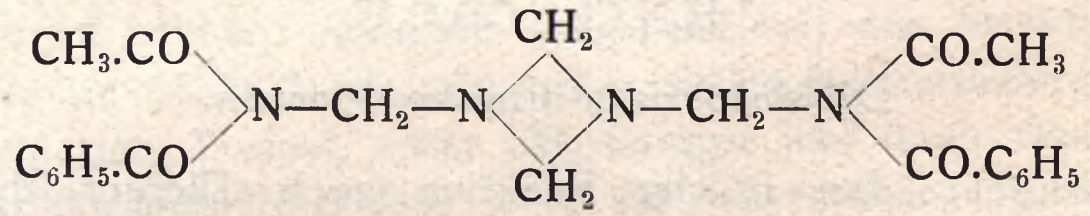
für welche auch die weiteren experimentell festgestellten Analogien sprechen.

Es wurde nämlich festgestellt, dass ein zweites Produkt der Benzoylierung des Formins in wässriger Lösung folgende Verbindung bildet:



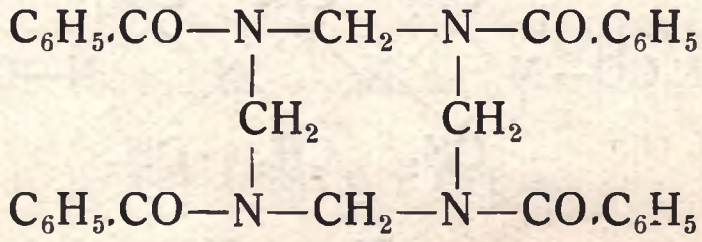
Dimethylen-N,N_1-bis-(methylen-dibenzoylamin)-diamin,
F. 267—268°

Diese Verbindnng wird über das Pentamethylen-dibenzoyl-tetramin gebildet, was dadurch bewiesen werden konnte, dass während der Benzoylierung des Pentamethylen-diacethyl-tetramins eine Verbindung von folgender Struktur erhalten wurde:



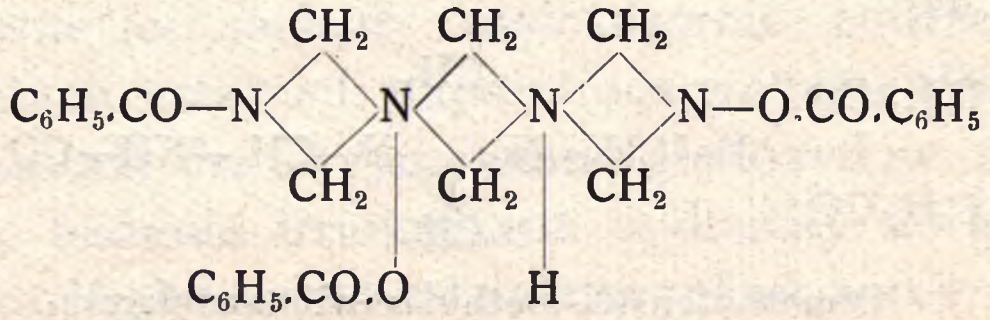
Dimethylen-N,N_1-bis-(methylen-acethyl-benzoylamin)-
-diamin, F. 256°

Durch Darstellung dieser Verbindungen wurde bewiesen, das ringförmige Tetramethylen-tetramin-Derivate, wie z. B.



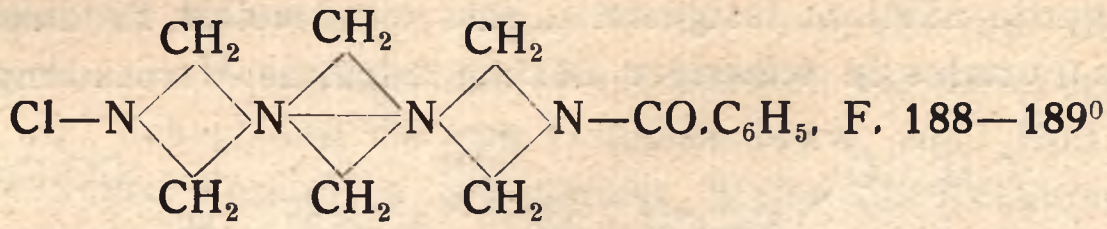
nicht existieren können, woraus hervorgeht, dass eine Ansammlung von vier Atomen des dreiwertigen Stickstofs in einem und demselben Tetramethylensystem überhaupt nicht möglich ist. Das spricht auch gegen die Formeln von Duden und Scharf sowie Delepine, da dieselben ganz unwillkürlich und direkt aus diesem Tetramethylen-tetraminringe bei Kondensation mit CH_2O entstehen müssten.

Als drittes Reaktionsprodukt wurde das Additionsprodukt von drei Benzoesäure-Molekülen an Formin, welches folgender Struktur entspricht, abgesondert:



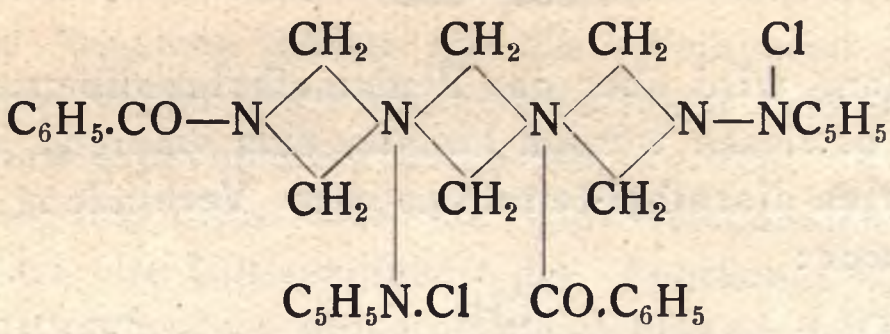
Hexamethylentetramin-benzoyl-dibenzoat, F. 218—219°

Bei der Benzoylierung des Formins in Chloroform bei Anwesenheit von Pyridin wurde Chlorbenzoylformin



F. 188—189°

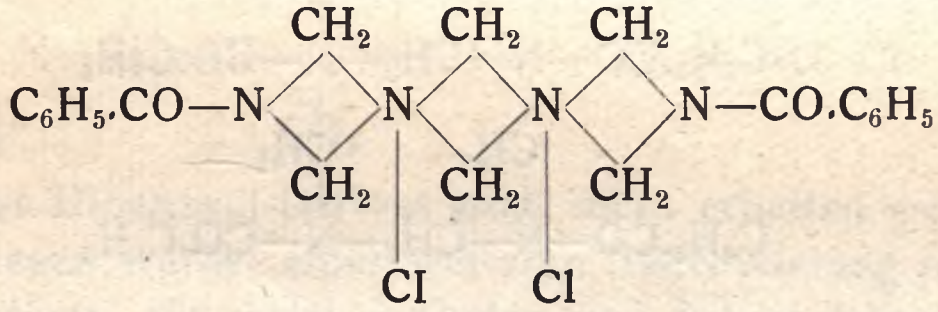
erhalten. Es wurde auch das Additionsprodukt von 2 Molekülen Benzoylchlorid und 2 Molekülen Pyridin an das Formin abgesondert, welches folgender Struktur entspricht:



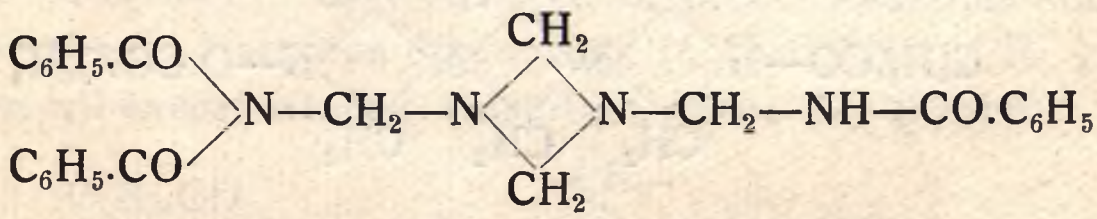
Dichlorpyridin-dibenzoyl-formin,

woraus bervorgeht, dass in der Reaktion auch Dichlor-dibenzoyl-formin $(CH_2)_6N_4Cl_2.(C_6H_5.CO)_2$ gebildet wird.

Sowohl das Dichlor-dibenzoyl-formin, wie auch die aus diesem entstehenden Dipyridinverbindungen kennen unzweifelhaft auch vorübergehend in isomerer noch weniger stabiler Form entstehen:



Es wurde festgestellt, dass sich das Dichloropyridin-dibenzoyl-Derivat durch Wasser teilweise in Hydro-, bezw. Dihydrochlorid des Formins zersetzt. Die erste von diesen Verbindungen wurde in kristallinischer Form von F. 185° abgesondert. Die Zersetzung dieser Verbindungen führt zum Teil zur Bildung des Benzamids, welches mit Formaldehyd Methylen-dibenzamid $(C_6H_5.CO.NH)_2CH_2$, F. 216—217° giebt. Durch Vorhandensein des Benzoylchlorids in der Chloroformlösung wird während der Zersetzung im Wasser ein Produkt weiterer Benzoylierung gebildet; die Struktur desselben stellt sich wie folgt dar:

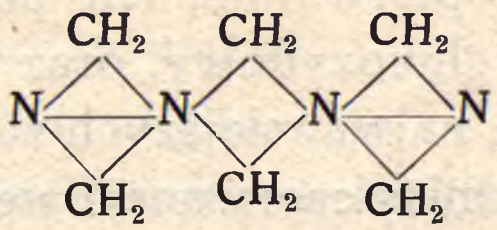


Dimethylen-(N-methylen-dibenzoylamin-
-N_1-methylen-benzoylamin)-diamin, F. 235—236°

Die Benzoylierung in Chloroform bei Anwesenheit von gepulvertem Soda gab meistens als Resultat eine Verbindung, welche dem Trimethylen-

tribenzoyl-triamin entspricht, die gleiche, welche auch während der Benzoylierung im Wasser erhalten wurde (Verbindung von Duden und Scharf, F. 220—221°), jedoch rein und frei von Verunreinigungen durch die höher schmelzende (268°) Verbindung. Es wurde für diese Verbindung endgültig ein Schmelzpunkt von 218—219° festgesetzt. Ausserdem entsteht in dieser Reaktion Methylen-dibenzamid in grösserer Menge.

Auf Grund der obigen Resultate wurde dem Formin folgende Strukturformel zugeschrieben:



Die Formel stimmt, räumlich aufgefasst, mit der Struktur des Raumgitters von Formin (Abb. 7) überein. Sie erklärt die besondere Neigung dieser Verbindung zum Verlust einer CH_2-Gruppe und ihren Übergang zu den Pentamethylen-tetramin-Derivaten, stellt die Anwesenheit des fundamentalen Dimethylen-diamin-Gliedes im Molekül fest und erklärt in anschaulicher Weise alle Eigenschaften und Reaktionen dieser Verbindung. Obige Struktur ist als einfache Folge der Reaktion zwischen dem Aldehydammoniak, Ammoniumhydroxyd und Formaldehyd (siehe S, 97) anzusehen.

Chemische Abteilung des Staatlichen Hygiene-Instituts

ARTUR STOLL

Glukozydy nasercowe naparstnicy czerwonej i wełnistej *

Naparstnica czerwona (Digitalis purpurea L.), jako środek o działaniu nasercowem, w porównaniu z innemi odmianami tej rośliny, zajęła miejsce naczelne. Ona też została poleconą przez lekospisy do przetworów galenowych i była stosowana do większości wytwarzanych technicznie specyfików; odmiany pokrewne jej znalazły zastosowanie podrzędne tylko [1]. Dopiero w latach ostatnich naparstnica wełnista (Digitalis lanata Erh.) użytą została do otrzymywania glukozydów nasercowych, z chwilą, gdy badania fizjologiczne wykazały w niej znacznie wyższą zawartość glukozydów działających na serce, zaś doświad-

*). Przełożył z oryginału niemieckiego M. Dominikiewicz. [1]). Por. O klasyfikacji odmian naparstnicy oraz ich ocenie u J. Muszyńskiego i P. Oficjalskiego. Wiad. Farm. **61**, 347 (1934).

czenia botaniczne przekonały o szczególnej podatności tej rośliny do uprawy.

Badanie chemiczne glukozydów nasercowych naparstnicy wełnistej i czerwonej z punktu widzenia dobywania i analizy glukozydów zostało do pewnego stopnia zakończone. Dziś już dostrzegamy łączność pomiędzy glukozydami r o d z i m e m i występującemi w roślinie pierwotnie, ich pochodnemi, zachowującemi nadal charakter glukozydowy, oraz ich aglukonami; nadto znamy w przypadkach najważniejszych różnice między glukozydami rodzimemi naparstnicy czerwonej i wełnistej. W pracy niniejszej zamierzam krótko przedstawić najnowsze wyniki badań nad naparstnicą, w części dotąd jeszcze przezemnie nieogłoszone.

Zastosowanie sposobu, opracowanego pierwotnie [1] dla cebuli morskiej (Scilla maritima L.) do ochronnego wyosobniania glukozydów rodzimych, również i do liści naparstnicy wełnistej doprowadziło do otrzymania preparatu wspaniale krystalizującego się [2], nazwanego d i g i l a n i d e m. Mimo zupełnej jednorodności krystalograficznej preparat ten w sposób czysto fizyczny rozdzielony został na trzy równie piękne składniki krystaliczne—digilanidy A, B i C, które w preparacie pierwotnym występowały jako ciała krystaliczne równopostaciowe. W celu rozdzielenia ów preparat zbiorowy—digilanid—poddano wielokrotnemu procesowi podziału pomiędzy chloroformem i mieszaniną alkoholu metylowego z wodą. W miarę postępu oddzielania aż do zupełnej jednorodności składników, spółczynnik podziału glukozydów między obu rozpuszczalnikami, nazwany „liczbą podziału", osiągnął wreszcie stałość. Dla danych stężeń rozpuszczalników w danej temperaturze stała ta stanowi bardzo ważne kryterjum jednorodności składników.

Dzięki celowemu zastosowaniu sposobu rozdzielania mogła zostać opracowana również metoda szybkiego oznaczania ilościowego poszczególnych składników w mieszaninie równopostaciowej [3]. Z jej pomocą stwierdzono, iż preparat zbiorowy-digi-

---

[1]). *A. Stoll, E. Suter, W. Kreis, B.B. Bussemaker i A. Hofmann,* Helv. **16,** 703 (1933). [2]). *A. Stoll i W. Kreis,* Helv. **16,** 1049 (1933). [3]). Helv. **16.** 1085 (1933).

lanid, otrzymany ze świeżych i wysoce czynnych liści naparstnicy wełnistej, składa się z blisko 47% digilanidu A, 17% digilanidu B i 36% digilanidu C. Dzięki tej kontroli analitycznej można było liczyć na utrzymanie stałości składu również i w przypadku preparatu zbiorowego, składającego się z trzech złączonych z sobą w sposób złożony składników, które u chorych na serce mają współdziałać synergicznie. Z punktu widzenia lekarskiego jest to wymaganie bardzo ważne.

Badanie analityczne digilanidów A, B i C oraz całkowita ich hydroliza w środowisku kwaśnem doprowadziły do sformułowania następujących równań:

$$\underset{\text{digilanid A}}{C_{49}H_{76}O_{19}} + 5H_2O = \underset{\text{digitoksygenina}}{C_{23}H_{34}O_4} + \underset{\text{digitoksoza}}{3C_6H_{12}O_4} + \underset{\text{glukoza}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{kw. octowy}}{C_2H_4O_2}$$

$$\underset{\text{digilanid B}}{C_{49}H_{76}O_{20}} + 5H_2O = \underset{\text{gitoksygenina}}{C_{23}H_{34}O_5} + \underset{\text{digitoksoza}}{3C_6H_{12}O_4} + \underset{\text{glukoza}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{kw. octowy}}{C_2H_4O_2}$$

$$\underset{\text{digilanid C}}{C_{49}H_{76}O_{20}} + 5H_2O = \underset{\text{digoksygenina}}{C_{23}H_{34}O_5} + \underset{\text{digitoksoza}}{3C_6H_{12}O_4} + \underset{\text{glukoza}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{kw. octowy}}{C_2H_4O_2}$$

Trzy aglukony — digitoksygenina, gitoksygenina i digoksygenina znane są z prac dawniejszych; w glukozydach „szeregu digitoksynowego", wcześniej już szczegółowo opisanych, mianowicie w digitoksynie, gitoksynie i digoksynie, znajdują się one w połączeniu z 3 cząsteczkami digitoksozy. Glukozydy r o d z i m e — digilanidy A, B i C różnią się od nich przez posiadanie jednej cząsteczki glukozy i jednej grupy acetylowej.

Sposób ochronnego otrzymywania digilanidów polega na dodatku soli podczas przygotowywania liści do ekstrakcji oraz na szybkiem przeprowadzaniu tej ostatniej; unika się przez to działania rozkładowego enzymów, stale obecnych w roślinach. O tem, że w liściach naparstnicy wełnistej występują enzymy rozszczepiające glukozydy, zdołano przekonać się zapomocą doświadczeń, w których digilanidy A, B i C poddane były działaniu preparatu, otrzymanego z oczyszczonej substancji liścia. W reakcji tej, opracowanej analitycznie [1], ze wszystkich trzech digilanidów A, B i C odczepiono po jednej cząsteczce glukozy wśród powstania trzech glukozydów, otrzymanych w postaci krystalicznej. Są to szczeble poprzedzające trzech dawniej pozna-

[1]). *A. Stoll i W. Kreiss*, Helv. **17.** 592 (1934).

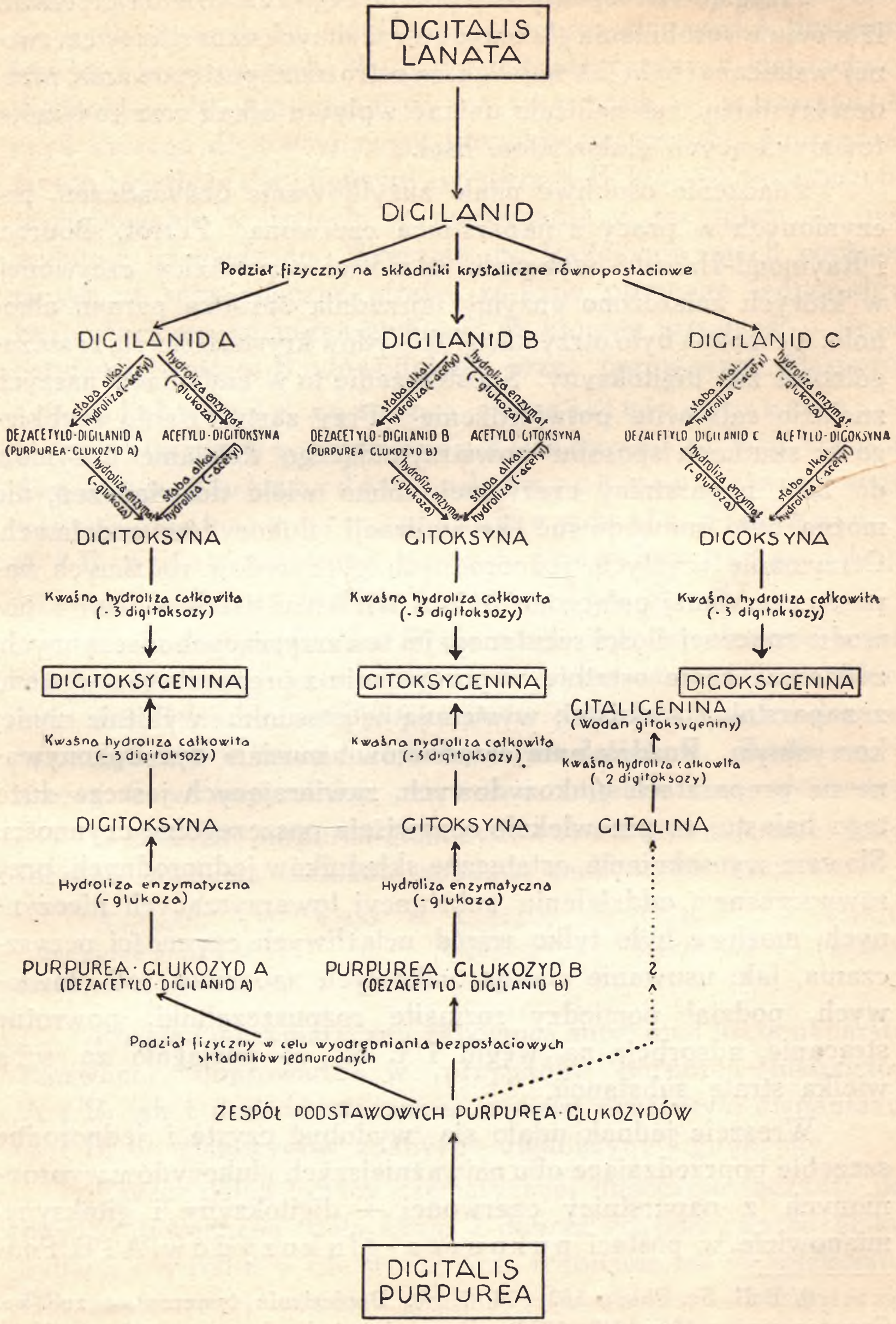
nych glukozydów naparstnicowych: digitoksyny, gitoksyny i digoksyny, i posiadają o jedną grupę acetylową więcej, niż te ostatnie. Z tego powodu nazwano je acetylodigitoksyną, acetylogitoksyną i acetylodigoksyną. Te acetylo-glukozydy, jak to dokładniej zbadano zwłaszcza dla acetylo-gitoksyny, występują w dwu postaciach, oznaczonych jako α i β, stanowiących prawdopodobnie izomery przestrzenne. Przez ostrożne traktowanie acetylo-glukozydów rozcieńczonem alkali zdołano odczepić grupę acetylową, co doprowadziło do otrzymania odpowiednich glukozydów: digitoksyny, gitoksyny i digoksyny.

Rozkład digilanidów A, B i C osiągnięto również drogą ostrożnego odczepiania od glukozydów rodzimych grup acetylowych. Otrzymano przytem [1] dezacetylo-digilanidy A, B i C, z których niestety, tylko składnik ostatni (C) dał się wyosobnić w postaci krystalicznej. Dezacetylo-digilanidy A i B są bezpostaciowe. Zaznaczyć należy, iż ta sama własność cechuje również glukozydy A i B naparstnicy purpurowej, które będą omawiane niżej. Okoliczność powyższa ogromnie utrudniała otrzymywanie i wzajemne porównanie substancyj, zwłaszcza podczas obróbki naparstnicy purpurowej.

Działanie preparatów enzymowych z liści naparstnicy wełnistej lub lepiej jeszcze z czerwonej, pozwoliło przemienić również dezacetylo-digilanidy A, B i C na glukozydy znane już: digitoksynę, gitoksynę i digoksynę. Dzięki tej przemianie digilanidów, dokonanej drogą dwojaką, na glukozydy szeregu digitoksynowego, poznane z prac dawniejszych Nativelle'a, Kiljani'ego, Cloetta, Windausa, Smitha i innych, można je było porównać i w sposób przekonywający utożsamić z substancjami znanemi [2]. W górnej połowie tablicy niżej załączonej zestawiono szematycznie przemiany dotychczas omówione.

---

[1]). *A. Stoll i W. Kreis*, Helv. **16,** 1390 (1933). [2]). W sprawie piśmiennictwa oryginalnego powołujemy się na cytaty przytoczone w naszych pracach doświadczalnych.


DIGITALIS LANATA
DIGILANID
Podział fizyczny na składniki krystaliczne równopostaciowe
DIGILANID A
DIGILANID B
DIGILANID C
słaba alkal. hydroliza (-acetyl)
hydroliza enzymat. (-glukoza)
DEZACETYLO-DIGILANID A (PURPUREA-GLUKOZYD A)
ACETYLO-DIGITOKSYNA
DEZACETYLO-DIGILANID B (PURPUREA GLUKOZYD B)
ACETYLO GITOKSYNA
DEZACETYLO DIGILANID C
ACETYLO-DIGOKSYNA
DIGITOKSYNA
GITOKSYNA
DIGOKSYNA
Kwaśna hydroliza całkowita (- 3 digitoksozy)
DIGITOKSYGENINA
GITOKSYGENINA
GITALIGENINA (Wodan gitoksygeniny)
Kwaśna hydroliza całkowita (- 2 digitoksozy)
GITALINA
Hydroliza enzymatyczna (- glukoza)
PURPUREA-GLUKOZYD A (DEZACETYLO DIGILANID A)
PURPUREA GLUKOZYD B (DEZACETYLO DIGILANID B)
Podział fizyczny w celu wyodrębniania bezpostaciowych składników jednorodnych
ZESPÓŁ PODSTAWOWYCH PURPUREA-GLUKOZYDÓW
DIGITALIS PURPUREA

Przegląd retrospektywny powyższego zestawienia przekona, iż w celu wyosobnienia glukozydów rodzimych naparstnicy czerwonej wskazana była jak największa ostrożność postępowania; przedewszystkiem zaś należało unikać wpływu alkali oraz enzymów, towarzyszących glukozydom liści.

Znaczenie osobliwe miało zużytkowanie doświadczeń, poczynionych w pracy z naparstnicą czerwoną. Perrot, Bourcet i Raymond-Hamet [1] wykazali, iż z liści naparstnicy czerwonej, w których zniszczono enzymy uprzednią obróbką parami alkoholu, nie można było otrzymać glukozydów krystalicznych, w szczególności zaś digitoksyny. Spostrzeżenie to w badaniach naszych znalazło całkowite potwierdzenie [2]. Przy zastosowaniu szybkiego w skutkach sposobu powstrzymującego działanie enzymów do liści naparstnicy czerwonej, mimo wielu doświadczeń, nie można było spowodować krystalizacji glukozydów rodzimych. Otrzymanie czystych, jednorodnych glukozydów rodzimych naparst. czerwonej połączone było z wielkiemi trudnościami z powodu znacznej ilości substancyj im towarzyszących nieczynnych, zwłaszcza że te ostatnie, w porównaniu z preparatami surowemi z naparstnicy wełnistej, występują w stosunku wybitnie mniej korzystnym. Rozdzielanie składników [3] musiało być dokonywane na preparatach glukozydowych, zawierających jeszcze dużo tego balastu, co przewlekało oczywiście poszczególne czynności. Słowem wyosobnienie ostateczne składników jednorodnych, przy równoczesnem oddzieleniu substancyj towarzyszących nieczynnych, możliwe było tylko wśród uciążliwych czynności oczyszczania, jak: usuwanie ciał garbnikowych zapomocą soli ołowiowych, podział pomiędzy rozmaite rozpuszczalniki, powrotne strącanie, adsorbcja na węglu i t. d., co pociągało za sobą wielką stratę substancji.

Wreszcie jednak udało się wydobyć czyste i jednorodne szczeble poprzedzające obu najważniejszych glukozydów wyosobnionych z naparstnicy czerwonej — digitoksyny i gitoksyny, mianowicie w postaci purpurea-glukozydów A i B. Pod-

---

[1]). Bull. Sc. Pharm 1831. **38,** 7. [2]). Doniesienie tymczasowe, zob. np. Comptes rendus **196,** 1742 (1933). Praca doświadczalna szczegółowa, Helv. **18** (1935) w druku. [3]). Helv. **18** (1935) w druku.

czas wypróbowywania własności fizycznych, chemicznych i fizjologicznych stwierdzono najpierw, iż purpurea-glukozyd A, dostępny łatwiej i w większych ilościach, jest identyczny z dezacetylo-digilanidem A. Opierając się na tożsamości tej w szeregu A, czyli szeregu digitoksynowym, poszukiwano szczebla poprzedzającego również i dla gitoksyny w szeregu B, którego przyrodzone występowanie w liściach, w porównaniu z szeregiem A, jest wybitnie upośledzone. Wreszcie, po frakcjonowaniach pociągających za sobą znaczne straty, zdołano otrzymać jednorodny, bezpostaciowy purpurea-glukozyd B, którego tożsamość z dezacetylo-digilanidem B udowodniono przez porównanie własności.

Glukozydy rodzime naparstnicy czerwonej, bezpostaciowe purpurea-glukozydy A i B, wywodzą się z glukozydów rodzimych naparstnicy wełnistej, pięknie krystalizujących się digilanidów A i B, przez odjęcie grupy acetylowej i są identyczne z dezacetylo-digilanidem A i B[1].

Pochodne digilanidu C nie mogły być odnalezione w liściach naparstnicy czerwonej, choć wykrywanie ich ułatwione było dzięki stwierdzeniu, iż zarówno digitoksyna, jak i dezacetylo-digilanid C krystalizują się łatwo i pięknie. Zdaje się, iż szereg C w naparstnicy czerwonej zupełnie jest nieobecny.

O składzie purpurea-glukozydów A i B orjentują niżej przytoczone równania rozkładu, zbadane analitycznie ilościowo:

$C_{47}H_{74}O_{18}$	+	$4\,H_2O$	=	$C_{23}H_{34}O_4$	+	$3\,C_6H_{12}O_4$	+	$C_6H_{12}O_6$
purpurea-glukozyd A (dezacetylo-digilanid A)				digitoksygenina		digitoksoza		glukoza

Rozkład enzymatyczny zapomocą substancji liścia naparstn. czerwonej doprowadził w przypadku purpurea-glukozydów A i B, jak i przy identycznych z niemi dezacetylo-digilanidach A i B, do glukozydów znanych—digitoksyny i gitoksyny.

Część dolna tablicy szematycznej unaocznia łączność pomiędzy poznanemi dotychczas i dobrze zdefinjowanemi glukozydami naparstnicy czerwonej oraz rozbiciem ich do aglukonów. Dla zaznaczonej również gitaliny, zawierającej o 1 cząsteczkę

[1]). Helv. **18** (1935) w druku.

digitoksozy mniej niż gitoksyna, do której jednak bardzo jest zbliżona, bowiem jej aglukon jest wodzianem gitoksygeniny, nie zdołano dotąd wyosobnić z liści naparstnicy czerwonej żadnego stopnia poprzedzającego. Jest on wszakże możliwy, ponieważ przy zastosowaniu sposobu wyciągania ochronnego krystaliczna gitalina również otrzymaną nie była.

Nie jest to naszem przekonaniem, iż w liściach obu odmian naparstnicy występują tylko glukozydy rodzime, przytoczone w tablicy. Gdy dla naparstnicy wełnistej udało się wyosobnić połowę do $^2/_3$ całej zawartości glukozydów w postaci krystalizatu równopostaciowego digilanidów A, B i C, to wydajności czystych i jednorodnych purpurea-glikozydów A i B były o wiele mniejsze z powodu ich natury bezpostaciowej i znacznej zawartości ciał towarzyszących. Oba te składniki z pewnością występować muszą w liściu w ilości obfitszej, niż uzyskane przez nas po tylu uciążliwych i złożonych czynnościach oczyszczania.

W ługach macierzystych znajdują się prawdopodobnie jeszcze i glukozydy o składzie odrębnym. Można np. przypuszczać, ż w ługach macierzystych digilanidu występują glukozydy nie, acetylowane, np. bezpostaciowe digilanidy A i B. Możliwe jest także istnienie typów glukozydów jeszcze bardziej odrębnych, które być może zostaną wyosobnione później. Tablica jest tylko przeglądem znanych obecnie i dostatecznie określonych typów głównych oraz ich pochodnych i ułatwia porównanie z jednej strony glukozydów naparstnicy wełnistej, z drugiej zaś nap. czerwonej wraz z ich pochodnemi.

Należy podkreślić, iż digilanidy A, B i C oraz purpurea-glukozydy A i B są glukozydami najbardziej obfitującemi w cukier jakie dotychczas zdołano wyosobnić. Z tego też względu i na podstawie ich otrzymania należy je uznać za glukozydy rodzime, czyli zawarte w liściach żywych, zwłaszcza iż są odbudowywane przez enzymy tych roślin. Takie glukozydy czyste pozostają przeto znacznie bliższe surowca nienaruszonego Digitalis, niż liczne stosowane dotychczas w lecznictwie nasercowem preparaty galenowe.

Przy porównaniu naparstnicy czerwonej i wełnistej pod względem technicznego ich przetwarzania na czyste preparaty

glukozydowe ujawniają się znaczne różnice. Bardziej obfitująca w glukozydy naparstnica wełnista dostarcza wśród o wiele prostszego przebiegu pracy większą część zawartych w niej glukozydów w postaci pięknego krystalizatu równopostaciowego-digilanidu; stosunek skadników A, B i C w tym krystalizacie daje się określić bez trudności ilościowo, a więc może być też utrzymany na poziomie stałym.

Natomiast wyosobnienie czystych rodzimych purpurea-glukozydów A i B napotyka na wielkie trudności. Ich budowa bezpostaciowa oraz znaczna ilość ciał towarzyszących utrudniają racjonalne dobywanie i rozdzielanie oraz uniemożliwiają oznaczanie ilościowe składników. Badanie fizjologiczne nie może tu pomóc; daje ono pojęcie tylko o toksyczności preparatów i jest w stanie stwierdzić różnice jakościowe w działaniu na serce tylko w poszczególnych przypadkach i tylko w przybliżeniu. O znośności preparatów przy podawaniu doustnem, która może być obniżana przez czynne nasercowo substancje towarzyszące w preparatach bezpostaciowych, badanie na zwierzętach nic przekonywającego nie mówi. Glukozydy rodzime krystaliczne, dające się ściśle oznaczyć i znoszone dobrze, jakich dostarcza naparstnica wełnista, przysługują się lecznictwu nowoczesnemu tem bardziej, iż z powodu przyłączania się składnika C, którego w naparstnicy czerwonej brak, ich działanie lecznicze jest uzupełnione.

Naparstnica purpurowa, od czasu odkrycia jej działania nasercowego przez Witheringa, w ciągu z górą 150 lat bezspornie oddała lecznictwu usługi nieocenione. Lekarz doświadczony wie zresztą, iż nie tylko sam preparat naparstnicowy, lecz przedewszystkiem indywidualne traktowanie chorego na serce ma dla wyniku leczniczego znaczenie największe. Okazuje się jeduak, iż glukozydy rodzime naparstnicy wełnistej pod postacią ich krystalizatu równopostaciowego w naturalnym i utrzymanym w stałości stosunku digilanidów A + B + C, zarówno dla względów techniczno-preparatywnych, jak i leczniczych, w porównaniu z preparatami glukozydowemi z naparstnicy czerwonej, nastręczają pewne zalety. Jak dowiodły liczne badania kliniczne, digilanid dla lecznictwa nasercowego stanowi conajmiej ułatwie-

nie nie tylko z powodu możności ścisłego dawkowania mimo składu złożonego, mającego wielkie znaczenie dla pełności działania, lecz również i ze względu na dobrą tolerancję oraz szybkie działanie na serce i diurezę.

Bazylea, Laborat. naukowe
Fabryki Chemicznej dawn. Sandoz.

Zusammenfassung

ARTHUR STOLL

Herzglucoside des roten und des wolligen Fingerhuts

Die Anwendung eines schodenden Extraktions-verfahrens auf die Blätter der beiden Digitalisarten, Dig. purpurea und Dig. lanata, hat zur Darstellung einer Reihe von neuen genuinen Glucosiden geführt, deren gegenseitige Beziehungen abgeklärt werden konnten.

Das aus Dig. lanata erhaltene krystallisierte Gesamtpräparat Digilanid wurde durch Entmischung in 3 Komponenten, die Digilanide A, B und C, zerlegt, die auf zwei Wegen: durch aufeinanderfolgende chemische Verseifung mit Alkali und enzymatische Abspaltung von 1 Mol. Glucose oder durch umgekehrte Reihenfolge dieser Fraktionen in bereits früher bekannte Glucoside übergeführt werden konnten. Aus Digilanid A wurde so Digitoxin, aus Digillanid B Gitoxin und aus Digilanid C Digoxin erhalten. Digitoxin, Gitoxin und Digoxin leiten sich durch Wegfall einer Acetylgruppe und eines Mol. Glucose von den Digilaniden A bezw. B und C ab.

Die Bearbeitung der Dig. purpurea nach ähnlichen Richtlinien war durch die relativ grössere Menge inaktiver Begleitstoffe und die amorphe Natur der genuinen Glucoside erschwert. Sie führte jedoch zur Darstellung der genuinen und einheitlichen aber amorphen Purpureaglucosiden A und B, die sich von den Digilaniden A bezw. B durch den Wegfall einer Acetylgruppe unterscheiden und mit Desacetyldigilanid A bezw. Desacetyldigilanid B identisch sind. Durch Purpurea-blattsubstanz wird Purpureaglucosid A enzymatisch in Digitoxin, Purpureaglucosid B in Gitoxin übergeführt.

Für die Herstellung reiner genuiner Glucosidpräparate verdient die Dig. lanata gegenüber dem roten Fingerhut chemisch-präparativ den Vorzug. Die reinen genuinen Purpureaglucoside A und B sind amorph und daher schwer von Begleitstoffen abzutrennen und nur in geringer Ausbeute isolierbar. Eine Komponentenbestimmung für Gesamtpräparate von genuinen Purpureaglucosiden besteht nicht. Die genuinen Glucoside der gehaltsreicheren Dig. lanata lassen sich zum grössten Teil in Form des Digilanid-Gesamtpräparates als isomorphe Krystallisation der Digilanide A, B und C, deren Komponentenverhältnis analytisch kontrolliert und konstant gehalten werden kann, in guter Ausbeute und auf technisch einfache Weise rein darstellen.

Basel, Wissenschaftliches Laboratorium
der Chemischen Fabrik vorm. Sandoz

JERZY FIEDZIUSZKO I JERZY SUSZKO

O przegrupowaniu przestrzennem alkaloidów kory chinowej do epizasad

W toku swych podstawowych badań nad budową alkaloidów kory chinowej P. Rabe wykazał między innem, że izomeryzacja naturalnych zasad karbinolowych do toksyn, t. j. iminoketonów (t. zw. przemiana Pasteura[1]), doznaje w roztworze wodnym pod wpływem kwasów katalitycznego przyspieszenia. Atoli, inaczej niż w przypadkach normalnych, szybkość przemiany nie wzrasta równolegle ze stałą dysocjacji kwasów stosowanych jako katalizatory, lecz regularnie opada[2]. W stosunku do typowych kwasów mineralnych (kw. solny, siarkowy), użytych w niezbyt silnych stężeniach, przejawiają alkaloidy (zwłaszcza hydroalkaloidy) znaczną odporność[3].

Prawdziwą tedy niespodziankę przyniosły spostrzeżenia nowszej daty, dokonane przez H. Emdego[4], w myśl których hydrocynchonidyna pod wpływem 25%-owego kwasu solnego w 160° ma w ciągu 50 godzin przechodzić w hydrocynchotoksynę (hydrocynchonicynę) i to w wydajności dość zadowalającej. Równie niezwykłą wydawała się nam i ta okoliczność, że otrzymana tą drogą rzekoma hydrocynchonicyna jest związkiem krystalicznym. Zasada bowiem o tej samej nazwie była znana już dawniej[5], jednakże tylko jako olej, nie nadający się do krystalizacji.

Celem wyjaśnienia przytoczonych sprzeczności wykonaliśmy szereg doświadczeń, w których staraliśmy się utrzymać możliwie dokładnie warunki, podane przez H. Emdego. Zmiany istotne wprowadziliśmy dopiero w sposobie wyodrębniania produktów przemiany. Pożądany sukces osiągnęliśmy mianowicie na drodze nitrozowania zasad, bezpośrednio w surowej mieszaninie poreakcyjnej. Wyosobniliśmy przytem słabo zasadowy nitrozozwiązek (p. t. 99—100°, chlorowodorek p. t. 107 — 108°), wywodzący się widocznie z aminy drugorzędowej. Usiłowania

---

[1]). C. r., **37,** 110 (1853). *W. v. Miller i G. Rohde*, B. **28.** 1064 (1895). [2]). B. **43,** 3308 (1910); **45,** 2927 (1912). [3]). Por. *O. Hesse*, A. **214,** 5 (1882). [4]). Helv. **15,** 557, 571 (1932). [5]). *A. Kaufmann i M. Huber*, B. **46,** 2913, 2919 (1913).

nasze, zmierzające do wyeliminowania grupy nitrozowej, nie miały powodzenia. Atoli wychodząc z oleistej hydrocynchonicyny, otrzymanej przez A. Kaufmanna, mogliśmy przez zastosowanie analogicznej reakcji dojść do nitrozaminy o własnościach takich samych, jakie stwierdziliśmy na wyosobnionym przez nas nitrozozwiązku. Tem samem uzyskano dowód, że zasada drugorzędowa, powstająca z hydrocynchonidyny przy ogrzewaniu z 25%-owym kwasem solnym do 160°, jest identyczna z oleistą hydrocynchotoksyną. Jednakże tworzenie się toksyny zachodzi w tych warunkach tylko w stopniu nieznacznym.

Główny produkt przemiany zawarty jest w pozostałej mieszaninie zasad, nie zmieniających się podczas nitrozowania. Po usunięciu z niej niezmienionej hydrocynchonidyny, można skolei wyodrębnić alkaloid, o p. t. 107—108°, skręcający słabo na prawo $[\alpha]_D = +46{,}0^0$. Pod względem własności fizycznych zasada ta niewiele różni się od preparatu otrzymanego przez H. Emdego[1]. Nie jest to jednak hydrocynchonicyna, wbrew przypuszczeniom wspomnianego autora, a to z następujących powodów:

a). Alkaloid krystaliczny o p. t. 107 — 108° jest zasadą trzeciorzędową (metylojodek p. t. 237—238°).

b). Tworzy on pochodną benzoilową (p. t. 137 — 138°) o innych własnościach, niż benzoilo-hydrocynchonicyna. Benzoilowanie zachodzi zatem widocznie na grupie wodorotlenowej.

c). Analogicznie do toksynizacji naturalnych alkaloidów kory chinowej można także nową zasadę przekształcić w hydrocynchotoksynę. Toksyna ta jest oleista, tworzy jednak pochodne krystaliczne (N-benzoilowa pochodna p. t. 123 — 124°, nitrozamina p. t. 99—100°).

Wszystkie te spostrzeżenia można zrozumieć jedynie na podstawie założenia, że wyodrębniona przez nas zasada trzeciorzędowa jest identyczna z odkrytą przez P. Rabego[2] epihydrocynchonidyną (p. t. 106°, $[\alpha]_D = +48{,}3^0$). To zaś oznacza dalej, że hydrocynchonidyna, ogrzewana z 25%-owym kw. solnym

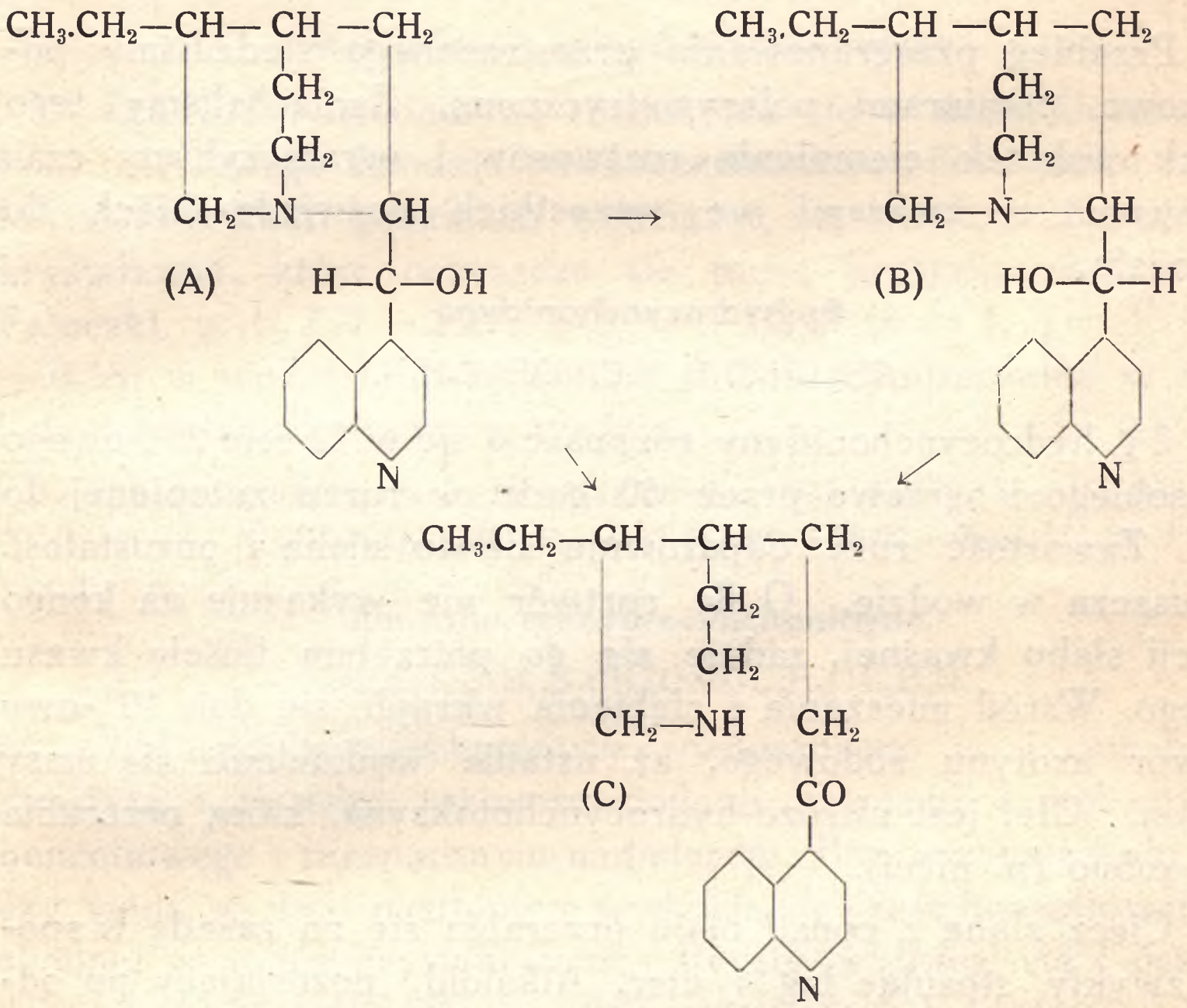
---

[1]). Autor ten przytacza dla otrzymanej przez siebie zasady, uważanej za hydrocynchonicynę, następujące dane fizyczne: p. t. 112°, $[\alpha]_D = +42{,}9^0$.

[2]). A. **492,** 242 (1932).

do 160°, ulega przegrupowaniu przestrzennemu na karbinolowym atomie węgla ($A \longrightarrow B$), przyczem nieznaczna część alkaloidu oraz epialkaloidu rozszczepia się do toksyny ($A \longrightarrow C$, i $B \longrightarrow C$).

Zupełnie podobnie przedstawia się sprawa przekształcenia hydrocynchoniny. Przy zastosowaniu tych samych, co wyżej, warunków doświadczenia otrzymano z hydrocynchoniny głównie odpowiadającą jej epihydrocynchoninę (p. t. 128 — 129°, $[\alpha]_D = +\ 89{,}0^0$ *),



a oprócz tego również trochę hydrocynchotoksyny. Pozatem znaczną część alkaloidu wyjściowego regeneruje się z mieszaniny poreakcyjnej w stanie niezmienionym.

Należałoby się spodziewać, że przegrupowanie przestrzenne zatrzyma się w pewnem stadjum równowagi. Zakłócająco działa jednak uboczny proces izomeryzacji toksynowej, prze-

*). Według *P. Rabe'go* epihydrocynchonina topi się w 126° i wykazuje skręcalność $[\alpha]_D = +\ 88{,}4^0$.

biegający zwolna, lecz systematycznie dwustronnie (A⟶C⟵B), faworyzowany w dodatku działaniem wysokiej temperatury.

Przytoczone przegrupowanie przestrzenne w temp. 160° udało nam się przeprowadzić nie tylko zapomocą kwasu solnego, lecz także przy użyciu kwasu siarkowego o takiem samem stężeniu. W tym ostatnim przypadku toksyna tworzy się w ilości cokolwiek wydajniejszej, co pozostaje prawdopodobnie w związku z przytoczonem na wstępie prawem P. Rabego.

OPIS DOŚWIADCZEŃ

Przebieg przegrupowania przestrzennego śledziliśmy początkowo pomiarami polarymetrycznemi. Zaniechaliśmy tego jednak wskutek ciemnienia roztworów i ograniczyliśmy czas ogrzewania z kwasami we wszystkich doświadczeniach do 50 godzin.

Epihydrocynchonidyna

$CH_3.CH_2.C_7H_{11}N.CH(OH).C_9H_6N.$

2 g hydrocynchonidyny rozpuszcza się w 12 ccm 25%-owego kw. solnego i ogrzewa przez 50 godz. w rurze zatopionej do 160°. Zawartość rury odparowuje się do sucha i pozostałość rozpuszcza w wodzie. O ile roztwór nie wykazuje na kongo reakcji słabo kwaśnej, zadaje się go potrzebną ilością kwasu solnego. Wśród mieszania i ziębienia wkrapla się doń 10%-owy roztwór azotynu sodowego, aż ustanie wydzielanie się masy oleistej. Olej jest nitrozo-hydrocynchotoksyną, którą przerabia się osobno (p. niżej).

Ciecz zlaną z ponad oleju przerabia się na zasadę w sposób zwykły, stosując ług i eter. Alkaloid, pozostający po odparowaniu eteru, zobojętnia się dokładnie rozc. kwasem solnym (lakmus!), roztwór zaś zadaje ostrożnie solą Seignette'a w wodzie i pozostawia do następnego dnia. Nieprzereagowana hydrocynchonidyna wydziela się całkowicie jako winian. Ługi macierzyste, zawierające jeszcze tylko epihydrocynchonidynę, nasyca się ponownie ługiem i wyciąga eterem. Roztwór eterowy wykłóca się z węglem kostnym, osusza potażem bezwodnym i oddestylowuje. Po krystalizacji z acetonu otrzymuje się bezbarwne blaszki rombowe, p. t. 107 — 108°, $[\alpha]_D^{18} = +46{,}0^0$

w 96%-owym alkoholu ($c = 1$, $l = 1$, $\alpha = +0{,}46^0$). Wydajność wynosi 18—20% użytej do doświadczenia hydrocynchonidyny.

Analiza: 0,0271 g sbst., 2,28 ccm N (760 mm, 19°).
$C_{19}H_{24}N_2O$ (296,21).—Obl. N 9,46.—Znal. N 9,55.

Pikrynian — przedstawia olej nie skłonny do krystalizacji.

Pikrolonian—otrzymano w roztworze alkoholowym z alkaloidu i kwasu pikrolonowego w stosunku cząsteczkowym. Po dodaniu wody do roztworu alkoholowego opadają żółte igły, p. t. 196 — 198°.

Metylojodek epihydrocynchonidyny

Epihydrocynchonidynę rozpuszcza się w małej ilości alkoholu metylowego i dodaje równocząsteczkową ilość jodku metylowego. Po kilku godzinach wydzielają się bezbarwne skupienia krystaliczne, które oczyszcza się przez krystalizację z wody. Pałeczki, p. t. 237 — 238°, $[\alpha]_D^{18} = +38{,}0^0$ ($c = 1$, $l = 1$, $\alpha = +0{,}38^0$ w wodzie). Związek jest trudno rozpuszczalny w alkoholu i acetonie, łatwiej w wodzie.

Analiza: 0,0475 g sbst., 2,8 ccm N (738 mm, 19°).—0,2174 g sbst., 0,1181 g AgJ
$C_{20}H_{26}N_2OJ$ (438,15).—Obl. N 6,39, J 28,97.—Znal. N 6,59, J 29,36.

Benzoilo-epihydrocynchonidyna

$CH_3.CH_2.C_7H_{11}N.CH\,(O.COC_6H_5).C_9H_6N.$

1 g epihydrocynchonidyny rozpuszczono w 4 ccm bezw. pirydyny i do tego roztworu dodano kroplami 1 mol chlorku benzoilowego z nieznacznym nadmiarem. Przy rozcieńczeniu cieczy wodą w dniu następnym wydziela się część benzoilowej pochodnej w stanie krystalicznym. Resztę wytrąca się i oczyszcza przez krystalizację z estru octowego lub trudniej z rozc. alkoholu. Podłużne, na końcach widełkowato rozcięte płytki, p. t. 137—138°, łatwo rozpuszczalne w alkoholu, trudniej w estrze octowym, bardzo trudno w wodzie. Substancja jest lewoskrętna. $[\alpha]_D^{15} = -71{,}0^0$ w alkoholu ($c = 1$, $l = 1$, $\alpha = -0{,}71^0$).

Analiza: 0,0197 g sbst., 1,24 ccm N (755 mm, 20°).
$C_{26}H_{28}N_2O_2$ (400,24).—Obl. N 6,99.—Znal. N 7,09.

Próba zmydlania. — 0,5 g pochodnej benzoilowej gotowano przez 20 godzin z 15 ccm 5%-owego alkoholowego ługu potaso-

wego. Po wydmuchaniu alkoholu parą wodną wytwór reakcji przerobiono w zwykły sposób na zasadę. Z acetonu otrzymuje się płytki, p. t. 106 — 107°, nie różniące się w swych własnościach od epihydrocynchonidyny. Podczas zmydlenia tworzy się również częściowo substancja oleista, której nie można było przeprowadzić w stan krystaliczny, a której bliżej nie badano.

Epihydrocynchonina

$CH_3.CH_2.C_7H_{11}N.CH(OH).C_9H_6N$

a). *Otrzymanie zapom. kw. solnego.* —3 g chlorowodorku hydrocynchoniny ogrzewano przez 50 godzin w rurze bombowej z 18 ccm 25%-owego kw. solnego do 160°. Roztwór odparowano do sucha, pozostałość rozpuszczono w wodzie i zobojętniono dokładnie na lakmus. Przy oziębieniu (ewent. po podgęszczeniu) wydziela się w postaci soli obojętnej większa część hydrocynchoniny, która w reakcji nie wzięła udziału. Z przesączu ponownie zakwaszonego na kongo usuwa się utworzoną hydrocynchotoksynę pod postacią pochodnej nitrozowej. Pozostały w tem stadjum roztwór przesyca się ługiem i wykłóca eterem. Podczas suszenia roztworu eterowego potażem, względnie przy podgęszczaniu, wydziela się jeszcze drobna ilość hydrocynchoniny. Pozostałość poeterowa zastyga szybko na masę krystaliczną, którą oczyszcza się przez krystalizację z estru octowego. Bezb. słupki, p. t. 128 — 129°, łatwo rozp. w alkoholu, trudno w estrze octowym. Wydajność dochodzi do 25% użytej do reakcji hydrocynchoniny. $[\alpha]_D^{20} = +89{,}0^0$ w alkoholu ($c = 1$, $l = 1$, $\alpha = +0{,}89^0$).

Analiza: 0,0213 g sbst., 0,0601 g CO_2, 0,0153 g H_2O. — 0,0342 g sbst., 2,88 cm N (760 mm, 17°). Dla $C_{19}H_{24}N_2O$ (296,21). — Obl. C 76,97, H 8,16, N 9,46. — Znal. C 76,95, H 8,04, N 9,67.

b). *Otrzymanie zapom. kw. siarkowego.* — 4 g siarczanu hydrocynchoniny ogrzewano przez 50 godzin w rurze zatopionej do 160° z pięciokrotną ilością 25%-owego kw. siarkowego. Po wystygnięciu roztwór zalkalizowano, a zebraną zasadę zobojętniono dokładnie rozc. kw. solnym. Dalsza przeróbka nie różni się od sposobu postępowania, podanego pod a). Otrzymana epihydrocynchonina wykazywała po oczyszczeniu następujące własności:

p. t. 127—128°, $[\alpha]_D^{20} = +88{,}0^0$ w alkoholu ($c = 1$, $l = 1$, $\alpha = +0{,}88^0$). Wydajność epizasady wynosiła ok. 22% w stosunku do materjału wyjściowego.

Pikrynian epihydrocynchoniny—otrzymano przez zmieszanie w stosunku cząsteczkowym składników, rozpuszczonych w alkoholu. Sól opada w postaci oleju, krzepnie jednak później i krystalizuje się następnie z acetonu. Żółte nieregularne skupienia krystaliczne, trudno rozpuszczalne w alkoholu lub acetonie, p. t. 212—213°.

Pikrolonian — otrzymano jedynie w postaci nie krystalizującego się oleju.

Metylojodek epihydrocynchoniny

Równocząsteczkowe ilości epizasady i jodku metylowego łączy się w małej ilości alkoholu metylowego. Z klarownego roztworu zaczyna po kilku godzinach opadać wytwór przyłączenia, który po odsączeniu przekrystalizowuje się z wody. kryształy kształtu słupów, w wodzie bardzo łatwo-, w alkoholu i acetonie trudno rozpuszczalne p. t. 231 —232°, $[\alpha]_D^{20} = +54{,}^0$ w wodzie ($c = 1$, $l = 1$, $\alpha = +0{,}54^0$).

Analiza: 0,0332 g sbst., 1,88 ccm N (759 mm, 20°).—0,0976 g sbst., 0,0522 g AgJ.
$C_{20}H_{26}N_2OJ$ (438,15).—Obl. N 6,39, J 28,97.—Znal. N 6,40, J 28,91.

Benzoilo-epihydrocynchonina

$CH_3.CH_2.C_7H_{11}N.CH(O.COC_6H_5).C_9H_6N$

1 g epihydrocynchoniny rozpuszczono w czterokrotnej ilości pirydyny i do cieczy dodano 1,2 mola chlorku benzoilowego. Następnego dnia wydzielono wodą masę oleistą, którą celem uwolnienia od pirydyny rozpuszczano kilkakrotnie w kwasie i wytrącano ługiem. Po ostatniem wydzieleniu substancję przenosi się do eteru. Po osuszeniu potażem i odparowaniu rozpuszczalnika pozostaje olej, który rychło zastyga. Krystalizowany z alkoholu, tworzy igły, p.t. 156—157°, dość łatwo rozpuszczalne w estrze octowym, trudniej w alkoholu. Skręca dość silnie na prawo. $[\alpha]_D^{18} = +157^0$ w alkoholu ($c = 1$, $l = 1$, $\alpha = +1{,}57^0$).

Analiza: 0,0187 g sbst., 1,18 ccm N (758 mm, 19°).
$C_{26}H_{28}N_2O_2$ (400,24).—Obl. N 6,99.—Znal. N 7,18.

Hydrocynchotoksyna

$CH_3.CH_2.C_5H_8(:NH).CH_2.CH_2.CO.C_9H_6N$

Epihydrocynchonina oraz epihydrocynchonidyna, przygotowane według powyższych metod, przechodzą pod wpływem kw. octowego w hydrocynchotoksynę. Epizasady ogrzewa się w zamkniętem naczyniu na wrzącej łaźni wodnej z czterokrotną ilością 25%-owego kw. octowego przez 30 godzin. Hydrocynchotoksyny, wyosobnionej z roztworu w zwykły sposób zapomocą ługu i eteru, nie udało nam się przeprowadzić w stan krystaliczny żadnym zabiegiem, nawet przy wielomiesięcznem pozostawieniu jej z rozpuszczalnikami, lub też z ich wyłączeniem.

Benzoilowanie. — Przy benzoilowaniu preparatów oleistych według przepisu A. Kaufmanna (op. cit.) otrzymuje się związek krystalizujący się z estru octowego w igiełkach, p. t. 123 — 124°. Nie różni się on w niczem od znanej N-benzoilo-hydrocynchotoksyny, powstającej na zwykłej drodze toksynizowania hydrocynchoniny lub hydrocynchonidyny. Preparaty benzoilo-toksyn, otrzymane z naturalnych hydro-alkaloidów lub z epi-hydro-zasad, są bez wyjątku optycznie nieczynne (niezgodność z danemi A. Kaufmanna).

Analiza benzoilo-hydrocynchotoksyny z epihydrocynchoniny:
0,0200 g sbst., 1,22 ccm N (760 mm, 19°).
$C_{26}H_{28}N_2O_2$ (400,24).—Obl. N 6,99.—Znal. N 6,96.

N-Nitrozo-hydrocynchotoksyna

$CH_3.CH_2.C_5H_8(:N.NO).CH_2.CH_2.CO.C_9H_6N$

a). *Otrzymanie z hydrocynchotoksyny.*—Zasadę rozpuszczoną w dwu molach kw. solnego i 20-krotnej ilości wody nitrozuje się w zwykły sposób 10%-owym roztworem azotynu sodowego. Wydzielony olej rozpuszczono w kwasie i po zalkalizowaniu przeniesiono go do eteru. Po odparowaniu roztworu eterowego pozostaje olej, krzepnący zwolna samorzutnie, szybciej przy pocieraniu pręcikiem. Nitrozozwiązek, przekrystalizowany z estru octowego, tworzy bezbarwne, lewoskrętne laseczki, p. t. 99 — 100°. Jest łatwo rozpuszczalny w alkoholu i estrze octowym, niemal nierozpuszczalny w wodzie. $[\alpha]_D^{20} = -21{,}0^0$ w alkoholu ($c = 1$, $l = 1$, $\alpha = -0{,}21^0$).

Analiza: 0,0234 g sbst., 2,7 ccm N (750 mm, 18°).
$C_{19}H_{23}N_3O_2$ (325,20).—Obl. N 12,92.—Znal. N 13,02.

b). *Otrzymanie przetworu ubocznego przy wyosobnianiu epizasad.*—Mieszanina zasad, powstająca przy ogrzewaniu hydrocynchoniny lub hydrocynchonidyny z kwasem solnym albo siarkowym do 160° przez 50 godzin, wydziela podczas nitrozowania substancję oleistą. Jest to surowa nitrozo-hydrocynchotoksyna, którą przerabia się i oczyszcza w taki sam sposób, jak opisano pod a). Wydajność produktu surowego wynosi: z hydrocynchonidyny przy działaniu kw. solnym 8%;—z hydrocynchoniny przy dział. kw. solnym — 5%; kwasem siarkowym—9%. N-Nitrozohydrocynchotoksyna, wydzielona jako przetwór uboczny, nie różni się po oczyszczeniu w niczem od nitrozaminy, otrzymanej z czystej hydrocynchotoksyny.

Chlorowodorek nitrozo-hydrocynchotoksyny. — Nitrozaminę krystalizowaną lub surową (oleistą) traktuje się 25%-owym wodnym kw. solnym, a powstały roztwór rozcieńcza się ostrożnie wodą. Wydziela się sól pod postacią żółtawych igiełek, łatwo rozpuszczalna w alkoholu i acetonie. Można ją oczyścić bądź przez rozpuszczenie w acetonie i wytrącenie eterem, bądź też przez krystalizację z estru octowego, w którym jednak rozpuszcza się bardzo trudno. p. t. 107—108°. Powstanie soli tego typu należy tłumaczyć możliwością wysycenia azotu chinolinowego w cząsteczce nitrozowanego alkaloidu przez chlorowodór.

Analiza: 0,0778 g sbst., 0,0284 g AgCl.
$C_{19}H_{24}N_3O_2Cl$(361,67).—Obl. Cl 9,80.—Znal. Cl 9,03.

Poznań. Uniwersytet.
Pracownia Chemji Organicznej

Zusammenfassung

J. FREDZIUSZKO I J. SUSZKO

Über sterische Umlagerung der Chinaalkaloide in Epibasen

1). Bei andauerndem Erhitzen mit 25%-iger Salzsäure auf 160° erleiden Hydrocinchonidin und Hydrocinchonin eine sterische Umgruppierung am Karbinolkohlenstoffatom, wodurch die korrespondierenden Epibasen entstehen. In einer Nebenreaktion wird aus beiden Alkaloiden Hydrocinchotoxin gebildet.

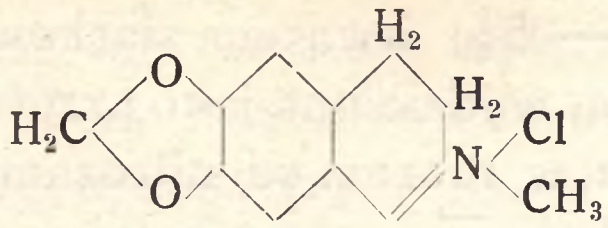
2). Dieselben Umwandlungen sind bei gleichen Versuchsbedingungen auch mit Schwefelsäure von gleicher Konzentration durchführbar.

3). Einige Derivate der Epibasen, bzw. des Hydrocinchotoxins werden dargestellt und beschrieben.

E. GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI

Synteza chlorku hydrastyniny w skali technicznej

Chlorek hydrastyniny, czyli chemicznie chlorometylan 6,7-metyleno-dwuoksy-3,4-dwuhydro-izochinoliny



znajdujący się pospołu z hydrastyną w gorzkniku kanadyjskim (Hydrastis Canadensis), został wprowadzony do lecznictwa w roku 1888. Wzrastające zainteresowanie dla alkoloidu tego spowodowało liczne wysiłki do otrzymania go bądź drogą syntezy całkowitej, bądź też z alkaloidów innych celem zastąpienia wyciągów roślinnych przez samą substancję czynną.

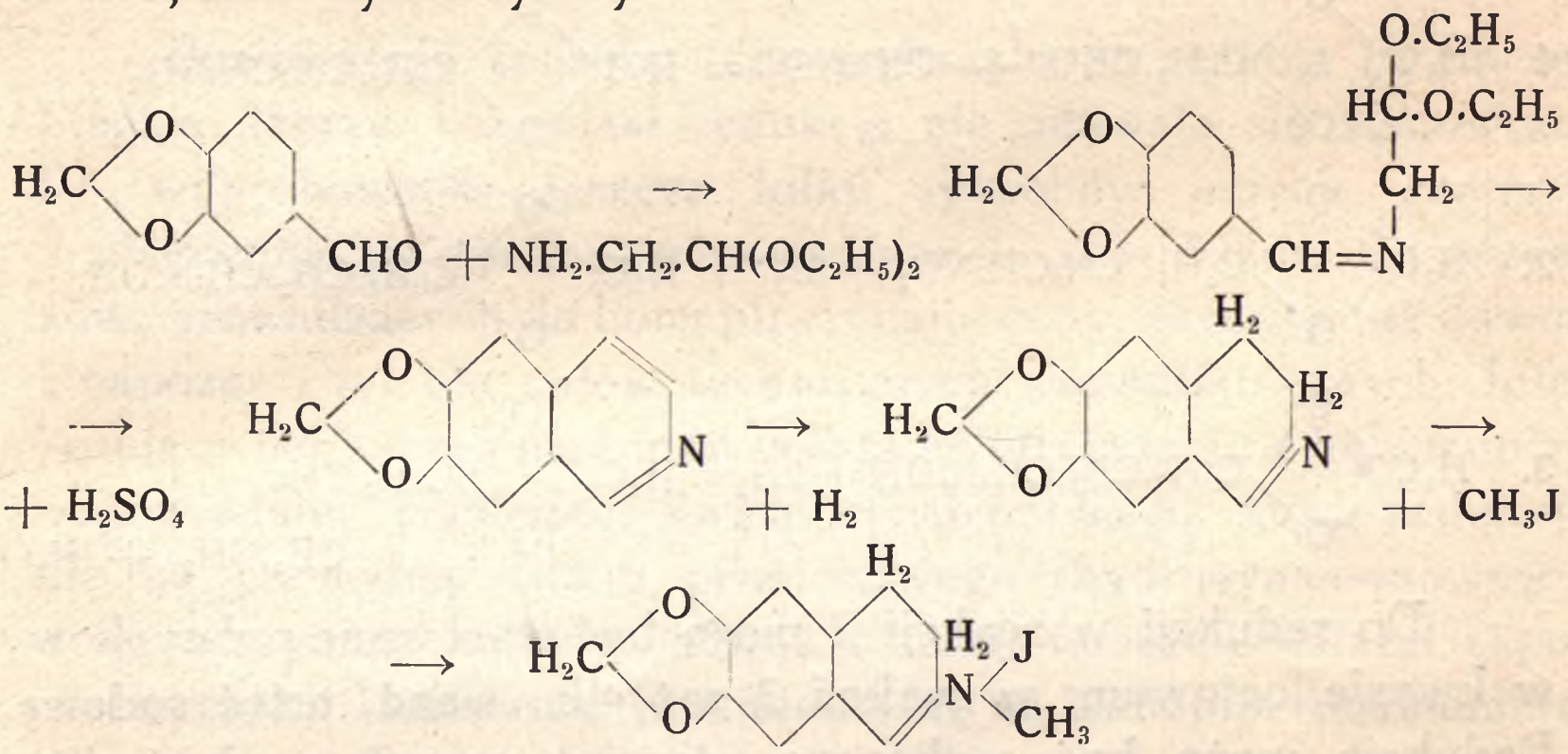
Otrzymanie hydrastyniny z hydrastyny jest wykonalne łatwo i zostało opracowane przez Freuda i Willa [1] w oparciu o spostrzeżenia, poczynione już dawniej [2]. Polega ono na reakcji utlenienia hydrastyny dwutlenkiem manganu w obecności kwasu siarkowego, przyczem obok hydrastyniny powstaje kwas opjanowy. Metoda ta, jako zbyt kosztowna, nie znalazła zastosowania praktycznego. Freud [3] opracował przemianę znacznie tańszej berberyny na hydrastyninę, stwarzając powód do licznych patentów, a produkt tego pochodzenia podobno znajduje się w handlu dotychczas. Mimo tego jednak berberyna, jako materjał wyjściowy do tej syntezy, jest jeszcze zbyt kosztowna, pozatem i sama przemiana jej na hydrastyninę polega na szeregu zabiegów dość skomplikowanych, jest uciążliwa i w skali technicznej bezwzględnie trudna. Szczegóły, dotyczące tego przedmiotu, odnaleźć można u E. Wasera [4].

---

[1]). B. **19**. 2797 (1886). [2]). *L. Wöhler*, A. **50**, (1884). [3]. A. **397**, 35 (1913). Pat. niem. 241136, 242217. [4]). Synthese der organischen Arzneimittel, 1928, 3.

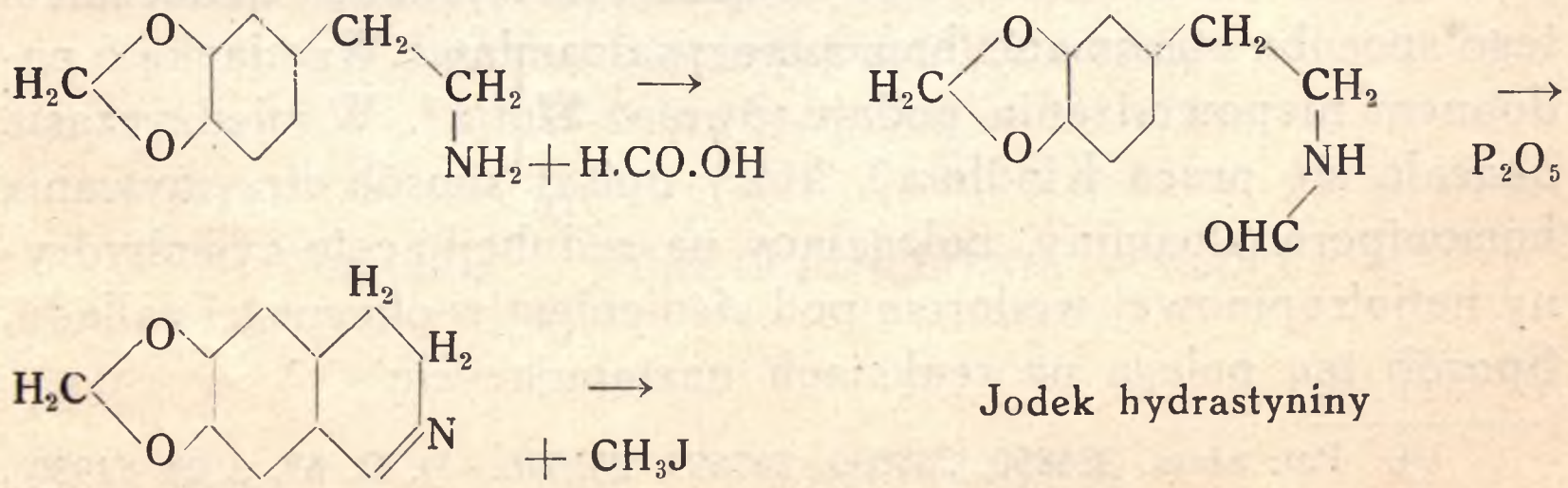
W doświadczeniach własnych nad realizacją tej metody zdołałem przy znacznym wysiłku uzyskać pewną ilość hydrastyniny, jednakże po gruntownem rozważeniu zagadnienia zaniechałem dalszych prób i badań w tym kierunku.

Właściwą syntezę hydrastyniny urzeczywistnił po raz pierwszy Fritsch[1] w r. 1895. Kondensował on heljotropinę z aminoacetalem i uzyskany piperonalo-aminoacetal ogrzewał z kwasem siarkowym, zamykając pierścień izochinolinowy. Następna redukcja i przyłączenie jodku metylowego doprowadziły do otrzymania jodku hydrastyniny:



Pod względem teoretycznym synteza ta odegrała rolę bardzo doniosłą, lecz pozbawiona jest znaczenia technicznego.

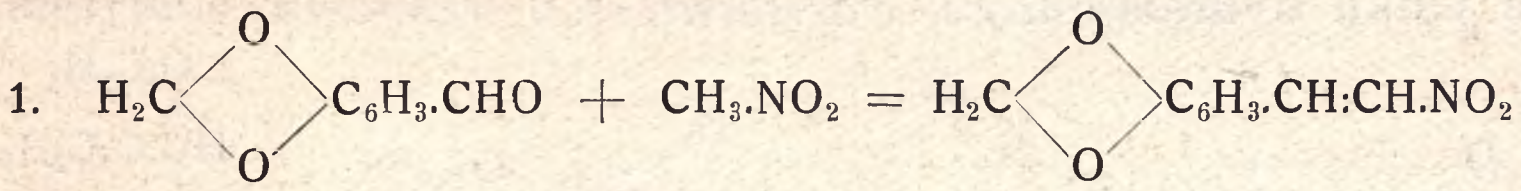
Ogłoszona w r 1910 synteza Deckera[2] polega na współdziałaniu homopiperonaloaminy z kwasem mrówkowym i przemianie utworzonej formylo-homopiperonaloaminy pod działaniem P_2O_5 na norhydrastyninę; ostatnia po przyłączeniu jodku metylowego daje jodek hydrastyniny:

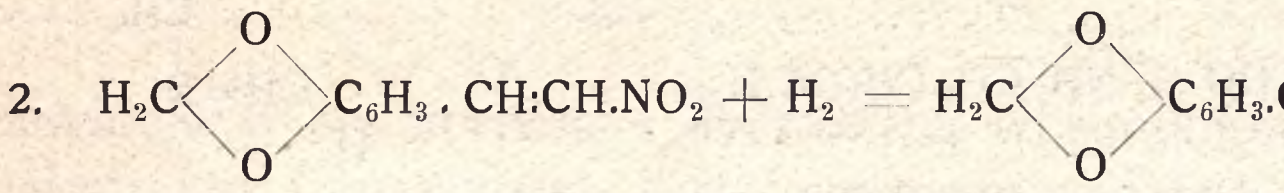


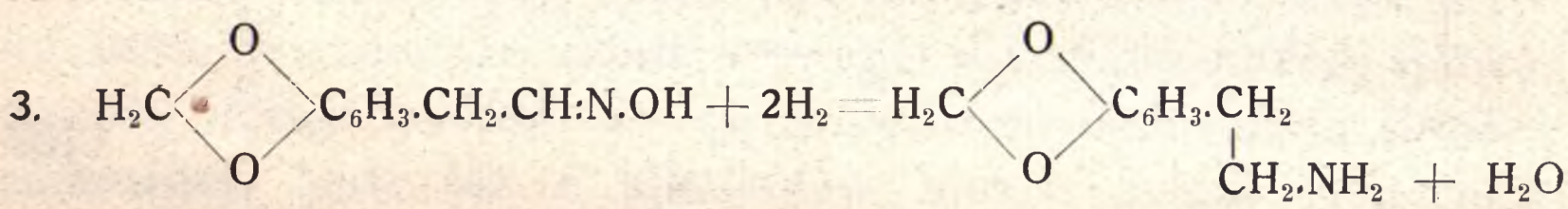
Jodek hydrastyniny

[1]). A. **286,** 15 (1895). [3]). *Decker i Becker*, A. **395,** 315 (1913).

Synteza ta w szczeblach ostatnich nie nastręcza żadnych trudności, nawet i w skali technicznej. Największą jednak przeszkodą dla jej użyteczności jest zdobycie na większą skalę materjału przejściowego—homopiperonaloaminy. Liczne usiłowania podjął w tym kierunku Decker. Sposób jego opierał się na kondensacji heljotropiny z nitrometanem. Wytwór reakcji tej — metyleno-dwuoksy-nitrostyrol — poddany redukcji w rozmaitych warunkach, przemienia się na oksym homopiperonalu, który następnie przy reducji daje homopiperonaloaminę:





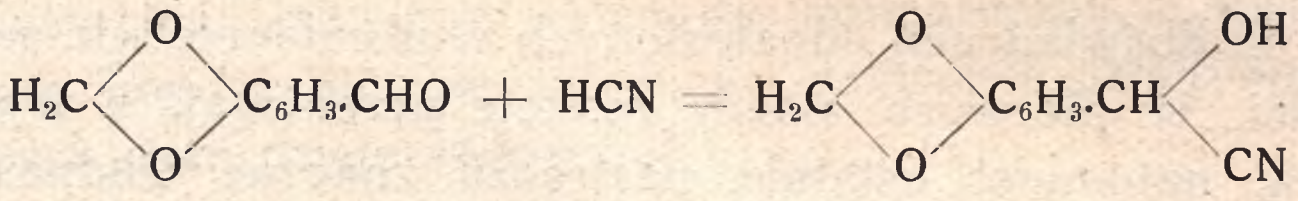


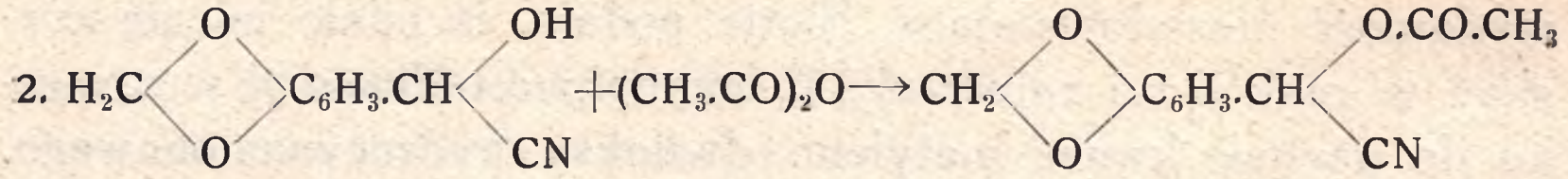
Do redukcji w reakcji 2 mogą być stosowane pył cynkowy w kwasie octowym, w reakcji 3 zaś glin, wapń, ortęć sodowa. Redukcja może być wykonana również sposobem elektrolitycznym. Przez zmianę warunków reakcji powstały rozmaite odmiany sposobu Deckera[1].

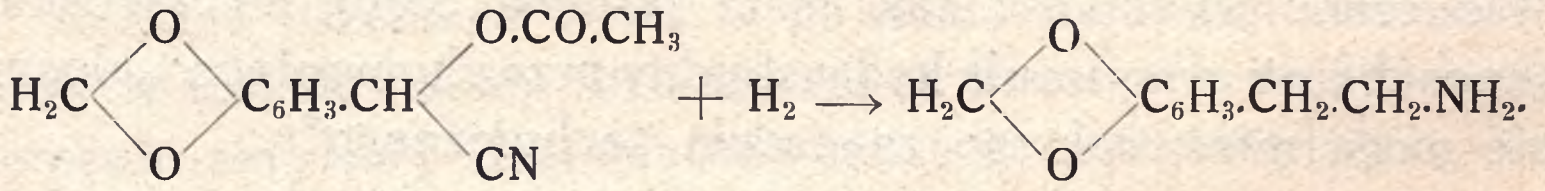
W szeregu licznych doświadczeń, wykonanych według odnośnych patentów, zdołałem otrzymać metyleno-dwuoksy-nitrostyrol z dobrą wydajnością, z niego zaś stosunkowo pomyślnie oksym homopiperonalu, natomiast reakcja ostatnia (3) dawała wydajności tak mizerne, iż po uciążliwych wysiłkach zaniechałem tego sposobu otrzymania homopiperonaloaminy. Wzmiankę o podobnem niepowodzeniu podaje również Slotta[2]. W międzyczasie ukazała się praca Kindlera[3], który opisał sposób otrzymywania homopiperonaloaminy, polegający na redukcji aceto-cyjanhydryny heljotropinowej wodorem pod ciśnieniem w obecności palladu. Sposób ten polega na reakcjach następujących:

---

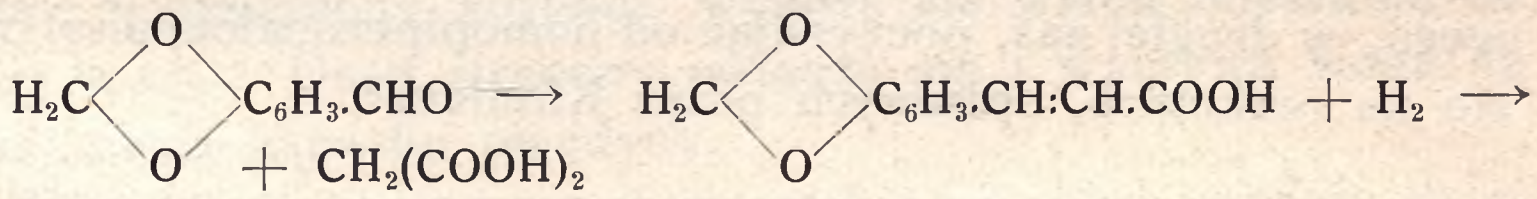
[1]). Pat. niem. 234850, 245095, 267699, 281546. [2]). B. **63,** 3028 (1930).
[3]). Ar. **269,** 74 (1931).

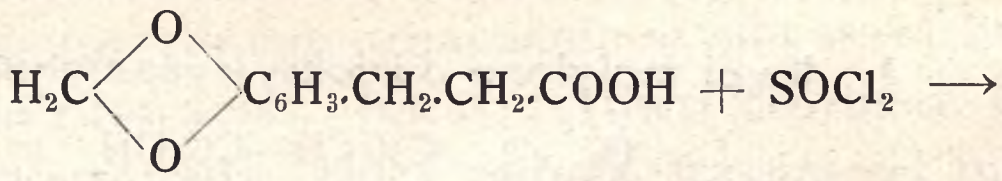
1. 

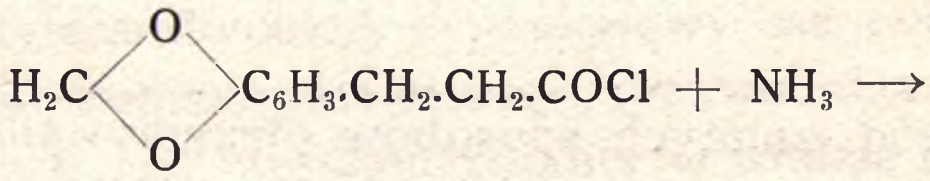
2. 

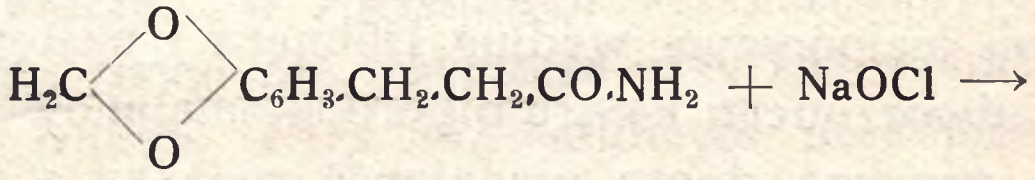
3. 

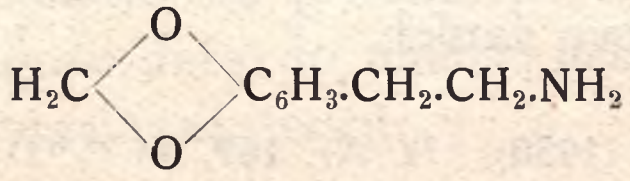
Powtórzenie sposobu tego wykazało, iż reakcja 1 i 2 przebiegają dobrze, natomiast redukcja nie udawała się stanowczo. Po wypróbowaniu jeszcze kilku sposobów innych, znanych z piśmiennictwa oraz nowopomyślanych, powróciłem do procesów, prowadzących do homopiperonaloaminy, znanych już dawno i napozór zbyt dla celów technicznych skomplikowanych. Interesujący nas szereg przemian polega na otrzymaniu z heljotropiny odpowiedniej pochodnej kwasu cynamonowego, którą redukuje się na pochodną kwasu propionowego (hydrocynamonowego), z tej otrzymuje kolejno chlorek i amid, wreszcie ostatni zapomocą reakcji Hoffmanna przemienia się na homopiperonaloaminę:

1. 

2. 

3. 

4. 

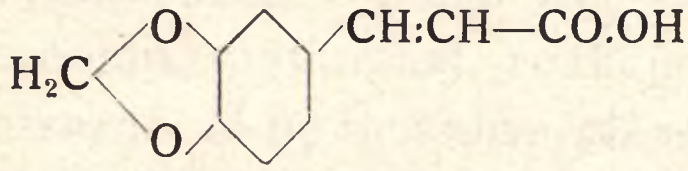
5. 

Z doświadczeń odnalezionych w piśmiennictwie można było ustalić, iż pierwsze cztery reakcje przebiegają z wydajnością dobrą, natomiast ostatnia nastręcza znaczne trudności i daje wydajność niezadowalającą. Slotta podaje, iż udało mu się uzyskać w reakcji tej najwyżej 35% homopiperonaloaminy w stosunku do użytego kwasu metyleno-dwuoksy-hydrocynamonowego. Widocznie wydajność tak mała skłoniła Slottę do wniosku, iż „sposoby otrzymywania hydrastyniny przez homopiperonaloaminę nie mogą mieć żadnego znaczenia technicznego”[1].

Streszczając dane powyższe, wnioskować należy, iż sprawa wyrobu technicznego hydrastyniny uzależniona jest od rozwiązania problemu syntezy homopiperonaloaminy. Po wielu wysiłkach, opierając się na reakcjach ostatnio przytoczonych i odpowiednio zmieniając warunki reakcji Hoffmanna, zdołałem w syntezie homopiperonaloaminy uzyskać wydajność 80%. Okoliczność ta pozwoliła mi pomyślnie rozwiązać również i syntezę techniczną hydrastyniny. Droga, obrana przezemnie, polega na otrzymywaniu homopiperonaloaminy zapomocą przemiany heljotropiny na kwas metyleno-dwuoksy-cynamonowy, redukcji ostatniego i dalszej przemiany na chlorek i amid. Droga ta w części pierwszej jest podobna do syntezy kotarniny z aldehydu myristinowego, w drugiej zaś, poczynając od homopiperonaloaminy, opiera się na reakcjach, opisanych przez Kindlera[2].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Kwas metyleno-dwuoksy-cynamonowy

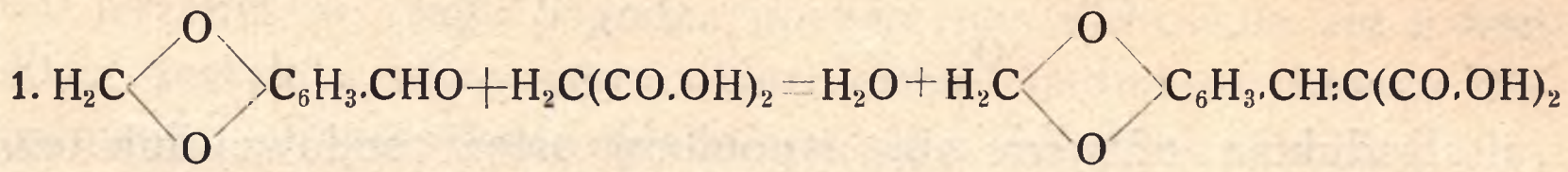


Z pośród znanych sposobów otrzymywania tego związku dla syntezy technicznej nadaje się tylko kondensacja heljotropiny z kwasem malonowym według Döbnera i następne odczepienie CO_2 od utworzonego kwasu piperonalomalonowego. Sposób ten pozwala uzyskać dobrą wydajność związku z materjałów wyjściowych stosunkowo tanich.

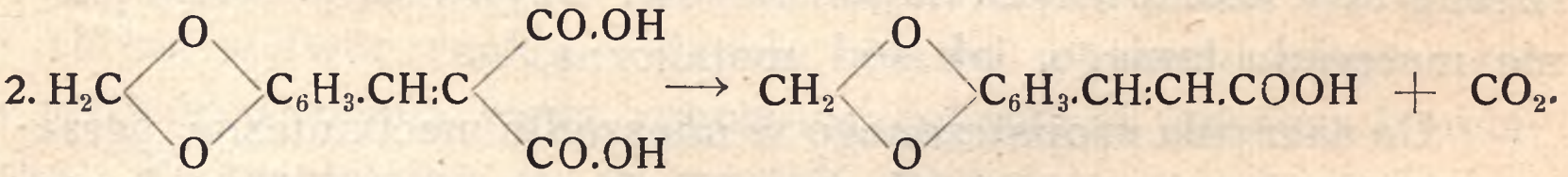
---

[1]). B. **63.** 3028 (1930). [3]). Ar. **269,** 74 (1931).

Heljotropina, jak inne aldehydy aromatyczne, z kwasem malonowym kondensuje się łatwo w roztworze pirydynowym w obecności amin drugorzędowych:



Reakcja przebiega łatwo, a powstały kwas piperonalomalonowy w trakcie reakcji rozkłada się na dwutlenek węgla i kwas piperonalo-akrylowy (metyleno-dwuoksy-cynamonowy):



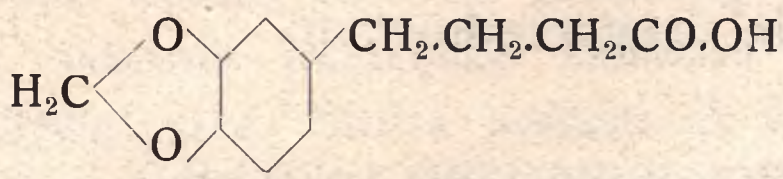
Mieszaninę złożoną z 10 cz heljotropiny krystalicznej, 15 cz kwasu malonowego sproszkowanego, 20 cz pirydyny i 1 cz piperydyny ogrzewa się, mieszając wolno mechanicznie, do 40—50° i temp. tę utrzymuje w ciągu 3—4 godz. Następnie temp. podnosi się do 70—80° na przeciąg 2—3 godz., potem zaś mieszaninę ogrzewa na łaźni wodnej wrzącej jeszcze w ciągu 4—5 godz., wzgl. aż do zaniku wydzielania się dwutlenku węgla. Gdy to nastąpi, ogrzewa się jeszcze 10 minut aż do wrzenia samej mieszaniny i utworzony roztwór wylewa się wśród mieszania do 130 cz wody. Osad strącony odsącza się i wymywa wodą aż do zniknięcia zapachu pirydyny.

Wilgotny wytwór reakcji przerabia się bezpośrednio dalej bez suszenia, po uprzedniem oznaczeniu w nim zawartości kwasu zapomocą miareczkowania. Kwas surowy powinien mieć tylko słaby zapach heljotropiny, który jednak trzyma się uporczywie.

Kwas metyleno-dwuoksy-cynamonowy ma postać lekkiego proszku białego, drobnokrystalicznego, bezwonnego, p. t. 242—243°. Praktycznie jest nierozpuszczalny w wodzie i trudno rozp. w alkoholu i eterze. W roztworach alkalicznych rozpuszcza się na gorąco, na zimno zaś, zwłaszcza przy znacznem stężeniu, rozpuszcza się trudno. Przy prawidłowym przebiegu reakcji, podanym wyżej, otrzymuje się produkt prawie chemicznie czysty, nadający się bezpośrednio do dalszej przeróbki. Wydajność 90% w stosunku do wymagań teorji.

2. Kwas metyleno-dwuoksy-hydrocynamonowy

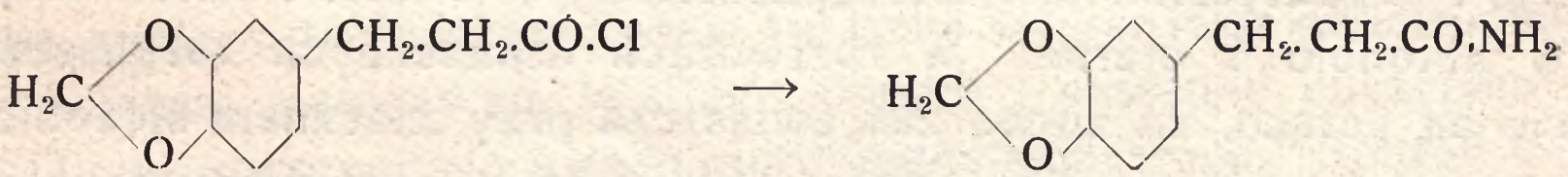
(Redukcja kwasu metyleno-dwuoksy-cynamonowego)



Redukcja odbywa się zapomocą ortęci sodowej lub też bezpośrednio wodorem w obecności katalizatorów (pallad, platyna). Redukcja ortęcią sodową, przy zachowaniu pewnych warunków, przebiega ilościowo i czysto, bez zabiegów złożonych, jak regeneracja kosztownych katalizatorów. Używa się przytem jedynie materjału taniego, jak sód metaliczny.

Do naczynia zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne, ogrzewanego na łaźni wodnej lub parą, daje się odrazu 10 cz kwasu metyleno-dwuoksy-cynamonowego suchego, albo odpowiednią ilość osadu wilgotnego, 50 cz wody i 12 cz ługu sodowego 20%-ego. Po rozpuszczeniu dosypuje się stopniowo, wciąż ogrzewając, 90 cz 4—$4^1/_2$%-wej ortęci sodowej. Po dodaniu wszystkiej ortęci ogrzewa się jeszcze w ciągu 2 godzin. Ciecz zlaną z ponad rtęci przesącza się, i ochładzając przesącz wodą z lodem, zakwasza (mieszając) kwasem solnym stężonym, rozcieńczonym do połowy wodą, aż do niebieskiego zabarwienia papierka kongo. Zużywa się do tej czynności około 20 cz kwasu 1,19. Strącony i zestalony kwas hyrocynamonowy odsącza się, wymywa wodą i rozpościera do wyschnięcia. Wydajność 10 cz = 90%, p. t. 78—80°. Do dalszej przeróbki kwas nie wymaga oczyszczania, lecz winien być zupełnie suchy. Kwas czysty jest bezbarwny, topi się w 80—81°, trudno rozpuszcza się w wodzie, łatwo w alkoholu, chloroformie i eterze. Kwas surowy ma zabarwienie brunatnawe.

3 i 4. Chlorobezwodnik i amid kwasu metyleno-dwuoksy-hydrocynamonowego

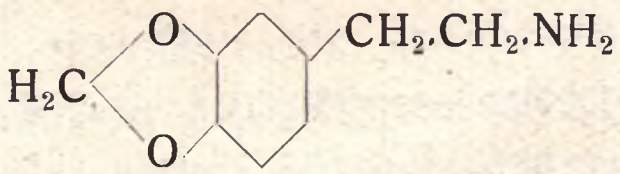


Reakcję wykonywa się w naczyniu ogrzewanem na łaźni olejowej i zaopatrzonem w chłodnicę zwrotną, zabiezpieczoną przed dostępem wilgoci. Rozpuszcza się 20 cz suchego kwasu

metyleno-dwuoksy-hydrocynamonowego w 90 cz chloroformu i do roztworu dodaje w temp. pokojowej w ciągu 2 godz. 20 cz chlorku tionylowego. Następnie mieszaninę reagującą ogrzewa się do wrzenia w ciągu 5 godz., poczem oddestylowuje się z niej 40 cz destylatu, złożonego z chloroformu i nadmiaru chlorku tionylowego. Pozostałość, składającą się z chlorobezwodnika, wlewa się pomału, w ciągu 2 godz., mieszając, do oziębionego z zewnątrz lodem i solą roztworu złożonego ze 100 cz amonjaku (c. wł. 0,91) i 8 cz ługu sodowego 33%-wego. Po dodaniu wszystkiego chlorobezwodnika miesza się jeszcze przez $^1/_2$ godz., i skoro wytwór reakcji opadnie, zlewa z ponad niego ciecz i wytwór wymywa wodą zapomocą dekantacji, odsącza i wyciska. Po uwolnieniu go od resztek chloroformu pod ciśnieniem zmniejszonem lub wprost na powietrzu, surowy wytwór reakcji suszy się w temp. zwykłej, poczem bez dalszego oczyszczania przerabia na aminę; wydajność 20 cz = 70%.

Amid kwasu metyleno-dwuoksy-hydrocynamonowego ma postać ciała krystalicznego, białego p. t. 125—126°, dość łatwo rozpuszcza się w alkoholu i wodzie gorącej, nieznacznie w wodzie zimnej. Amid surowy można krystalizować z wody, pamiętając o tem, iż od dłuższego gotowania z wodą ulega częściowo rozkładowi. Z tego względu amid i węgiel odbarwiający dodawać należy do wody wrzącej (15 cz) i filtrować natychmiast po rozpuszczeniu.

5. Homopiperonaloamina

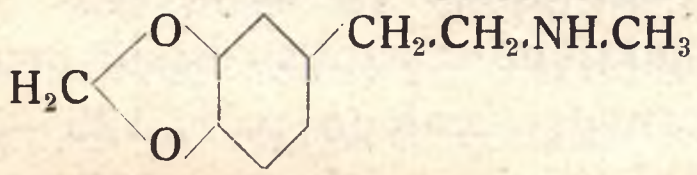


Przygotowuje się roztwór podchlorynu sodowego, wpuszczając 71 cz chloru do oziębionego lodem roztworu 160 cz NaOH w 1600 cz wody. Do naczynia, zaopatrzonego w mieszadło, daje się 10 cz amidu, otrzymanego w reakcji poprzedniej, i dodaje 110 cz roztworu podchlorynu, mieszając energicznie. W temp. tej amid rozpuszcza się, tworząc ciecz żółtą, cokolwiek mętną. Do cieczy tej dodaje się odrazu i niezwłocznie 90 cz 40%-ego ługu sodowego, ogrzanego do 90°, i mieszaninę natychmiast ogrzewa na wrzącej łaźni w ciągu $1^1/_2$—2 godz. Po ostygnięciu

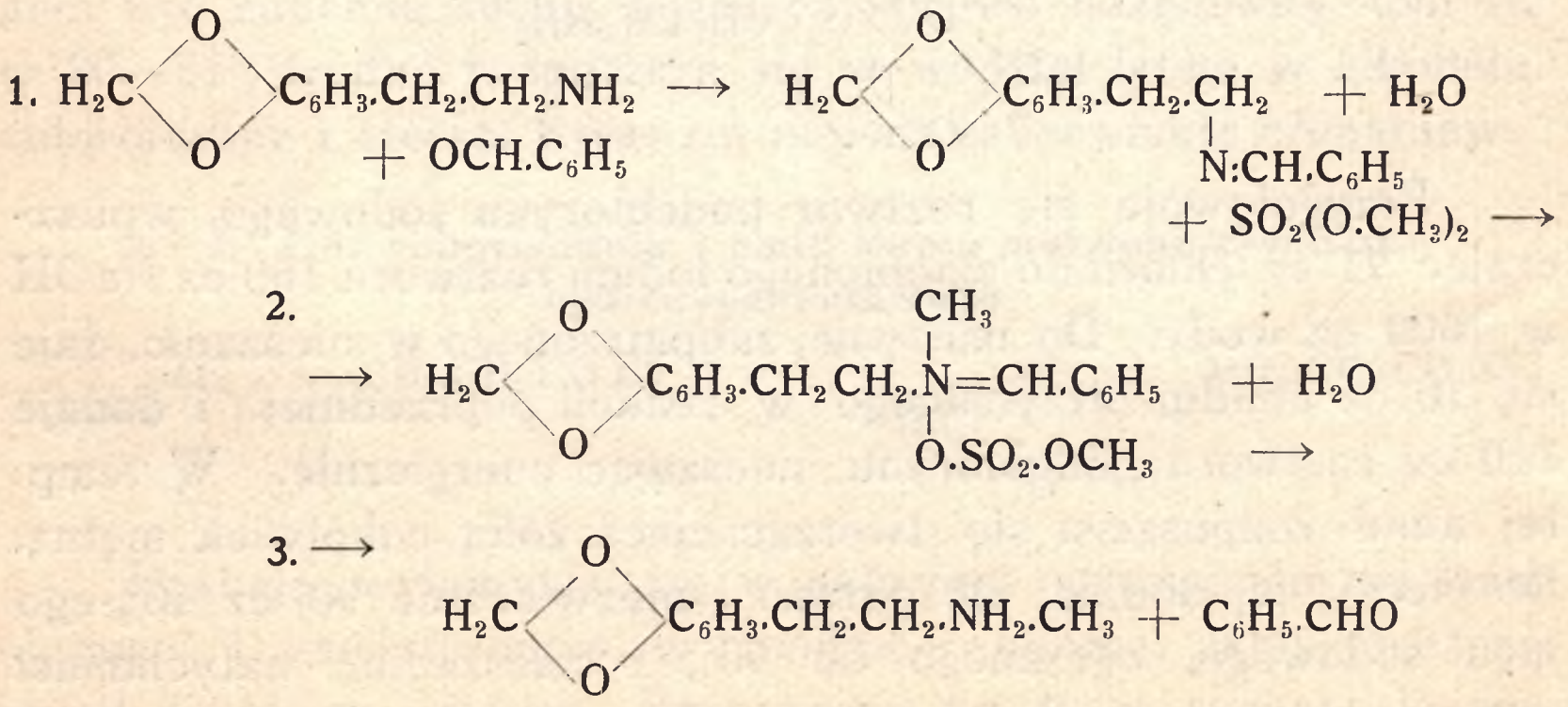
ciecz wyciąga się eterem dwukrotnie w celu wydobycia aminy, wyciąg eterowy osusza potaszem i eter oddestylowuje. Pozostałą aminę destyluje się pod ciśnieniem zmniejszonem. Surowy wytwór reakcji przy 10 mm wrze w 140—141°. Zbiera się frakcję wrzącą w 138—144°. Wydajność 4 do 5 cz, w zależności od czystości użytego amidu i umiejętności prowadzenia reakcji (= 80%).

Homopiperonaloamina ma postać cieczy gęstawej, bezbarwnej, o zapachu charakterystycznym zgniłej ryby. Wrze w 140—141° przy 10 mm, łatwo rozpuszcza się w alkoholu, eterze, benzynie i wogóle w rozpuszcz. organicznych, w wodzie zaś tylko b. nieznacznie. Chłonie dwutlenek węgla z powietrza, mętniejąc przytem z powodu tworzenia się węglanu.

6. N-metylo-homopiperonaloamina



W celu otrzymania tego związku oparto się na sposobie Kindlera i Pesche (l. c.), gdyż mimo pewnej złożoności i kłopotliwości daje on dobre wydajności i produkt czysty. Sposób ten polega na kondensacji aminy z benzaldehydem i metylowaniu wytworu reakcji siarczanem metylowym. Utworzony związek rozszczepia się hydrolitycznie na aminę metylowaną i benzaldehyd:



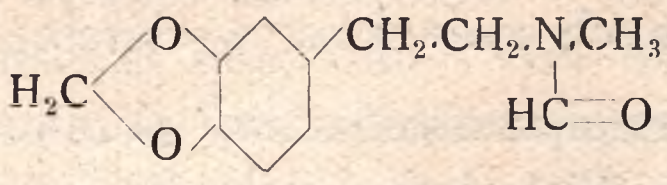
Trzy te reakcje łączy się faktycznie w jedną, gdyż nie potrzeba poszczególnych związków wydzielać w stanie czystym.

Do 16 cz homopiperonaloaminy przedestylowanej dodaje się przy wstrząsaniu 11 cz benzaldehydu świeżo destylowanego, utrzymując temperaturę nie wyżej 70° (chłodzenie wodą). Po ukończeniu reakcji, przebiegającej dosyć burzliwie, mieszaninę ogrzewa się do 60—70° pod ciśnieniem zmniejszonem (10—15 mm) w celu oddestylowania wody, utworzonej podczas kondensacji. Do pozostałej w naczyniu benzalo-homopiperonaloaminy dodaje się 13 cz czystego siarczanu dwumetylowego, rozcieńczonego 20 cz benzenu suchego. Mieszaninę ogrzewa się na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną w ciągu 20—30 minut, często skłócając, poczem zlewa się górną warstwę benzynową, dolną zaś — gęstą wymywa przez wykłócenie z benzenem; stosuje się po 20 cz benzenu i wymywanie powtarza trzykrotnie.

Do wymytego w ten sposób wytworu przyłączenia, który niekiedy nawet wykrystalizowuje, dodaje się mieszaninę 30 cz alkoholu 96°-go, 16 cz wody i 4,5 cz kwasu siarkowego stężonego i gotuje pod chłodnicą na łaźni wodnej w ciągu 5 godzin. Następnie alkohol oddestylowuje się pod ciśnieniem zmniejszonem (20—30 mm), ogrzewając ciecz do 50—60° i wpuszczając wodę w miarę ubywania alkoholu w celu utrzymania stałej objętości cieczy. Pozostałość wyciąga się trzykrotnie eterem, który rozpuszcza benzaldehyd. Po usunięciu tego ostatniego ciecz chłodzi się wodą i dodaje 25 cz ługu sodowego 40%-ego. Uwodnioną aminę wyciąga się trzykrotnie eterem. Połączone wyciągi eterowe osusza się wyprażonym węglanem potasowym i oddestylowuje eter, wreszcie pozostałość destyluje pod ciśnieniem zmniejszonem. Przy 10—11 mm ciśnienia zbiera się frakcję, wrzącą w 141—146°. Wydajność 10—12 cz, co stanowi 80% wydajności teoretycznej.

N-metylo-homopiperonaloamina jest cieczą bezbarwną, wrzącą w 141—142° (11 mm), o zapachu nieprzyjemnym zgniłej ryby; jest cieczą ruchliwszą niż amina niemetylowana, rozpuszcza się łatwo w rozp. organicznych, bardzo mało w wodzie. Łatwo chłonie CO_2 z powietrza, mętniejąc przytem.

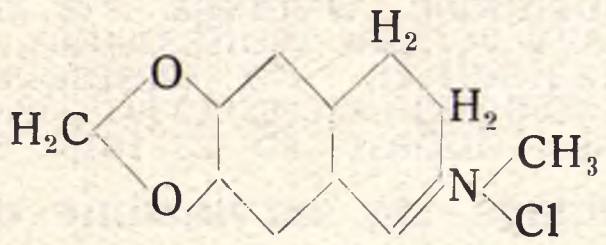
7. N-formylo-metylo-homopiperonaloamina



Do kolby ze szkła „pyrex", zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i przygotowanej do ogrzewania na lejku Babo, nalewa się 10 cz metylo-homopiperonaloaminy i stopniowo dodaje, skłócając, 10 cz kwasu mrówkowego bezwodnego i wreszcie 0,005 cz czystej pirydyny i gotuje w ciągu 5 godzin. Po skończonej reakcji oddestylowuje się nadmiar kwasu mrówkowego, ogrzewając kolbę na łaźni olejowej i stopniowo podwyższając temp. do 150°. Po ostygnięciu do pozostałości dodaje się 25 cz benzenu i 25 cz wody z lodem, doskonale wykłóca i wyciąg benzynowy oddziela w rozdzielaczu, wymywa go wodą i osusza siarczanem sodu. Roztwór ten przerabia się bezpośrednio na chlorek hydrastyniny po dodaniu odpowiedniej ilości benzenu. Wydajność 90%.

W stanie surowym związek przedstawia gęstą ciecz żółtobrunatną, łatwo rozpuszczalną w benzenie oraz innych rozp. organicznych. Z powodu obecności trudnych do usunięcia resztek kwasu mrówkowego związek surowy zdradza zapach ostry. Do dalszej przeróbki można go użyć bez oczyszczania.

8. Chlorek hydrastyniny

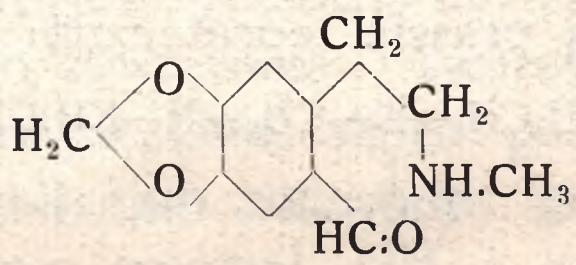


10 cz formylo-metylo-homopiperonaloaminy rozpuszcza się w 75 cz czystego, suchego benzenu. Można też stosować odrazu roztwór benzenowy formyloaminy, rozcieńczając go benzenem do właściwego stężenia. Roztwór wlewa się do kolby, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, zabezpieczoną przed dostępem wilgoci, i dodaje stopniowo 8 cz czystego chlorku tionylowego. Ciecz reagującą ogrzewa się pod mieszadłem do wrzenia (na łaźni wodnej) w ciągu 2 godzin. Utworzoną masę krystaliczną chlorku hydrastyniny rozciera się z benzenem, odsącza i wymywa benzenem i eterem. Z przesączu, po oddestylowaniu

rozpuszczalników, otrzymuje się jeszcze pewną ilość hydrastyniny, którą odbarwia się węglem i krystalizuje. Wydajność wytworu surowego 8 cz = 75%.

W celu oczyszczenia surowy wytwór reakcji rozpuszcza się w 3 cz alkoholu absolutnego, dodając na zimno 3% węgla, poczem ogrzewa do wrzenia. Po odsączeniu od węgla do przesączu dodaje się jeszcze 3 cz ciepłego eteru, mieszając. Kryształy odsącza się, wymywa eterem i suszy w 120°. Wydajność związku czystego 6—7 g = 60—70%. Zazwyczaj wystarcza jedna krystalizacja.

Chlorek hydrastyniny ma postać ciała drobno-krystalicznego, barwy jasnej, żołto-zielonkawej. Roztwór wodny związku zdradza mocną fluorescencję zieloną. P. t. około 210°. Łatwo rozpuszcza się w wodzie i alkoholu, nierozpuszczalny w benzenie i eterze. Rozcieńczony ług sodowy rozkłada chlorek, uwalniając zasadę, która ma postać związku białego, krystalicznego, mało rozpuszczalnego w wodzie i łatwo w rozpuszcz. organicznych. P. t. 116—117°. Zasada wolna ma budowę aminoaldehydu o otwartym pierścieniu izochinolinowym:



Pod działaniem kwasu solnego aldehyd ten przemienia się zpowrotem na chlorek hydrastyniny wśród odczepiania wody i zamkięcia pierścienia izochinolinowego.

Laboratorjum Syntetyczne
Tow. Akc. Ludwik Spiess i Syn
Warszawa

Zusammenfassung

E. GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI

Synthese des Hydrastininchlorids in technischem Maasstabe

Nach den bereits in der Fachliteratur bekannten Grundprinzipien hat der Verf. ein praktisches Verfahren zu obigem Zwecke ausgearbeitet, welches die Ausbeuten befriedigend und ekonomisch gestaltet. Als Ausgangsmaterial wurde das Heliotropin angewandt. Der Verlauf dieser Synthese stellt sich wie folgt dar:

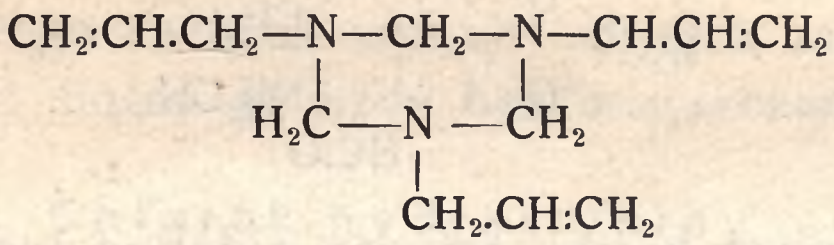
1). Heliotropin ⟶ Methylen-dioxy-zimmtsäure (90% Ausb.) ⟶ 2). Methylen-dioxy-hydrozimmtsäure (bis 80%) ⟶ 3.4). Überführung in Chlorid und Amid (70%) ⟶ 5). Homopiperonalamin (80%) ⟶ 6). N-Methyl-homopiperonalamin (80%) ⟶ 7). N-Formyl-methyl-homopiperonalamin (90%) ⟶ 8). Hydrastininchlorid (bis 70%).

Synthetisches Laboratorium
der Firma L. Spiess und Sohn
Warschau

MIECZYSŁAW DOMINIKIEWICZ

Trójmetyleno-trójallilo-trójamina oraz jej pochodne rtęciowe

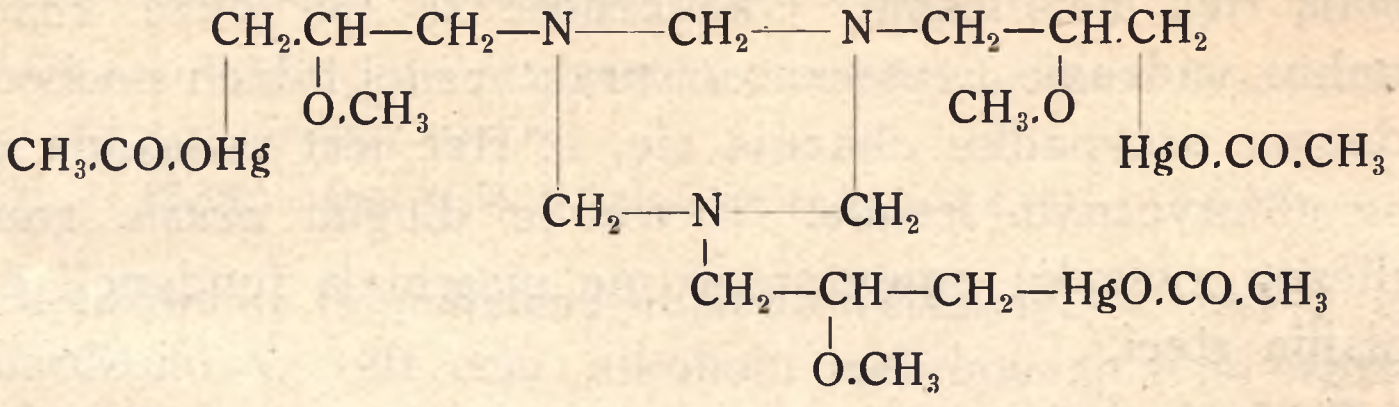
Alliloamina należy do zasad bardzo uzdolnionych do reagowania. Z formaldehydem łączy się już w warunkach zwykłych, przy bezpośredniem zetknięciu się obu związków. Pod działaniem formaliny na roztwór eterowy alliloaminy reakcja przebiega wśród wywiązywania się ciepła i tworzy się jeden tylko wytwór reakcji, mianowicie trójmetyleno-trójallilo-trójamina, z wydajnością prawie teoretyczną:



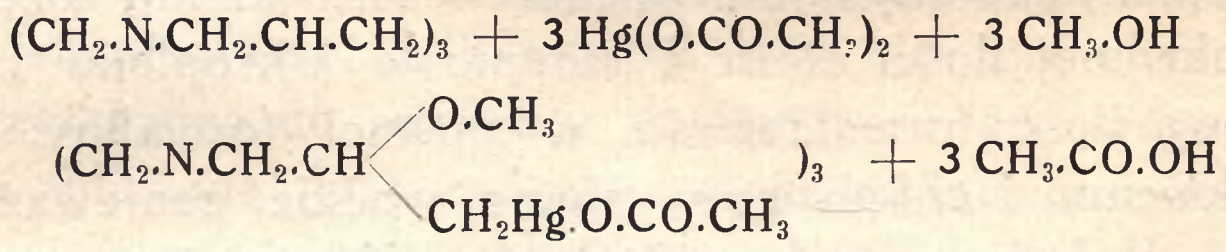
Związek ma postać cieczy bezbarwnej, rozpuszczalnej w eterze, może być łatwo wydobyty po wymyciu mieszaniny reagującej wodą, osuszeniu roztworu eterowego i odpędzeniu eteru. O jego budowie decyduje oznaczenie ciężaru cząsteczkowego, ponieważ podczas kondensacji obu związków wyjściowych powstawać mogą również związki polimeryczne o cząsteczce mniejszej. Metodą kryoskopową w benzenie dla wytworu kondesacji znaleziono $m = 190$ (teorja 208), co świadczy o tem, iż związek jest polimerem trójkrotnym wzoru prostego C_4H_7N. Potwierdza to również otrzymanie pikrynianu — $(CH_2{:}CH.CH_2.NCH_2)_3.C_6H_3O_7N_3$, p. t. 139°.

Z powodu obecności wiązań podwójnych w resztach allilowych trójmetyleno-trójallilo-trójamina daje się rtęciować. Odbywa się to łatwo pod działaniem na aminę, rozpuszczoną w alkoholu

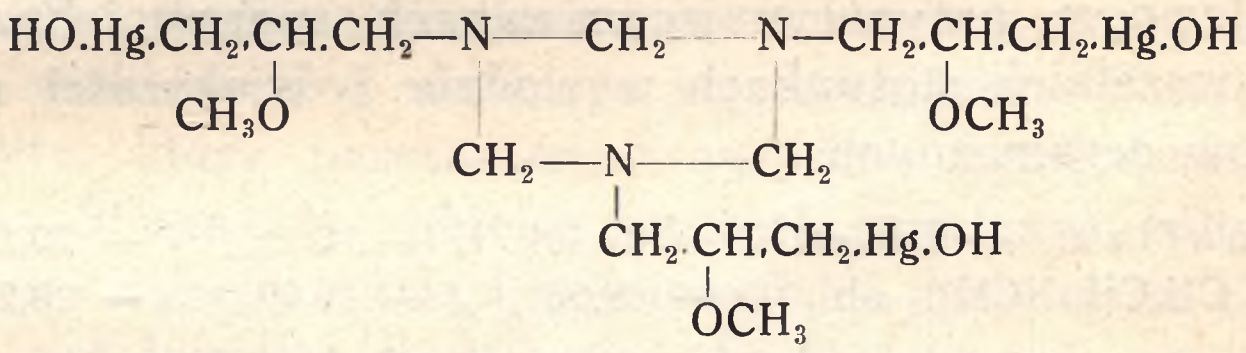
metylowym, sproszkowanego octanu rtęciowego. Tworzy się wówczas γ-acetortęcio-β-metoksypochodna o budowie:



Pochodna allilowa przemienia się przytem na propylową, ponieważ z powodu rozerwania wiązań podwójnych przyłączają się do jednego węgla grupy metoksylowe alkoholu metylowego, biorącego udział w reakcji:



Związek ten nie jest podatny do analizy ze względu na skłonność do łatwego żywiczenia. Tworzy on jednak zupełnie trwałą pochodną oksyrtęciową, skoro pochodną acetortęciową rozpuścić w wodorotlenku sodowym; grupy octowe zostają wówczas podstawione grupami OH i powstaje trójmetyleno-γ-acetortęcio-β-metoksy-α-trójpropylo-trójamina:



Związek ten rozpuszcza się w alkaljach, dając roztwory trwałe, nie wydzielające rtęci, o silnych własnościach antyseptycznych, uwarunkowanych wysoką zawartością rtęci (63%). Odporność związku względem alkalij nie jest niespodzianką, ponieważ wiadomo, iż wytwory kondensacji amin z formaldehydem, jak np. popularna urotropina, nie rozkładają się nawet od ługów mocnych. Jednakże zwraca uwagę trwałe związanie rtęci w tym związku, ponieważ skądinąd wiadomo, iż niektóre po-

chodne rtęciowe aromatyczne, mające rtęć przy rdzeniu, jak np. niektóre fenole [1], w roztworach alkalicznych stopniowo odczepiają rtęć metaliczną. Okoliczność ta ma duże znaczenie z punktu widzenia użyteczności praktycznej takich pochodnych. W danym przypadku okazuje się, iż rtęć jest związana w łańcuchu alifatycznym trwale. Nawet po długim czasie roztwory alkaliczne związku powyższego nie ujawniają tendencji do odczepiania rtęci.

Pochodną oksyrtęciową można strącić z roztworu alkalicznego, nasycając go bezwodnikiem węglowym.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Trójmetyleno-trójallilo-trójamina. — Alliloaminę rozpuszczono w 20-tokrotnej ilości eteru i stopniowo wkroplono równocząsteczkową ilość formaldehydu w postaci formaliny. Przytem ciecz skłócano i chłodzono w zimnej wodzie, ponieważ ogrzewa się w miarę dodawania formaldehydu. Mieszaninę pozostawiono na 2 godziny, poczem zapomocą rozdzielacza oddzielono warstwą wodną. Roztwór eterowy wymyto trzykrotnie wodą i osuszono wyprażonym siarczanem sodowym. Po odpędzeniu eteru ciecz pozostałą poddano destylacji pod próżnią. Destyluje się ona również dobrze pod ciśnieniem zwykłem, wrząc w granicach 138°—141°. Związek jest cieczą bezbarwną o zapachu nieprzyjemnym, przypominającym zapach spermy. Rozpuszcza się we wszelkich stosunkach w wodzie i większości rozpuszczalników organicznych.

Analiza. — Znalez. C — 69,48%, H — 10,11%, N — 20,12%.
Dla $(CH_2{:}CH.CH_2.NCH_2)_3$ obl. „ — 69,56", „ — 10,20„ „ — 20,23„.

Ciężar cząsteczk. oznaczony metodą kryoskopową w benzenie:

$$\frac{K.S}{L.\Delta} = \frac{4900 \times 0{,}3512}{21{,}81 \times 0.415} = 190{,}1. \quad \text{Obl. } 207.$$

Pikrynian aminy. — Z roztworu eterowego aminy, zmieszanego z takim samym roztworem kwasu pikrynowego, po zostawieniu przez noc w naczyniu otwartem wykrystalizowuje masa kryształów o mocnem zabarwieniu żółtem. Kryształy odsączo-

---

[1]). *M. Dominikiewicz*, R. Ch. XII. 79 (1932).

ne, wymyte eterem, wysuszone na powietrzu i w 105°, mają p. t. 139°. Rozpuszczają się w gorącej w wodzie, po dodaniu ługu nie odczepiają kwasu pikrynowego.

Oznaczenie azotu (metoda Kjeldahla po redukcji substancji zapomocą 30%-ego oleum i siarki).

Znal. N — 18,78%. Dla $(CH_2.N.CH_2.CH{:}CH_2)_3..C_6H_3O_7N_3$. Obl. N — 19,26%

Rtęciowanie trójmetyleno-trójallilo-trójaminy. — 10,5 g aminy rozpuszczono w 120 ccm alkoholu metylowego i do roztworu dosypywano po trosze, wśród wytrząsania, 48 g utartego na proszek octanu rtęciowego. Octan rtęci rozpuszcza się początkowo, tworząc roztwór przejrzysty, który po pewnym czasie przybiera zabarwienie żółtawe. Pod koniec reakcji wydziela się niewielka ilość koloidalnego brudno-żółtawego osadu. Mieszaninę pozostawiono na kilka godzin w miejscu ciemnem, poczem przesączono do roztworu dwuwęglanu sodowego, zawierającego obliczoną ilość związku, wystarczającą do zobojętnienia uwalniającego się w reakcji kwasu octowego. Roztwór należy przytem mieszać, aby ułatwić strącanie się pochodnej acetortęciowej. Wypada ona w postaci proszku białego, stopniowo, w miarę zlepiania się, żółknącego. Osad odsączono i bezpośrednio przerobiono na pochodną oksyrtęciową. Jest on nieco rozpuszczalny w wodzie.

Trójmetyleno-γ-oksyrtęcio-β-metoksy-α-propylo-trójamina. — Pochodną acetortęciową rozpuszczono w rozcieńczonym ługu sodowym, unikając zbyt wielkiego jego nadmiaru. Powstaje roztwór żółty, który przesączono i nasycono bezwodnikiem węglowym. Strąca się subtelny proszek brudnawo-żółty, który odsączono, wymyto wodą i wysuszono na powietrzu i w eksikatorze nad kwasem siarkowym. Suchy proszek po roztarciu ma barwę blado-żółtawą. W ługu rozpuszcza się dobrze, dając roztwory nie wydzielające rtęci nawet po dłuższym czasie.

Analiza.—Znal. Hg—53,80%. Dla $C_{15}H_{33}O_6N_3Hg_3$. Oblicz. Hg—63,14%.

Dział Chemji
Państwowego Zakładu Higjeny

Zusammenfassung

M. DOMINIKIEWICZ

Trimethylen-triallyl-triamin und deren Hg-Derivate

Es wurde ein Kondensationsprodukt von Allylamin mit CH_2O, das dem trimeren Formel $(CH_2{:}N.CH_2.CH{:}CH_2)_3$ entspricht, erhalten. Die Flüssigkeit, siedet bei 138—141°. Pikrat $(CH_2{:}N.CH_2.CH{:}CH_2)_3.C_6H_3O_7N_3$, F. 139°, Beim Mercurieren mit Hg-Acetat in methylalkoholischer Lösung entsteht Hg-Derivat $(CH_2{:}N.CH_2.CH(\dot{O}.CH_3)—CH_2—HgO.CO.CH_3)_3$. Diese Verbindung ist in Natronaluge löslich und beim Sättigen mit CO_2 scheidet das Trimethylen-γ-oxymercuri-β-methoxy-α-propyl-triamin als gelbliches Pulver aus. Alkalische Lösungen dieses Körpers sind haltbar.

Chemische Abteilung
des Staatl. Hygiene-Instituts

MIECZYSŁAW KRAKOWSKI

O zjawisku tautomerji wśród wytworów kondensacji aldehydów aromatycznych z kwasem barbiturowym

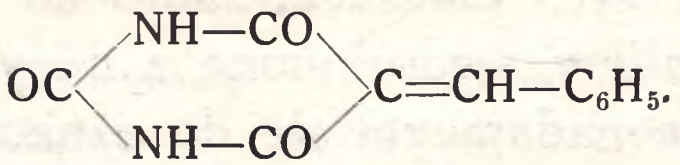
Obok waniliny, czyli eteru metylowego aldehydu protokatechusowego, wytwarzany jest w technice i do tych samych celów stosowany również eter etylowy, uchodzący bądź za wanilinę, bądź też nazywany bourbonalem lub waniromem. Ma on nawet przewyższać wanilinę intensywnością aromatu, a więc i większą wydajnością. I. Dingemans [1] podaje, iż zapach tej waniliny etylowej jest czterokrotnie silniejszy, lecz dowodów naukowych na poparcie tego twierdzenia nie przytacza. Nie można też odnaleźć ich w piśmiennictwie naukowem.

Odróżnienie praktyczne obu wanilin nie jest łatwe ze względu na zbliżone cechy zewnętrzne i zapach. Liczne próby odnalezienia przydatnych do odróżniania obu związków reakcyj barwnych nie wydały wyników dostatecznie pewnych. Lyel i Klotz [2] w studjum porównawczem wykazali, iż w 12 różnych reakcjach obie waniliny zachowują się jednakowo. Niedość

---

[1]). Chem. Weeklb. **27,** 694 (1930). [2]). Am. Journ. Pharm. **101,** 442 (1929).

pewne praktycznie jest również zachowanie się obu związków wobec chlorku żelazowego, z którym, według L. Fuchsa i A. Mayshofera [1], wanilina metylowa tworzy subtelne igiełki dehydrowaniliny, natomiast etylowa daje tylko kropelki ciekłe. W rezultacie pozostają tylko jako cecha charakterystyczna punkty topnienia, które wynoszą dla w. metylowej 80°, dla etylowej zaś 77,5°. Kryterjum to nie zawodzi oczywiście wówczas tylko, gdy mamy do czynienia ze związkami w postaci czystej. Badając zachowanie się obu wanilin z punktu widzenia praktycznego, pragnęliśmy ustalić, czy wytwory ich kondensacji z kwasem barbiturowym mogłyby się nadawać do ich różniczkowania. Przy tej sposobności zauważono różne szczegóły, interesujące z punktu widzenia teorji budowy. Kondensacja aldehydów z kwasem barbiturowym, stwierdzona przez Conrada i Reichenbacha [2] dla aldehydu benzoesowego, daje w wyniku związki o budowie:



Jest ona bardzo charakterystyczna dla wielu aldehydów i odbywa się w sposób bardzo prosty. Wystarcza ogrzewanie obu składników w roztworze alkoholowym, przyczem tworzą się związki krystaliczne barwy żółtej lub pomarańczowej. Barwa uzależniona jest oczywiście od obecności wiązania podwójnego, odgrywającego rolę chromoforu, który działać musi pospołu z nader uzdolnionym do przekształceń śródcząsteczkowych układem barbiturowym. Pozatem jednak do wystąpienia zjawisk barwnych przyczyniać się musi również i rdzeń aromatyczny, ponieważ wytwory kondensacji z aldehydami alifatycznemi najprostszemi, jak mrówkowy i octowy, są bezbarwne.

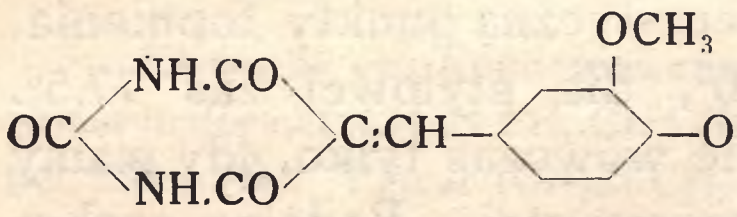
Szereg wytworów kondensacji kwasu barbiturowego z różnemi aldehydami opisał niedawno Shiro Akabori [3]. T. Pavolini [4] zajmował się kondensowaniem waniliny i piperonelu, wreszcie H. Schenk [5] opisał analogiczne pochodne orto-waniliny, wzgl.

---

[1]). Mikrochemie, Pregl-Festschrift, 1929, 106. [2]). B. **34,** 1340 (1901). [3]). B. **66,** 139 (1933). [4]). Riv. Ital. Essenze Profumi, **12,** 93 (1930), II 2017. [5]). Inaugural-Dissertation der Hohen philoz. Fakultät II der Univ. Bern (1932).

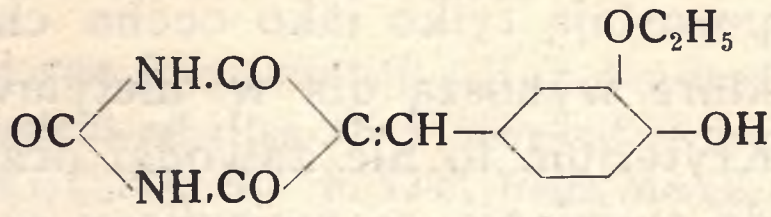
pochodnych metylowych, etylowych i mieszanych aldehydu o-protokatechusowego.

Otrzymano dwa przytoczone niżej kwasy C-wanilino-barbiturowe:



w 263° początek topnienia
„ 270° zupełny rozkład

i



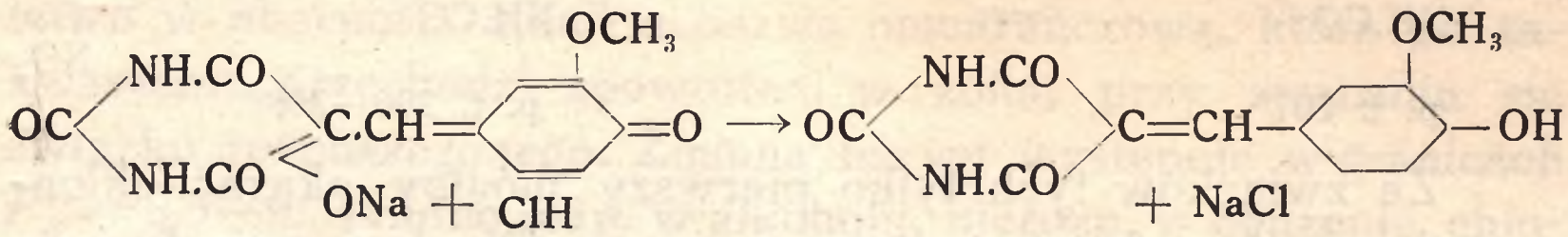
p. t. 248°—249° przy częściowym rozkładzie

Stwierdzono, iż oba związki tylko bardzo nieznacznie różnią się barwą (jasny oranż), że natomiast dość łatwo można je odróżnić na podstawie punktów topnienia. A że związki bardzo trudno rozpuszczają się w wodzie i w alkoholu, przeto dość łatwo będzie je można oczyścić od zanieczyszczeń ubocznych rozpuszczalnych w tych cieczach, skoro do kondensacji zastosujemy nawet waniliny wyosobnione z mieszanin w stanie niedość czystym i nie nadającym się do oznaczenia punktów topnienia. Biorąc jeszcze pod uwagę, iż kondesacja odbywa się niesłychanie prosto przez zwykłe ogrzanie składników w roztworze alkoholowym w zwykłej próbce w łaźni wodnej, staniemy wobec możności wyzyskania tej reakcji do celów praktycznych.

Jak wszystkie pochodne barbiturowe, tak i te obydwa związki rozpuszczają się w alkaljach, ponieważ wodór jednej z grup iminowych daje się zastąpić sodem. Zwraca jednak uwagę, iż żółta barwa roztworów wodnych obu związków od najmniejszego nadmiaru alkali zmienia się na pomarańczową. Reakcja jest na tyle czuła, iż papierki napojne roztworem alkoholowym i wysuszone nadają się do stwierdzenia reakcji cieczy, a granica wrażliwości tej dla obu związków wynosi $P_H = 8{,}5—9{,}0$.

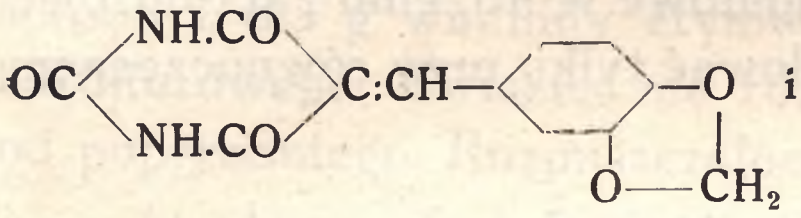
Nie ulega wątpliwości, iż własność powyższa jest wynikiem budowy obu związków. Zmiana barwy pod wpływem alkali uzależniona być musi od przegrupowania śródcząsteczkowego, to zaś jest uwarunkowane obecnością grup OH w położeniu para względem węgla aldehydowego. Grupy te odgrywają zatem rolę auksochromu. Dzięki temu pomiędzy pozycjami 1—4 w rdzeniu fenylowym powstawać może przegrupowanie p-chi-

noidowe pod wpływem alkali i powrót do postaci benzoidowej pod działaniem kwasów:



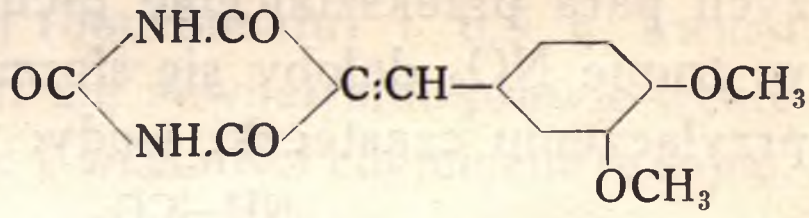
Sól chinoidowa ma barwę pomarańczową, postać zaś benzoidowa cechuje się barwą żółtą.

Potwierdzenia zjawiska tautomeryzacji poszukiwaliśmy w otrzymaniu związków o budowie analogicznej, lecz pozbawionych wolnych grup OH. Otrzymano je przez kondensację kwasu barbiturowego z piperonalem i aldehydem weratrolowym:



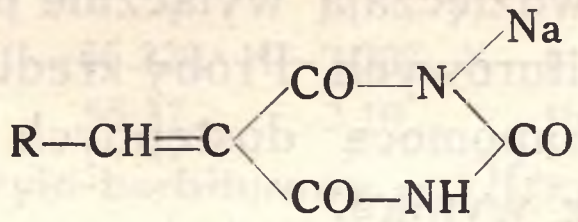
kwas C-piperonalo-barbiturowy
p. t. 270° z rozkładem

i



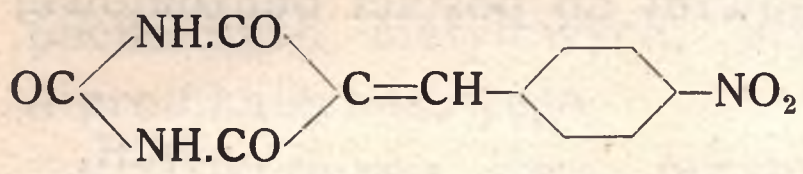
kwas C-weratrylo-barbiturowy
rozkład w 200°

Barwa obu tych związków jest żółta, w wodzie gorącej są trudno rozpuszczalne, w alkaljach rozpuszczają się, zmieniając barwę tylko w stopniu minimalnym. Rozpuszczalność w alkaljach zawdzięczają one zatem tylko tworzeniu pochodnych sodowych, jak wszystkie tego rodzaju związki:



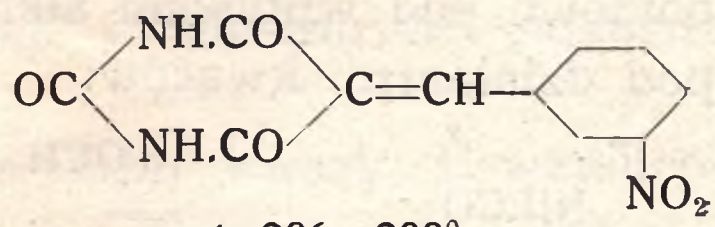
Nieobecność wolnej grupy OH, jak to widać z budowy związków, w położeniu umożliwiającem przekształcenie p-chinoidowe w rdzeniu fenylowym, decyduje zatem również i o zabarwieniu roztworów alkalicznych.

Sprawdzono jeszcze, w jaki sposób ułożą się stosunki, skoro zamiast grupy OH znajdzie się w cząsteczce grupa nitrowa, podatna również do przekształcenia aci-nitrowego. W tym celu otrzymano wytwory kondensacji kwasu barbiturowego z m- i p-nitrobenzaldehydem:



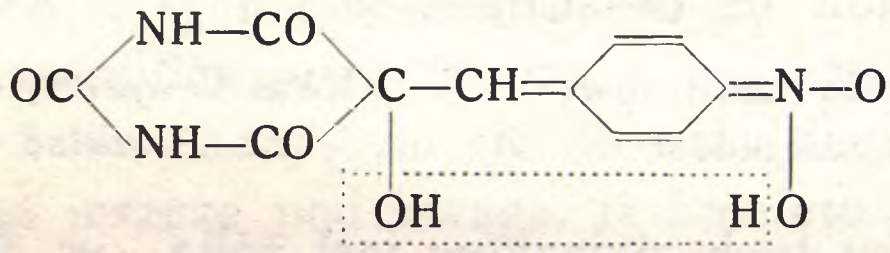
p. t. 107°

i



p. t. 206—208°

Ze związków tych tylko pierwszy mógłby okazać skłonność do przekształcenia tautomerycznego. Obydwa związki mają postać ciał krystalicznych barwy jasno-pomarańczowej i rozpuszczają się w wodzie przy dodaniu alkali z barwą żółtą, bez dodatku alkali rozpuszczają się minimalnie z takiem samem zabarwieniem. Wynika z tego, iż grupa NO_2 tak w położeniu para, jak i meta względem C-aldehydowego nie ulega żadnym przekształceniom. W rzeczy samej dla grupy położonej w pozycji para przekształcenie p-chinoidowe w rdzeniu i aci-nitrowe w grupie NO_2 dałoby się sformułować tylko przy równoczesnem przyłączeniu cząsteczki wody:



Brak nawet częściowej zmiany barwy w roztworze związku przy dodawaniu alkali świadczy, iż tautomeryzacja nie odbywa się wcale. Zatem obydwa związki nitrowe w roztworach alkalicznych muszą zachowywać postać normalną nitrową, a rozpuszczalność swą zawdzięczają wyłącznie powstawaniu pochodnych sodowych barbiturowych. Próby zredukowania grup nitrowych na aminowe zapomocą dostępnych sposobów redukcji narazie pozostały bez wyniku.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Kwas C-wanilino-barbiturowy. — 7,6 g waniliny rozpuszczono w 30 ccm alkoholu i 6,4 g kwasu barbiturowego w 50 ccm alkoholu, roztwory zmieszano i ogrzewano na łaźni pod chłodnicą. Reakcja rozpoczyna się natychmiast przy wydzielaniu się gęstej papki kryształów jasno pomarańczowych. Po godzinie mieszaninę ostudzono, kryształy odsączono pod pompą, wymyto alkoholem rozcieńczonym gorącym i przekrystalizowano z wody (ok. 2 l). Po odsączeniu kryształy wysuszono na powietrzu i w suszarce w 105°.

Kondensacja przebiega ilościowo. Jej wytwór ma barwę pomarańczowo-żółtą, trudno rozp. się w wodzie z barwą żółtą, łatwo w obecności alkali z barwą pomarańczową, która po zakwaszeniu przechodzi zpowrotem w żółtą, przy strącaniu się związku rozpuszczonego. Zmiana barwy występuje w granicach $P_H = 8{,}5—9$. Trudno rozp. w alkoholu, nierozp. w benzenie, chloroformie i eterze. W 263° zaczyna topnieć i rozkłada się zupełnie w 270°. Kwasy stężone rozpuszczają związek, przyczem azotowy, zwłaszcza przy ogrzewaniu, działa rozkładająco. Po rozcieńczeniu wodą wydziela się związek pierwotny.

Analiza. Znal. C—54,80%, H—4,09%, N—11,03%
Dla $C_{12}H_{10}O_5N_2$ oblicz. 54,95„, 3,84„, 10,69„.

2. Kwas C-bourbonalo-barbiturowy. — Otrzymano w taki sam sposób z 8,3 g waniliny etylowej (bourbonalu) i 6,5 g kwasu barbiturowego. Związek nie różni się zewnętrznie prawie wcale od poprzedniego. Rozpuszczalność i własności chemiczne te same.

Analiza. Znal. C—55,11%, H—4,38%, N—10,42%
Dla $C_{13}H_{12}O_5N_2$ obl. 56,05„ 4,38„ 10,15„

3. Kwas C-piperonalo-barbiturowy. — Otrzymano go w analogiczny sposób, biorąc po 0,1 mola kwasu barbiturowego i piperonalu w roztworze alkoholowym. Powstały związek jest barwy żółtej, nie rozpuszcza się w wodzie i eterze, nieznacznie w alkoholu. Stężone kwasy działają nań, jak i na związki poprzednie; w alkaljach rozpuszcza się z odbarwieniem. W temp. ok. 200° następuje rozkład.

Analiza. Znal. C—55,32%, H—3,20%, N—11,03%
Dla $C_{12}H_8O_5N_2$ obl. 55,37„ 3,10„ 10,77„

4. Kwas C-weratrylo-barbiturowy. — Otrzymano w sposób analogiczny ze stechjometrycznych ilości aldehydu weratrylowego i kwasu barbiturowego w roztworze alkoholowym. Związek jest barwy żółto-pomarańczowej, nie rozpuszcza się w wodzie i eterze, trudno w alkoholu. W ługach rozpuszcza się z nieznaczną zmianą barwy, w kwasach, jak poprzednie. W temp. ok. 270° rozkłada się.

Analiza. Znal. C—55,95%, H—4,52%, N—10,40%
Dla $C_{13}H_{12}O_5N_2$ obl. 56,50„ 4,38„ 10,15„

Panu dyr. M. Dominikiewiczowi za cenne uwagi i wskazówki udzielone mi w czasie pracy, składam gorące podziękowanie.

Streszczenie

Kondensowano kwas barbiturowy z waniliną, bourbonalem, piperonalem oraz aldehydem weratrylowym, w wyniku czego otrzymano związki barwne, trudno rozpuszczalne w wodzie i alkoholu, rozpuszczalne w kwasach i ługach. Wyjaśniono zmianę barwy dwóch pierwszych związków podczas rozpuszczania w ługach przegrupowaniem chinoidowem w rdzeniu reszty aldehydowej, z powodu obecności grupy OH w położeniu para do węgla aldehydowego. W związkach pozostałych przegrupowanie takie nastąpić nie może i dlatego w roztworach alkalicznych nie zmieniają one zabarwienia.

Dział Chemji
Państwowego Zakładu Higjeny

Zusammenfassung

M. KRAKOWSKI

Ueber die Erscheinung der Tautomerie unter den Produkten der Kondensation der aromatischen Aldehyde mit Barbitursäure

Es wurde versucht festzustellen, ob das Kondensationsprodukt des Methyl- und des Aethyl-Vanilin (Bourbonal) sich für eine praktische Unterscheidung beider Vanilinarten eignet. Es wurde Barbitursäure mit Vanilin, Bourbonal, Piperonal und Veratrylaldehyd kondensiert; als Ergebnis erhielt man farbige, schwer in Wasser und Alkohol lösliche Verbindungen, die sich aber in Säuren und Laugen lösten. Die während des Auflösens in Alkalien hervortretende Aenderung der Farbe der ersten beiden Verbindungen wurde mit der Chinoid-Umgruppierung im Kern des Aldehydrestes durch Anwesenheit der OH-Gruppe in der p-Stellung zu dem Aldehydkohlenstoff aufgeklärt. In den übrigen Verbindungen können derartige Umgruppierungen nicht stattfinden, daher ändern sie auch in alkalischen Lösungen ihre Farbe nicht.

Chemische Abteilung
des Staatl. Hygiene-Instituts

J. JUST i A. SZNIOLIS

Nowa metoda oznaczania chemicznego małych ilości srebra w wodzie

Dziedzina technologji wody została ostatnio wzbogacona przez wprowadzenie nowego sposobu odkażania wody, opartego na bakterjobójczych własnościach srebra. Dodatni wpływ srebra na jakość wody był znany jeszcze w czasach starożytnych, o czem świadczą liczne wzmianki w historji. Tak np.

Herodot podaje, że król perski Cyrus (2500 lat temu), udając się na wyprawę wojenną, zabierał z sobą wodę do picia uprzednio przegotowaną i przechowywaną w naczyniach srebrnych. Te wiadomości praktyczne uległy w wiekach późniejszych zupełnemu zapomnieniu. Dopiero w końcu XX wieku Carl v. Nägeli stwierdza, że sole srebra, dodane do wody w ilościach niezmiernie małych, powodują zanik wodorostów. Daje to nowy impuls do prac w tym kierunku i już w roku 1928 zastosowano w Niemczech srebro do odkażania wody.

Do chwili obecnej wypuszczono na rynek dużą liczbę rozmaitych aparatów, opartych bądź na kontakcie wody z dużą powierzchnią pokrytą srebrem, bądź też na wprowadzeniu srebra do wody zapomocą prądu elektrycznego. Ilości srebra, wprowadzone do wody w ten czy inny swosób, są naogół bardzo małe i zależnie od rodzaju wody oraz jej przeznaczenia, wahają się w granicach od 50 do 200 γ Ag na litr. Jakkolwiek działanie bakterjobójcze tak małych ilości srebra jest naogół powolne (czas niezbędny dla odkażania wody wynosi conajmniej 1—5 godzin), tem niemniej sposób ten posiada cechy tak dodatnie, iż w wielu przypadkach może oddać duże usługi. Stwierdzono doświadczalnie i obliczono, że woda, zawierająca tak małe ilości, srebra nie wywiera żadnego ujemnego wpływu na organizm ludzki[1]. Jednak znaczne przedawkowywanie wody srebrem nie jest wskazane. Pewna ostrożność, ze względu na brak długoletnich obserwacyj pod tym względem, jest niewątpliwie uzasadniona. W związku z tem powstaje potrzeba kontroli wody odkażonej przy pomocy srebra i sprawdzania jego zawartości na drodze analitycznej.

Pracując nad własnościami oligodynamicznemi srebra oraz możliwościami zastosowania jego w praktyce, napotkaliśmy na poważne trudności w oznaczaniu tak małych ilości srebra w wodzie. Z metod zalecanych do tego celu najbardziej odpowiednią wydała się nam metoda F. Feigla[2], polegająca na strącaniu srebra zapomocą p-dwumetyloamino-benzylideno-rodaminy.

---

[1]). Obliczono, że dla wywołania objawów srebrzycy trzebaby pić taką wodę w ciągu 200—400 lat, codziennie po 2 litry. [2]) Ztschr. analyt. Chem. **74,** 380 (1933).

W celu oznaczania srebra przy pomocy tej metody należy do 5 ccm wody badanej w probówce dodać 2 ccm eteru etylowego i 0,4 ccm 0,03% roztworu acetonowego wspomnianego odczynnika. Po wykłóceniu mieszaniny powstaje na granicy zetknięcia się cieczy czerwona warstewka nierozpuszczalnego zwiazku srebra. Według autora tej metody można wykryć 200 γ Ag w litrze przy użyciu 5 ccm roztworu srebra, czyli 1 γ Ag w próbie.

Jednak po dokonaniu całego szeregu prób i oznaczeń przy pomocy tej metody doszliśmy do następujących spostrzeżeń.

1. Przy użyciu nawet 10 ccm rozcieńczonego roztworu srebra w wodzie destylowanej, nie można wykryć obecności srebra w ilościach mniejszych niż 250 γ Ag na litr.

2. Nierozpuszczalny związek srebra tworzy warstewkę nierównomierną, kłaczkowatą, częściowo pozostaje na ścianach probówki, co utrudnia oznaczanie ilościowe.

3. Przy badaniu wód naturalnych, wzbogaconych sztucznie w sole srebra, dokładność oznaczenia znacznie maleje, tak, że w wodzie wodociągowej nie można oznaczyć ilości mniejszych od 700 γ Ag/l przy użyciu 10 ccm wody. Tłumaczy się to obecnością chlorków, które wyraźnie zmniejszają czułość reakcji. Z wodą naturalną odczynnik tworzy zabarwienie pomarańczowe, utrudniające dostrzeżenie czerwonej warstewki.

Ponieważ ilości srebra w wodzie odkażanej tym metalem często nie przekraczają 100 γ Ag/l, przeto z powyższych względów metoda F. Feigla nie wydaje się nam wystarczającą do tego celu. Dlatego też zagadnienie oznaczania małych ilości srebra w wodzie rozwiązaliśmy w sposób przez nas opracowany, opisany niżej.

Metoda jodo-siarczkowa. — Sposób oparty jest na nieznacznej rozpuszczalności jodku srebra w wodzie [1]. Polega on na strącaniu srebra w postaci jodku, odsączeniu na specjalnym sączku, przeprowadzeniu w siarczek srebra i porównaniu z wzorcami.

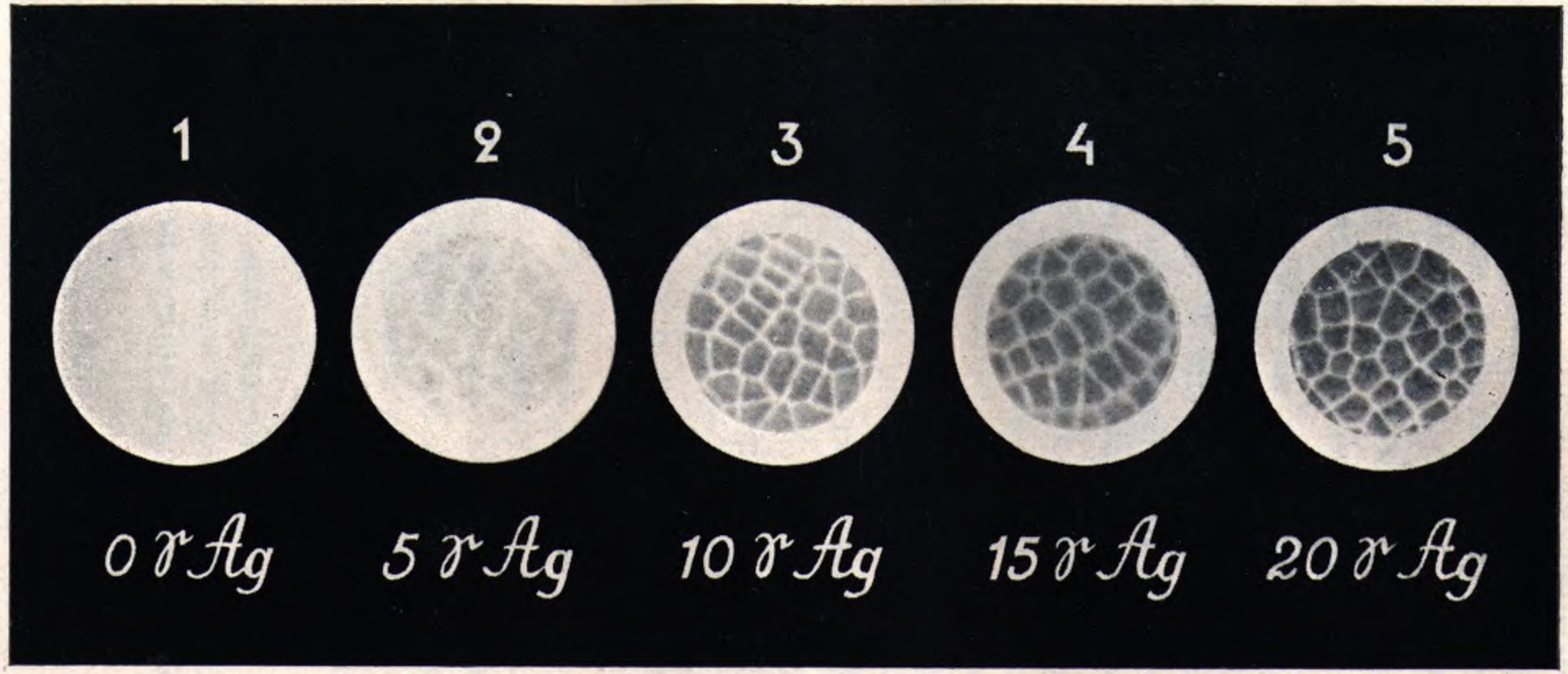
Odczynniki i przybory.

a). Kwas solny 1 : 1.

b). Roztwór jodku potasowego 10%, świeżo przygotowany.

---

[1]). W 1 litrze wody rozpuszcza się 2,5 γ AgJ, co w przeliczeniu na srebro wynosi około 1,1 γ Ag.



J. Just i A. Szniolis: Oznaczanie srebra Rys. 16

AKADEMIA MEDYCZNA
BIBLIOTEKA
W ŁODZI

c). Woda siarkowodorowa, świeżo przygotowana.

d). Sączki membranowe kalibrowane. Sączki takie w formie krążków o średnicy 4 cm są stosowane przy biologicznem badaniu wody. (Membranfilter-Geselschaft m. b. H. Göttingen, Fabrikweg 2). Do sączenia używaliśmy krążków o wielkości por lμ.

e). Urządzenie do sączenia pod zmniejszonem ciśnieniem.

Do tego celu można zastosować kolbę ssawkową (Bunzena) oraz ssącą pompę wodną. W szyjce kolbki osadzić szczelnie korek gumowy z otworem. W otworze tym umieścić szklaną oprawkę do tygla Goocha i osadzić drugi korek dumowy z otworem średnicy 2 cm. Górną krawędź otworu tego korka należy ściąć stożkowato i osadzić w nim porcelanowe sitko od tygla Goocha. Na sitko pyłożyć krążek filtracyjny (d) i przycisnąć go do korka rurką szklaną długości 10—15 cm i średnicy 2,5 cm. W ten sposób osadzona i przymocowana rurka stanowi naczynie z dnem porowatem. Zamiast urządzenia wyżej opisanego można użyć aparatu filtracyjnego do planktonu R. Kolkwitza.

Wykonanie oznaczenia. — Próbę 100 ccm wody przesączonej przez sączek ilościowy z bibuły zakwasić 5 — 10 kroplami kwasu solnego (a) i dodać 2 krople roztworu jodku potasowego (b). Powstały osad w postaci subtelnej mgiełki odsączyć na sączku (d).

Otrzymany w ten sposób krążek z ledwie dostrzegalnym osadem jodku srebra, ściśle przylegającym do sączka, zwilżyć 1—2 ccm wody siarkowodorowej (c) i odsączyć. W razie obecności srebra w ilości nie mniejszej niż 2,5 γ Ag, wystąpi wyraźnie zabarwienie krążka. Zależnie od ilości srebra oraz powierzchni krążka, zabarwienie to może być jasno-czekoladowe do ciemno-bronzowego.

W analogiczny sposób przygotowuje się szereg krążków o tej samej powierzchni z wiadomą ilością srebra, które służą jako wzorce. Odpowiedź otrzymuje się przez porównywanie krążka badanego z wzorcami.

Na rysunku przedstawiona jest skala wzorców na krążkach o średnicy 2,5 cm i kolejnej zawartości srebra 0, 5, 10, 15 i 20 γ Ag.

Jak widać z rysunku, między poszczególnemi sąsiedniemi wzorcami występują jeszcze dość znaczne różnice zabarwienia, co pozwala na określenie srebra z dokładnością przybliżoną do 2,5 γ Ag w próbie.

Dzięki łatwości sączenia można wziąć do oznaczenia nawet 1 litr wody i w ten sposób oznaczyć srebro z dokładnością, dochodzącą do 2,5 γ Ag w litrze.

U w a g i:

1. Barwa naturalna wody do 40 mg/l Pt nie posiada widocznego wpływu na wynik oznaczenia. Przy większem zabarwieniu wody, co zresztą w wodach do picia rzadko się spotyka, wzorce powinny być przygotowane w wodzie o tem samem zabarwieniu, co woda badana.

2. Dodanie do wody kwasu solnego całkowicie zabezpiecza przed wytrąceniem żelaza oraz innych związków.

3. Rozpuszczalność siarczku srebra, wynosząca 43 γ Ag_2S na litr, nie posiada znaczenia praktycznego.

4. Przy oznaczaniu można zamiast odsączania większych ilości wody badanej użyć krążków filtracyjnych o powierzchni odpowiednio zmniejszonej.

Oddział Inżynierji Sanitarnej
Państwowej Szkoły Higjeny

Summary

J. JUST and A. SZNIOLIS

A new method for the determination of smal amounts of silver in water

In connection with the research work with regard to the possibility of applying silver for the desinfection of water, the authors have met with difficulties in the direct indication of small quantities of silver in the water. From the experimental works of the authors it follows that the methods of F. Feigl and of C. Egg do not allow the determination in natural water of smaller quantities of silver than 0,7 ppm Ag. For the determination of smaller quantities of silver in the water submitted to catadynisation the authors propose the following method.

100 ml or more of clear or filtered water to be tested schould be acidulated with 5 to 10 drops of hydrochloric acid (1:1) and 2 drops of iodide of potassium (1:10) added. After mixing this if should be filtered trough a mebrane filter (Membranfilter-Geselschaft m. b. H., Göttingen, Fabrikweg 2) of porosity 1 μ and of filter field diameter 2,5 cm. The filtration is done

on the Kolkwitz filter apparatus for the determination of plankton. Then without removing the filter moisten with 1 to 2 ml of fresh sulphuretted hydrogen-water and filter the liquid. The coloured disc thus obtained, after being dried in the air, is compared with standards prepared in similar way from standard solutions of silver corresponding to silver contents 0, 5, 10, 15 and 20 γ Ag. By this method silver may be determined with accuracy to 2,5 γ Ag in the sample. Using 1 litre of water for the determination owing to the ease of filtering, 0,0025 ppm Ag may be defined. By preparation of closer standards and the diminution of the area of the membrane filter greater accuracy may be obtained.

The solubility of the iodide of silver, which is about 0,0011 ppm Ag considerably reduced by the presence of ions of iodine. The natural colour of water up to 40 ppm Pt has no visible influence.

Depart. of the sanitary Enginering
of the State School of Hygiene

ZOFJA MARKUZE

Zawartość witamin w miodzie

Ze względu na duże rozpowszechnienie u nas miodu, jako wartościowego i lubianego środka spożywczego, zajęliśmy się zbadaniem go na zawartość witamin. 2 gatunki miodu: jeden jasny, lipcowy, o konsystencji ziarnistej i drugi ciemny, tak zwany gryczany, zbadaliśmy na zawartość witamin A, B_1, B_2, C i D.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

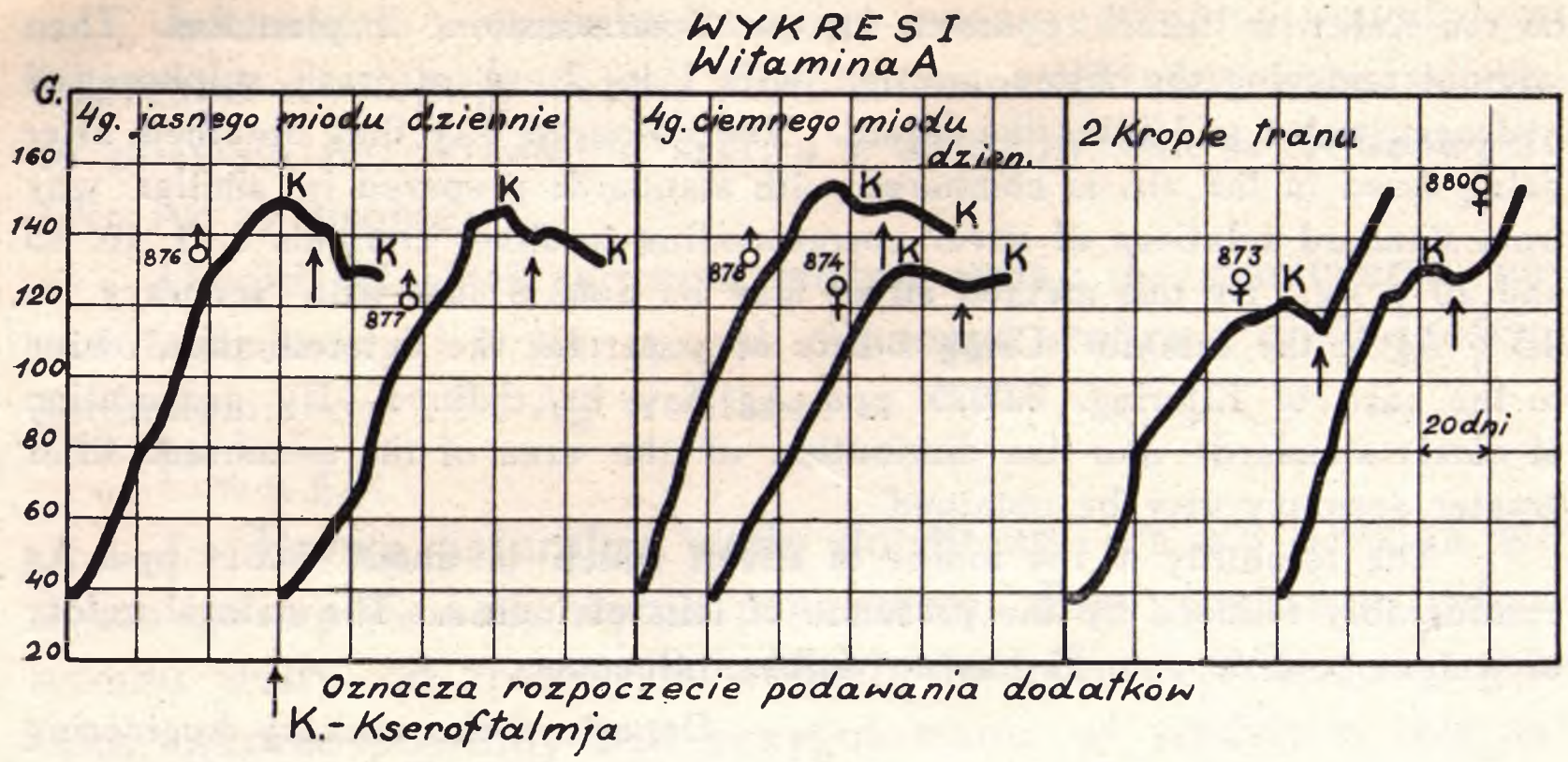
Witamina A

6 szczurów z jednego miotu, wagi 35—40 g umieszczono na djecie syntetycznej pozbawionej czynnika A (Mellanby, 1921), uzupełnionej 1 kroplą witawitu dziennie na szczura, jako źródło witaminy D.

Na wykresie I podane są krzywe wzrostu szczurów. Po upływie 7—9 tygodni od rozpoczęcia doświadczenia nastąpiło zatrzymanie, bądź spadek wagi szczurów, oraz wystąpiły objawy kseroftalmji. W miejscu zaznaczonem strzałką na wykresie podzielono szczury na 3 grupy: 2 szczury otrzymywały po 4 g jasnego miodu dziennie [1] 2—po 4 g ciemnego, pozostałe 2 szczury, stanowiące kontrolę dodatnią, dostawały po 2 krople tranu.

---

[1]). Miód podawano szczurom na miseczkach porcelanowych; szczury, które jadły niechętnie otrzymywały miód odpowiednio rozcieńczony wodą zapomocą pipety.



Jak widać z wykresu, podawanie miodu nie wpłynęło na poprawę wzrostu, objawy kseroftalmji jeszcze zaostrzyły się. Sekcja wykazała u wszystkich szczurów daleko posunięte objawy awitaminozy A (wrzód u nasady języka, u 2-ch ropnie w uszach). Szczury, otrzymujące tran, zyskiwały na wadze, objawy kseroftalmji znikły.

W wyniku doświadczenia stwierdzić należy, że miód nie jest źródłem witaminy A.

Witamina B_1

Przeciwneurytyczną witaminę B_1 oznaczyliśmy, umieszczając 12 szczurów z 2-ch miotów, wagi 45—50 g, na 4 djetach syntetycznych, w których skład wchodził miód badany w ilości 20 i 70%, jako jedyne źródło witaminy B_1. Skład djet w tablicy I.

TABLICA I

	Djeta I	*Djeta II*	*Djeta III*	*Djeta IV*
Kazeina oczyszczona	20	20	20	20
Cukier	50	59	—	—
Miód jasny	20	—	70	—
Miód ciemny	—	20	—	70
Drożdże autokl.	10	10	10	10
Mieszanka soli w/g Steenbocka	4	4	4	4

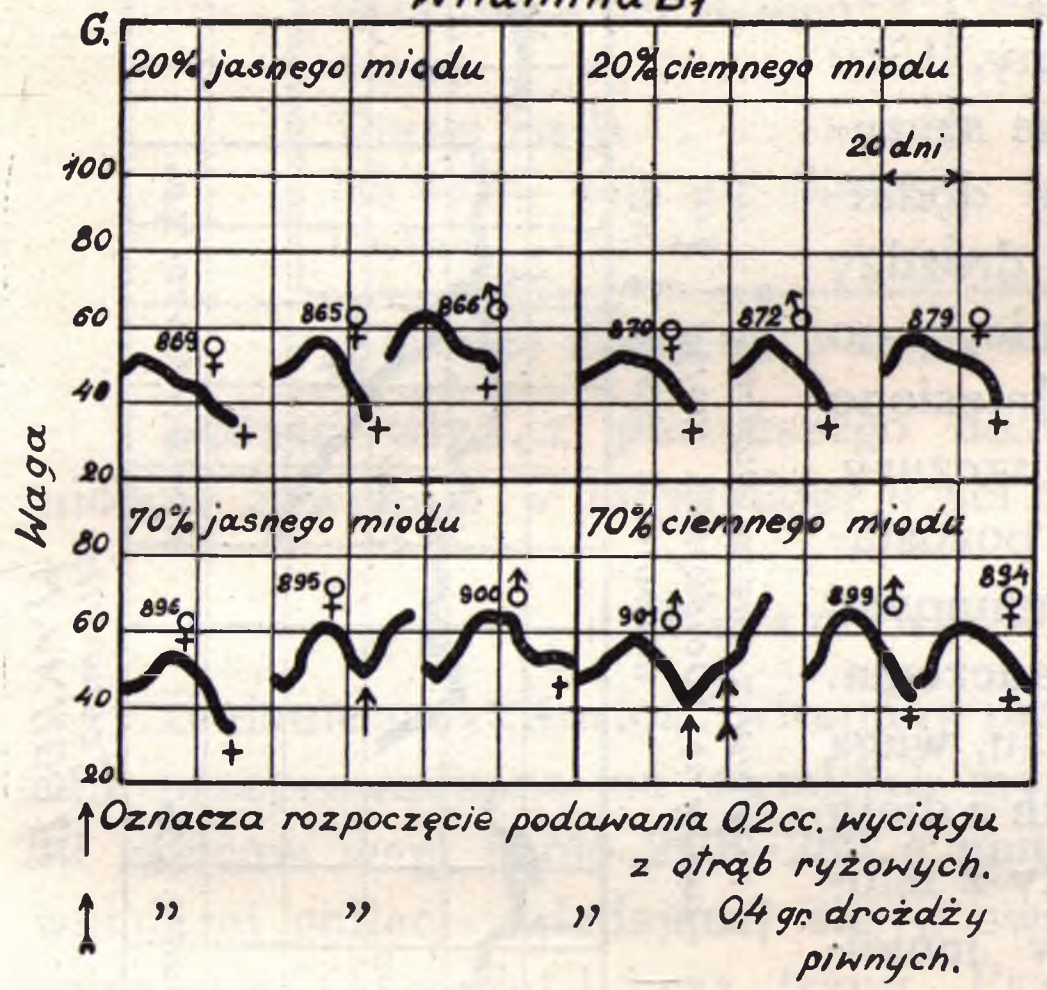
Szczury dostają pozatem po 3 krople tranu dziennie, jako źródło witamin A i D.

Djety I i III zawierały miód jasny, który zastępował 20 części cukru, lub 70 części cukru w djecie beztłuszczowo-cu-

krowej w/g Evansa (1929); djety II i IV analogicznie zawierały miód ciemny.

Na wykresie II podana jest waga szczurów doświadczalnych. Jak widać z wykresu, zarówno szczury na niższym poziomie miodu, jak i wyższym, po krótkim okresie wzrostu traciły gwałtownie na wadze i padały, nie zdążywszy wykazać poza spastycznością typowych objawów beri-beri. Szczury 901 i 895 w czasie, gdy były już bardzo słabe (zaznaczone I strzałką na wykresie), zaczęły otrzymywać po 0,2 ccm wyciągu z otrąb ryżowych (1 ccm wyciągu odpowiada 8 g suchych otrąb), co spowodowało lepszy wzrost i poprawę wyglądu. Podanie szczurowi 901—0,4 g drożdży piwnych (druga strzałka) wywołało wzrost jeszcze lepszy.

WYKRES II
Witamina B_1



Powyższe wyniki wskazują na brak przeciwneurytycznej witaminy B_1 w obu gatunkach miodu.

Witamina B_2

Witaminę B_2 w miodzie oznaczyliśmy, umieszczając młode, rosnące szczury na djecie pozbawionej czynnika B_2 i następnie przenosząc je na djetę, zawierającą 40% miodu badanego, jako jedyne źródło witaminy B_2. Jako kryterjum obecności witaminy B_2 w djecie przyjmujemy wzrost szczurów.

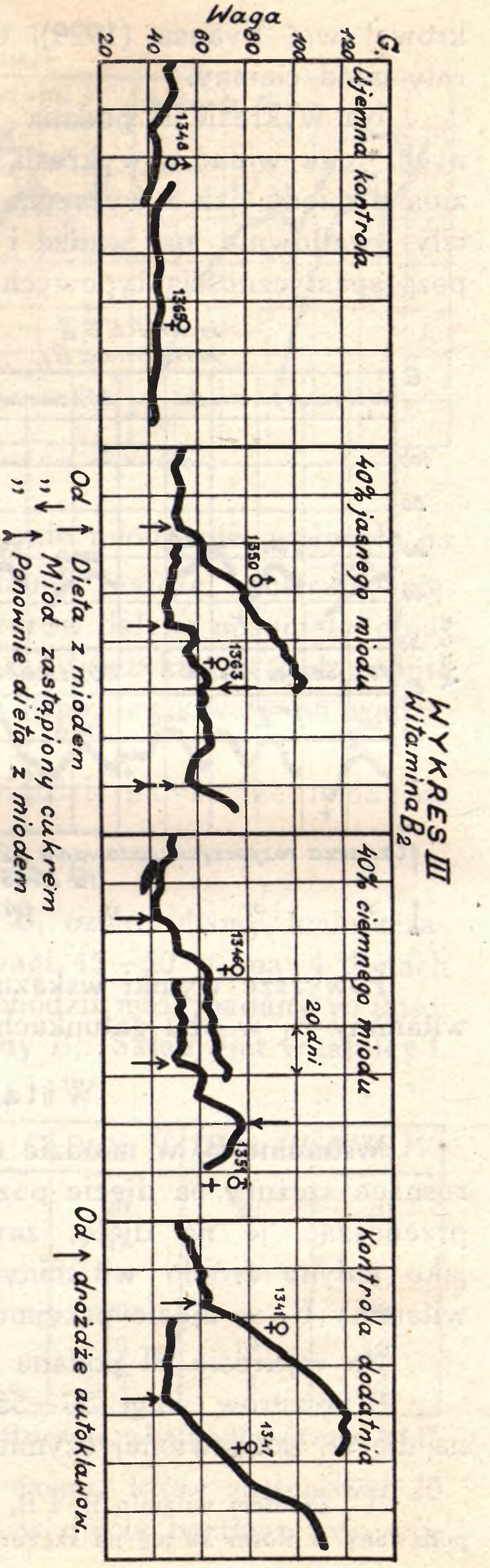
Na wykresie III podane są wyniki doświadczenia.

8 szczurów wagi 50—55 g pozostawało przez 5 tygodni na djecie, pozbawionej czynnika B_2 (Sherman i Spohn, 1923) [1].

[1]). Źródłem witamin B_1 i B_4 był standardowy preparat witaminy B, podawany w ilości 20 mg na szczura dziennie.

Wszystkie szczury nie zyskiwały, bądź traciły na wadze, u niektórych wystąpiła krew na łapkach i sierści. W miejscu, zaznaczonem strzałką na wykresie, 4 szczury przeniesiono na djety z miodem (skład djety w tablicy II), jako jedynem źródłem witaminy B_2 (szczury 1346 i 1351 otrzymywały miód ciemny, 1350 i 1363 miód jasny), 2 inne szczury, stanowiące kontrolę dodatnią, dostawały po 0,2 g drożdży autoklawowanych dziennie, a po miesiącu dawkę tę podniesiono do 0,4 g. Pozostałe 2 szczury, jako kontrola ujemna, pozostawały na djecie bezwitaminowej przez cały czas doświadczenia.

Jak widać z wykresu, waga szczurów, przeniesionych z djety bezwitaminowej na djety z miodem, podniosła się, w mniejszym stopniu jednak, niż szczurów kontroli dodatniej. II strzałka (↓) na wykresie wagi szczurów 1351 i 1363 oznacza przeniesienie ich na djętę, gdzie miód zastąpiono cukrem (skład djety w tablicy II); zmiana ta wpłynęła na zahamowanie wagi u szczura 1363, a spadek wagi i śmierć szczura 1351. Ostatnia strzałka (↑) na wykresie wagi szczura 1363 oznacza ponowne przeniesienie go na djetę z miodem, co wpływa widocznie na podniesienie wagi. Naogół jednak



wygląd szczurów na miodzie, pomimo ich wzrostu, nie był zadowalający; krew na łapkach i sierści występowała aż do końca doświadczenia.

TABLICA II

	Djeta z 40% miodu	*Djeta z cukrem*
Kazeina oczyszczana . . .	18%	18%
Krochmal pszenny	34%	34%
Miód (jasny lub ciemny) .	40%	—
Cukier	—	40%
Tłuszcz masła	4%	4%
Mieszanka soli w/g Steenbocka	4%	4%

Szczury dostają po 3 krople tranu dziennie

Sądząc więc z powyższego doświadczenia, oba gatunki miodów zawierają w niewielkiej ilości witaminę B_2.

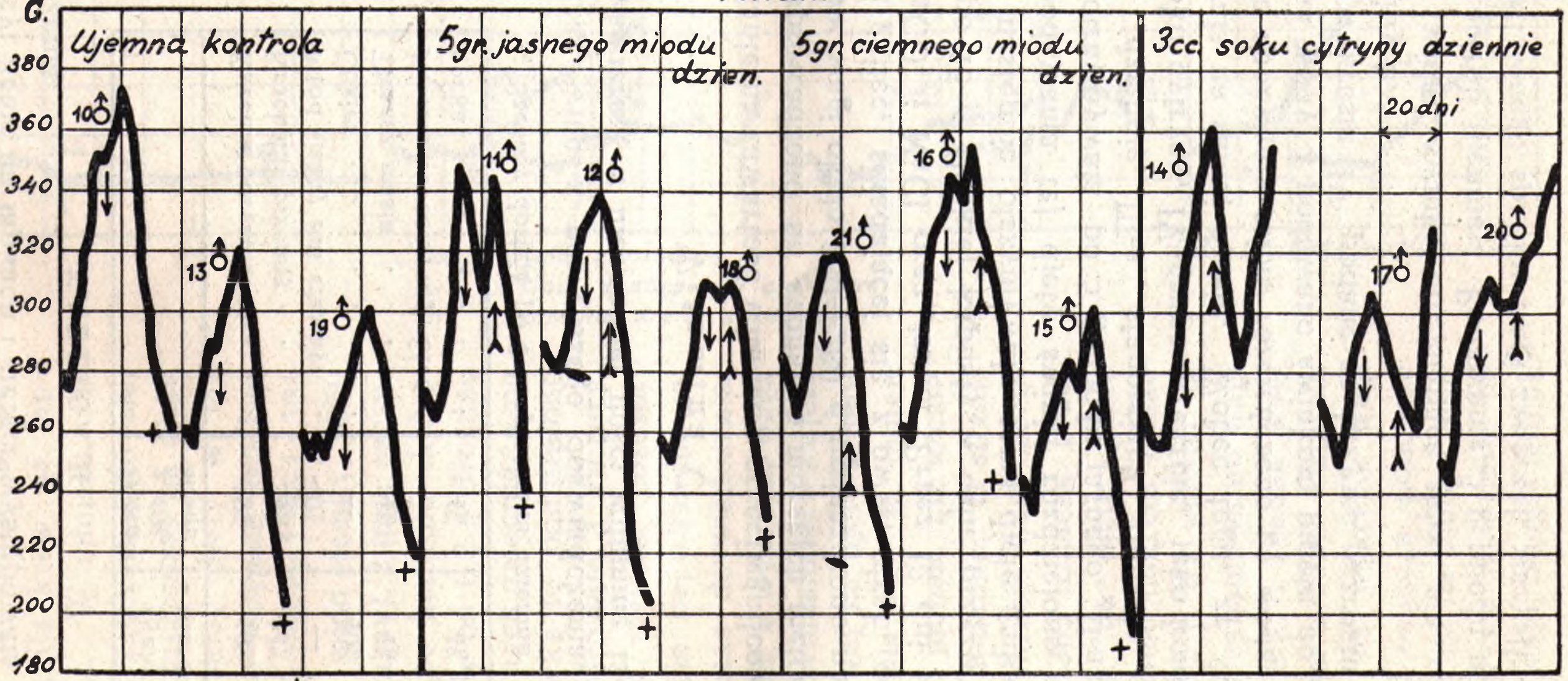
Witamina C

Badanie na zawartość witaminy przeciwgnilcowej C w miodzie przeprowadzono na świnkach morskich metodą leczniczą. 12 samców wagi około 250—280 g umieszczono na djecie wywołującej gnilec, składającej się z owsa, otrąb, oczyszcz. kazeiny, $CaCO_3$ i NaCl oraz tranu. Przez 12 dni świnki otrzymywały po 15 g słodkiej kapusty w celu przyzwyczajenia się do djety, następnie otrzymywały samą djetę gnilcową. Po 15 dniach podawania tej djety świnki rozdzielono na 4 grupy: I grupa otrzymywała po 5 g miodu jasnego, II-a tyleż miodu ciemnego dziennie, III-a, stanowiąca kontrolę dodatnią, po 3 ccm soku cytryny, IV grupa wreszcie, jako kontrola ujemna, pozostawała na samej djecie. Wobec tego, że świnki naogół niechętnie spożywały miód, rozcieńczono go wodą (1,0 g miodu w 1,5 ccm wody) i podawano świnkom pipetą do pyszczka.

Na wykresie IV podane są krzywe wzrostu świnek doświadczalnych.

Jak widać, świnki otrzymujące miód nie różniły się od świnek kontroli ujemnej. Podawanie 5 g miodu nie powstrzymało gwałtownego spadku wagi zwierząt, wszystkie one padły

WYKRES IV
Witamina C



Do ↓ dieta gnilcowa + kapusta
od ↓–↑ " " bez kapusty
" ↑ " " + dodatki

po upływie 25 dni od chwili zaprzestania podawania kapusty. Sekcja wykazała typowe objawy gnilca (krwawe wybroczyny, przekrwienie żołądka, jelit i szpiku kostnego, łamliwość kości). Świnki, otrzymujące sok cytrynowy zyskiwały na wadze, sekcja nie wykazała żadnych objawów gnilca.

Wyniki powyższe wskazują na brak witaminy C w obu badanych miodach.

Witamina D

Witaminę tę oznaczyliśmy na 12 szczurach wagi około 50 g. Szczury umieszczono na djecie Steenbocka i Blacka nr. 2965, wywołującej krzywicę. 3 szczury dostawały pozatem po 4 g miodu jasnego dziennie, 3 inne — tyleż miodu ciemnego, 3 szczury otrzymywały po 3 krople tranu dziennie (kontrola dodatnia), pozostałe otrzymywały samą djetę (kontrola ujemna). Po 3-ch tygodniach doświadczenia wykonano zdjęcia rentgenologiczne stawu kolanowego w celu zbadania stanu kości. Zdjęcia te wykazały zarówno u szczurów otrzymujących samą djetę, jak i u szczurów na miodzie, daleko posunięte objawy krzywicy, co wskazuje na brak przeciwkrzywicowej witaminy D w badanych miodach.

Wyniki powyższej pracy, jeśli idzie o nieobecność witamin A, B_1, C i D w miodzie, są zgodne z wynikami otrzymanemi przez innych autorów dla różnych gatunków miodów zagranicznych (Dutcher, 1918; Faber, 1920; Hawk, Smith i Bergheim, 1921; Scheunert, Schieblich i Schwanebeck, 1923; Hoyle, 1929; Kifer i Munsell, 1929). Hoyle (1929) nie stwierdził natomiast obecności witaminy B w świeżych próbach miodu angielskiego i z Indyj zach.

WP. Dyr. doc., d-rowi G. Szulcowi składam podziękowanie za cenną pomoc i wskazówki podczas pracy.

Streszczenie i wnioski

Zbadano na zawartość witamin A, B_1, B_2, C i D 2 gatunki miodów polskich: jasny lipcowy i ciemny gryczany.

Stwierdzono, że miody te nie zawierają witamin A, B_1, C i D, zawierają natomiast w niewielkiej ilości witaminę B_2.

Piśmiennictwo

Mellanby (1928) Brit. Med. J. **2,** 691. *Evans. Lepkowski* (1929) J. Biol. Chem. **83,** 269. *Sherman, Spohn* (1923) J. Amer. Chem. Soc. **45,** 719. *Steenbock, Black* (1925) J. Biol. Chem. **64,** 263. *Dutcher* (1918) J. Biol. Chem. **36,** 551. *Faber* (1920) J. Biol. Chem. **43,** 113. *Hawk. Smith. Bergheim* (1921) Amer. J. Physiol **55,** 339. *Scheunert, Schieblich, Schwanebeck* (1923) Biochem. Z. **139,** 47. *Hoyle* (1929) Biochem. J. **23,** 54. *Kifer, Munsell* (1929) J. Agr. Res. **39,** 355.

Państwowa Szkoła Higjeny
Stacja Badania Wartości Odżywczej
Produktów Spożywczych

Summary

ZOFJA MARKUZE

The vitamin content of honey

The vitamins A, B_1, B_2, C and D content of two samples of polish honey was determined. The results showed that both samples contained vitamin B_2, but vitamins A, B_1, C and D were not found.

The Laboratory for the Investigation
of the Nutritional Value of Foodstuffs,
State School of Hygiene

ALEKSY RAUSCH

Badanie porównawcze zdolności chłonnej węgli z punktu widzenia potrzeb lekarskich

Wśród licznych zagadnień, jakie nasz przemysł chemiczny usiłuje postawić na porządku dziennym swych zainteresowań, znajduje się sprawa wyprodukowania w skali technicznej węgla lekarskiego, którego zapotrzebowanie, dość pokaźne, rynek nasz pokrywa w całości przetworem zagranicznym. W czasach ostatnich zaczynają się pojawiać na rynku naszym rozmaite gatunki takiego węgla i to nie tylko właściwego węgla lekarskiego — carbo medicinalis — w pojęciu dotychczasowem, pochodzącego z różnych firm zagranicznych, lecz także i gatunki węgli chłonnych pochodzenia roślinnego, wyprodukowanych w kraju do celów chemicznych i wojskowych. W związku z tem powstaje zagadnienie, czy węgle t. zw. aktywne mogą być zalecane do celów lekarskich, czy zatem pojęcie węgla aktywnego jest równoznaczne z pojęciem węgla lekarskiego (carbo medicinalis). Za-

gadnieniu temu zamierzamy poświęcić uwagę naszą w pracy niniejszej.

Najpierw należałoby zastanowić się bliżej nad pytaniem, jakie właściwie rodzaje węgla mogą być podciągnięte pod nazwę węgla lekarskiego. Źródła farmaceutyczne dawniejsze, opisując carbo medicinalis, nie przytaczają pochodzenia węgla, lecz tylko normy dla jego pewnych własności i czystości. Równocześnie jednak obok tego węgla opisują też inne rodzaje, jak np. carbo sanguinis, carbo animalis dep. i t. d., przyczem częstokroć nie podają, czy normy i wymagania przyjęte dla carbo medicinalis, mają rozciągać się także i na tamte rodzaje węgli. Można się przeto tylko domyślać, że skoro te rodzaje węgli miałyby być stosowane w pojęciu carbo medicinalis, w takim razie winny one odpowiadać warunkom, postawionym dla węgla lekarskiego. Źródła powyższe wspominają też o różnych odmianach węgli drzewnych, po które w niejednym przypadku laik lub nawet lekarz mógłby sięgnąć do swych celów, nie osiągając oczywiście właściwego celu z powodu zupełnie odrębnych własności samego materjału.

Wydaje się przeto ze wszech miar pożądanem należyte sprecyzowanie pojęcia carbo medicinalis pod każdym względem. Z punktu widzenia chemicznego nie byłoby, zdaje się, żadnych zastrzeżeń co do tego, z jakiego surowca węgiel taki będzie sporządzany, byleby odpowiadał on warunkom, stawianym pod względem własności i działania, określonym przez potrzeby lekarskie. Węgiel zalecany do użytku wewnętrznego rolę swoją w ustroju spełnia zapewne dzięki zdolności chłonnej w stosunku do związków tam występujących i odgrywających rolę w przemianie materji, a więc ciał białkowych, tłuszczów i węglowodanów, zwłaszcza zaś względem wytworów ich przeobrażenia, wśród których rolę niepoślednią odgrywać mogą pewne gazy, jak azot, dwutlenek węgla, siarkowodór, metan i inne. O wartości węgla lekarskiego decydować się zatem zdaje jego uzdolnienie chłonne i być może własności kataliczne, bliżej dotychczas nie określone.

Oddawna wprawdzie panował pogląd, iż węgle otrzymane z materjału zwierzęcego wykazują o wiele silniejsze zdolności chłonne, niż węgle innego pochodzenia i wogóle, że preparaty

wysoko wartościowe otrzymane być mogą li tylko z substancyj pochodzenia zwierzęcego. Już w r 1917 E. Merck[1] wykazał na podstawie doświadczalnej, iż przetwory o dużej wartości otrzymywać można w pewnych warunkach również z materjałów pochodzenia roślinnego. Zważywszy zatem, iż podstawą wspólną wszystkim węglom jest C-pierwiastek i że znaczenie decydujące dla chłonności ma jedynie ich budowa, nie zaś pochodzenie i skład chemiczny ogólny, wnosić będzie można, iż w charakterze węgla do użytku wewnętrznego, ściślej węgla lekarskiego, bądą mogły znaleźć zastosowanie wszystkie wogóle rodzaje węgla aktywnego.

Pogląd powyższy pokrywa się z tem, co o węglu lekarskim podają lekospisy nowe. Lekospis szwajcarski V, 1933 r umieścił Carbo adsorbens, syn. C. medicinalis, nie przytaczając surowca, z jakiego węgiel ma być otrzymany. Wspomina on, iż w razie przepisania Carbo medicinalis wydać należy Carbo adsorbens.

Ostatni lekospis angielski rozróżnia Carbo ligni, nie podając, z jakiego drewna ma być otrzymywany. Nadmienia tylko, iż węgiel ten w farmacji i chemji często jest stosowany i że jest substancją trudną do standardyzowania. Obok tego przytacza Carbo activatus (decolouring carbon), otrzymywany z węgla drzewnego stosownemi metodami aktywującemi, oraz metodę porównania chłonności przez odbarwianie roztworu karmelu o określonem stężeniu i w ciągu określonego czasu. Dobre gatunki węgla (0,1 g) powinny odbarwiać w 50° przynajmniej 15 ccm 0,25%-ego roztworu karmelu. Pod nazwą Carbo animalis lekospis powyższy podaje węgiel zwierzęcy zwykły, na który działano chlorowodorem, wymyto wysuszono i ogrzano.

Rozumie się, iż znaczenie pierwszorzędne ma tu sprawa t. zw. czystości chemicznej węgla. Odmiany węgla, wytwarzane dla celów przemysłowych, zawierać mogą różne związki uboczne, zależnie od sposobów samej aktywacji. Związki te dla danej dziedziny przemysłowej zupełnie nieszkodliwe lub obojętne, mogą okazać się nader niepożądanemi lub zgoła szkodliwemi dla ustroju ludzkiego, nawet przy minimalnej ich zawartości. Dla węgla lekarskiego oddawna już nstalono pewne kryterjum czys-

[1]). Apoth.-Ztg. 1917. 223.

tości chemicznej; żąda się np., aby nie zawierały one siarczków, większej ilości żelaza, miedzi, cyjanków i t. d. Gdyby kryterjum takie rozciągnąć także i na węgle aktywne, wytwarzane przemysłowo obecnie, to niewątpliwie większość ich należałoby odrazu, już na podstawie metody wyrobu, zakwalifikować ujemnie.

Węgle aktywne znajdują coraz szersze zastosowanie w najrozmaitszych dziedzinach przemysłu. Wojna wprowadziła je jako środek obrony w walce gazowej, co niewątpliwie w wielkim stopniu przyczyniło się do postępu w metodach ich wyrobu. Czynione są też próby zastosowania tych węgli w rolnictwie [1]. Cel zastosowania i metodyka fabrykacji rozszerzają się coraz bardziej, i obecnie wytwarzane są liczne odmiany węgli aktywnych do najrozmaitszych celów; mamy np. węgle do pochłaniania poszczególnych gazów, gazoliny z gazów ziemnych, do odbarwiania syropów cukrowych, olejów i t. d. Każdy z nich odpowiada różnym wymaganiom, wśród których decyduje cel podstawowy. Na tem tle ogólnem musi powstać pytanie, co do tego, które z tych licznych węgli mogłyby być stosowane specjalnie do użytku lekarskiego.

Aby na pytanie to odpowiedzieć, należałoby przedewszystkiem zdawać sobie jasno sprawę z tego, czego żąda medycyna od węgla chłonnego. Sprawa ta nie wydaje się nam ustaloną na tyle, aby o niej mówić wyczerpująco. Nie możemy się tego przynajmniej podjąć. Trzeba przyznać, że nie potrafimy zdać sobie z tego należytej sprawy nawet na podstawie wymagań, przepisanych dla węgla lekarskiego przez większość spółczesnych lekospisów, które niewątpliwie opracowane zostały na podstawie jakiejś empirji lekarskiej. Zastanawiając się bowiem nad temi wymaganiami, wysnuwamy wniosek, że np. żądanie ogólne, aby węgiel lekarski zdradzał wysoką chłonność względem błękitu metylenowego, byłoby usprawiedliwione wówczas tylko, gdyby istniała pewność, że węgiel taki okaże się równie czynnym w stosunku do gazów i związków chemicznych. Gdyby miało być inaczej, wówczas celowość takiego żądania musiałaby być poważnie kwestjonowana; wydaje się bowiem bardzo wątpliwem, czy od węgla lekarskiego potrzeba żądać większej chłon-

[1]). *S. Hołyński*, Przemysł Chem. XII, 190 (1928). XVI, 4 (1932).

ności względem barwników tak intensywnych, jak błękit metylenowy, których w ustroju niema wcale i gdzie zdają się one żadnej nie odgrywać roli.

Jest również kwestją podlegającą dyskusji, czy wysoka aktywność węgla lekarskiego w stosunku do ciał, reagujących tak wybitnie pod względem chemicznym, jak np. jod i sublimat, jest również warunkiem nieodzownym dla oceny ich chłonności; albowiem związków takich również wśród wytworów przemiany materji nie odnajdujemy. Jedna chyba tylko okoliczność przemawiałaby za tego rodzaju wysoką chłonnością węgla lekarskiego, mianowicie możność zastosowania go jako odtrutki przy niektórych przygodnych ostrych zatruciach przez przewód pokarmowy. Byłby to jednak zapewne tylko jeden z przypadków ubocznego zastosowania węgla chłonnego w medycynie. Nakoniec powstaje tu pytanie, czy wysoka chłonność węgli wzlędem związków o wybitnem uzdolnieniu reakcyjnem oraz względem barwików podążać będzie w parze z chłonnością względem gazów, które faktycznie mogą w ustroju odgrywać najwybitniejszą pod pewnym względem rolę.

Z tych refleksyj wynikałby również wniosek praktyczny, że dla oceny użyteczności węgla lekarskiego bardziej może nadawałyby się metody badania, dostosowane do warunków biologicznych, odpowiadających metabolizmowi ustroju, czyli metody określające własności chłonne węgla w stosunku do związków bądź w przemianie materji powstających, bądź też im pokrewnych.

Opierając się na przesłankach, powyższych, podjęliśmy zadanie zbadania porównawczego szeregu węgli aktywnych oraz stosowanych do użytku wewnętrznego. Chodziło o ustalenie stosunku, istniejącego pomiędzy typowym przedstawicielem węgla lekarskiego — carbo medicinalis — a węglami innemi, z których pewne usiłowano nawet wprowadzić w powyższym charakterze. Dalej chodziło o wykazanie zależności pomiędzy chłonnością węgli względem barwników i związków chemicznych, zaleconych obecnie do badania wartości węgla, wreszcie także i o obmyślenie nowych metod badania, bądź bardziej racjonalnych z punktu widzenia biochemicznego, bądź też dogodnych dla praktyki. Rozumie się, iż było rzeczą niemożliwą zbadanie niezliczonej ilości

węgli stosowanych i zaleconych do różnych celów, wybrano więc kilka typowych przedstawicieli, dołączając do nich jeszcze i węgle zwykłe roślinnego pochodzenia, nieaktywne. Do doświadczeń zastosowano węgle następujące:

1. Carbo medicinalis Merck,
2. Węgiel krajowy aktywowany [1],
3. „ „ Sylbiryt (fabr. w Jaśle),
4. „ lekarski „Norit",
5. Carbo sanguinis (handlowy),
6. „ animalis I „
7. „ animalis II „
8. Acticarbon AR_2,
9. Acticarbon A,
10. Węgiel drzewny (sosnowy),
11. „ z łupin kokosowych [2],
12. Carboraffina [3],
13. Ostacol [3].

Postać węgli powyższych była niejednakowa. Jedne miały postać sporych kawałków, inne ziarn i wreszcie proszku pozornie krystalicznego i bezpostaciowego. Chcąc poddać wszystkie odmiany badaniu w warunkach jednakowych, przyjęto zasadę dokładnego proszkowania ich. W tym celu ucierano węgle w moździerzu porcelanowym i przesiewano przez gęste sitko jedwabne, poczem próbki suszono jednakowo w 120°. Próbki przeznaczone do badań przechowywano w eksikatorze nad kwasem siarkowym.

Własności chłonne poszczególnych węgli badano w stosunku do błękitu metylenowego, sublimatu, jodu, benzenu i siarkowo-

---

[1]). Udzielony przez Zakłady Chemiczne Boryszew. [2]). Dostarczony przez firmę Kahlbaum. Na tem miejscu chętnie prostujemy nieporozumienie, wynikłe z tym węglem w naszej pracowni i ogłoszone w pracy Jurkowskiego nad badaniem gazu naturalnego z Krynicy (zob. Archiwum niniejsze 1934, s. 164). Na żądanie węgla kokosowego aktywnego jedna z firm krajowych sprowadziła nam zwykły węgiel kokosowy Kahlbauma nieaktywowany, który przyjęto mylnie za aktywowany. Nieporozumienie to spowodowało wiele kłopotów i strat, lecz zostało wyjaśniono przez firmę Schering-Kahlbaum, ku jej całkowitej rehabilitacji. [3]). Verein f. chem. u. met. Produktion Aussig a/E. Oba węgle otrzymaliśmy już podczas druku pracy, dlatego nie uwzględniono ich na wykresach.

doru, który obrano celowo, jako jeden z gazów, wytwarzających się wśród wytworów przemiany materji w ustroju. Ze związków chemicznych nowych zastosowano jeszcze sól sodową kwasu 2-naftolo-3,6-dwusulfonowego (sól R). Użycie związku tego podyktowane było w części z uwagi na jego charakter fenolowy w części zaś przez względy praktyczne metodyczne, mianowicie łatwość szybkiego oznaczania jego ilości niezadsorbowanej przez węgiel. Nakoniec wprowadzono również metodę nową oznaczania zdolności chłonnych węgli zapomocą peptonu, pragnąc przez to zbliżyć się do wytworów metabolizmu. Nie ulega bowiem wątpliwości, iż wśród wytworów przemiany materji produkty rozpadu ciał białkowych odgrywają rolę naczelną i przez wzgląd na złożoną budowę cząsteczki, jej ciężar, stan koloidalny i mniejsze uzdolnienie do reagowania chemicznego niewątpliwie inną, aniżeli stosowane obecnie w badaniu węgla in vitro związki chemiczne, nic wspólnego z występującemi w ustroju nie mające.

Badanie zdolności chłonnej węgla zapomocą błękitu metylenowego i sublimatu przytoczone jest w przepisach różnych lekospisów. Niema więc potrzeby powtarzania tutaj jego przebiegu. Wyniki obliczono w %% wagowych. Chłonność w stosunku do jodu oznaczano zapomocą 0,1-n roztworu jodu[1]. Sposób ten zalecony był przez Koberta[2] jako godny polecenia. Metodę tę zmieniono o tyle, iż po półgodzinnem wykłócaniu z jodem węgiel odsączano przez suchy sączek zamiast odwirowywania. Zmiana ta pociągnęła za sobą konieczność oznaczania miana roztworu jodowego w warunkach ściśle takich samych. A więc 50 ccm 0,1-n jodu wytrząsano w ciągu pół godz. w kolbie z korkiem doszlifowanym i sączono przez sączek składany. 25 ccm przesączu miareczkowano tiosiarczanem w obecności skrobi.

Chłonność na siarkowodór oznaczano, jak następuje: węgiel ważono w rurce szklanej o średnicy 0,55 cm, długości 14 cm, zamykanej z obu końców małemi zatyczkami z waty. Przez rurkę przepuszczano siarkowodów z aparatu Kippa, oczyszczany przez płuczkę z wodą i osuszany przez dwie płuczki z bezwod-

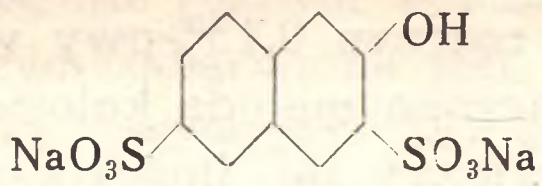
[1]). Joachimoglu, Biochem. Ztschr. 77, 1 (1916). [2]). Chem. Ztg. **41**, 462 (1917).

ną gliceryną. Szybkość przepływu gazu mierzono zapomocą specjalnie włączonego urządzenia. Węgiel nasycano siarkowodorem w temp. 18° aż do ustalenia się wagi rurki.

Chłonność względem benzenu oznaczano w ten sposób, iż przez płuczkę, zawierającą najczystszy benzen Kahlbauma, umieszczoną w łaźni o temp. 30°, przepuszczano prąd powietrza, dążący kolejno przez wieżę z chlorkiem wapnia i wapnem sodowanem, przyrząd do mierzenia szybkości przepływu, płuczkę ze stęż. kwasem siarkowym i wreszcie rurkę z watą. Benzen przepuszczano aż do ustalenia się ciężaru rurki, czyli do pełnego nasycenia się nim węgla.

Metoda oznaczania chłonności węgla zapomocą soli R

Zastosowanie soli sodowej kwasu 2-naftolo-3,6-dwusulfonowego:



w badaniu chłonności węgli polega na przebiegu następującym:

Przyrządza się roztwór 0,2%-owy wodny soli R[1] i 100 ccm tegoż wykłóca się z 0,2 g badanego węgla w ciągu pół godziny w kolbie Erlenmeyera, zamkniętej korkiem doszlifowanym. Roztwór przesącza się przez sączek składany i w 50 ccm przesączu oznacza zawartość niepochłoniętej przez węgiel soli, obliczając wynik w %% wagowych. Do tego celu stosuje się metodę miareczkową znaną z techniki kolorystycznej[2]. Polega ona na jodowaniu kwasu naftolo-dwusolfonowego w obecności dwuwęglanu sodowego. Do roztworu dodaje się dwuwęglanu i 0,1-n jodu, i po pewnym czasie miareczkuje nadmiar jodu tiosiarczanem.

P r z y k ł a d: 0,2 g węgla wykłócano $^1/_2$ godz. ze 100 ccm 0,2%-ego roztworu soli R. Do 50 ccm przesączu dodano 2 g dwuwęglanu sodowego i nieco kleiku skrobiowego, poczem miareczkowano 0,1-n jodem do zabarwienia niebieskiego. Następ-

---

[1]). Stężenie należy ustalić na podstawie rzeczywistej zawartości czystego związku w soli. Sól techniczna zawiera ok. 62% związku. [2]). Zob. *Fierz-Dawid*, Grundlegende Operationen, s. 252 (1924).

nie dodano pewien nadmiar jodu, pozostawiono na 10 minut, poczem nadmiar jodu miareczkowano tiosiarczanem. Z ilości zużytego roztworu jodu i tiosiarczanu obliczono, że 50 ccm przesączu zużywa 4,15 ccm 0,1-n jodu. W ten sam sposób znaleziono, że 50 ccm 0,2-ego roztworu soli R zużywa 4,76 ccm 0,1-n jodu. Z proporcji $x : 0{,}1 = 4{,}15 : 4{,}76$ wyliczamy, iż ilość niepochłoniętej przez węgiel soli R w 50 ccm przesączu wynosiła: $x = 0{,}08718$ g, skąd znajdujemy, żo 0,1 g węgla chłonie 0,01282 g soli, czyli 12,8%.

Metoda oznaczania chłonności węgla zapomocą peptonu

Metoda powyższa polega na wykłócaniu węgla z rozczynem peptonu Mercka w ciągu pół godziny i oznaczaniu w przesączu zawartości peptonu niepochłoniętego. Pepton, jako substancję pochłanianą, zastosowano ze względów przytoczonych wyżej. Zastosowano rozczyn 0,15%-owy wodny peptonu. Nadmiar odczynnika oznaczono metodą kolometryczną, opracowaną przez M. Dominikiewicza[1] do ilościowego oznaczania kleju w rozczynach wodnych. Polega ona na zjawisku reakcji biuretowej, jaką klej, wzgl. peptony, dają z wodorotlenkiem sodowym i siarczanem miedzi. Ponieważ natężenie zabarwienia jest proporcjonalne do zawartości peptonów w rozczynie, a przytem trwałe, przeto nadaje się ono do porównań kolorymetrycznych. Metoda kolometryczna jest w tym przypadku bardzo łatwa i prosta i może być stosowana dogodnie w praktyce laboratoryjnej i aptecznej. W badaniu węgla byłaby ona przeto nader godna polecenia[2].

0,2 g węgla wykłóca się w ciągu pół godziny ze 100 ccm 0,15%-ego rozczynu peptonu w kolbce z korkiem, pojemności 200 ccm. Mocno spienioną ciecz przesącza się przez sączek składany i do 50 ccm przesączu dodaje 5 ccm 30%-ego ługu sodowego oraz 5 ccm 1%-ego roztworu siarczanu miedziowego i w kolbce miarowej dopełnia wodą do 100 ccm. Po wykłóceniu cieczy sączy się ją przez suchy sączek składany; 50 ccm przesączu zabarwionego ametystowo przelewa się do cylinderka

---

[1]). Chemik Polski, 1909. s. 297. [2]). Użyteczność praktyczną tej metody w przemyśle klejarskim stwierdził *L. Dobrzyński*, Chemik Polski 1911, s. 123.

Hehnera i rozcieńcza wodą do 100 ccm. Osobno przyrządza się kolorymetr porównawczy, zawierający ściśle określoną ilość peptonu. Stwierdzono, że dla większości badanych węgli najdogodniej przyrządzić kolorymetr, zawierający 22,5 mg peptonu (15 ccm rozczynu peptonowego).

W tym celu do kolbki miarowej na 100 ccm odmierzono 30 ccm rozczynu peptonowego, rozcieńczono do 50 ccm (w przybliżeniu), dodano po 5 ccm ługu sodowego i siarczanu miedziowego, dopełniono do kreski wodą i przesączono. 50 ccm barwnego przesączu wlano do cylindra Hehnera i dopełniono wodą do 100 ccm. W kolorymetrze mamy zatem 22,5 mg peptonu.

Po ustawieniu obu cylindrów obok siebie, porównywano zabarwienie w obu cylindrach przez obserwację zgóry. Mogą tu zajść dwa wypadki: a) ciecz w kolorymetrze porównawczym jest zabarwiona słabiej, niż roztwór badany i b) ciecz w kolorymetrze porównawczym zabarwiona jest mocniej, niż roztwór badany. W przypadku pierwszym (a) z roztworu badanego odlewamy do suchej parowniczki lub zlewki tyle, by uzyskać jednakowe zabarwienie w obu kolorymetrach. Odczytujemy objętość pozostałej w cylindrze cieczy. W celu sprawdzenia część roztworu odlaną wlewamy z powrotem do cylindra i ponownie odlewamy niezbędną jej ilość, aż do uzyskania jednakowego zabarwienia w obu cylindrach. Z otrzymanych wyników bierzemy średni.

P r z y k ł a d. — Odważono węgla 0,2 g. Wytrząśnięto go ze 100 ccm rozczynu peptonowego (150 mg peptonu), przesączono i do połowy (50 ccm) przesączu dodano po 5 ccm ługu i siarczanu miedziowego. Dopełniono wodą do 100 ccm i sączono. Do oznaczenia wzięto połowę (50 ccm) barwnego przesączu, odpowiadającą 25 ccm (100:4) rozczynu peptonowego. Po wyrównaniu barw w cylindrze pozostało 66 ccm badanego roztworu. W tej objętości mamy zatem 22,5 mg peptonu, a w 100 ccm będzie x:

$$x = \frac{100 \times 22{,}5}{66} = 34{,}09 \text{ mg peptonu}$$

w całkowitej zaś ilości cieczy po wytrząśnięciu z węglem cztery razy tyle: $34{,}09 \times 4 = 136{,}36$ mg peptonu.

W 100 ccm rozczynu peptonowego było . 150,00 mg peptonu
po wytrząśnięciu z węglem pozostało . . 136,36 mg „
0,2 g węgla pochłonęło zatem . . . . 13,64 mg peptonu, czyli 6,8%

W przypadku drugim, jeżeli ciecz w kolorymetrze porównawczym zabarwiona jest mocniej niż roztwór badany, wówczas dla zrównania barw odlewamy cieczy z kolorymetru.

Przykład. — Odważono węgla 0,2 g. W kolorymetrze po zrównaniu barw pozostało 78 ccm cieczy. Ilość peptonu w kolorymetrze wynosi x:

$$x = \frac{78 \times 22{,}5}{100} = 17{,}55 \text{ mg}$$

Wynik należy pomnożyć przez 4, gdyż do oznaczenia wzięto czwartą część przesączu po wytrząsaniu z węglem. W roztworze pozostało zatem niepochłoniętego peptonu: $17{,}55 \times 4 = 70{,}20$ mg.

W 100 ccm rozczynu peptonowego było 150,0 mg peptonu
po wytrząśnięciu z węglem pozostało . 70,2 „ „
0,2 g węgla pochłonęło zatem . . . . 79,8 „ „ czyli 39,9%

Użyteczność metody sprawdzono zapomocą kolorymetru absolutnego B. Langego z komórką fotoelektryczną. Stwierdzono zupełną zgodność wyników. Kolorymetr fotoelektryczny jest wygodniejszy tylko ze względu na możność pracy przy świetle sztucznem, podczas gdy porównywanie barw okiem możliwe jest tylko przy świetle dziennem.

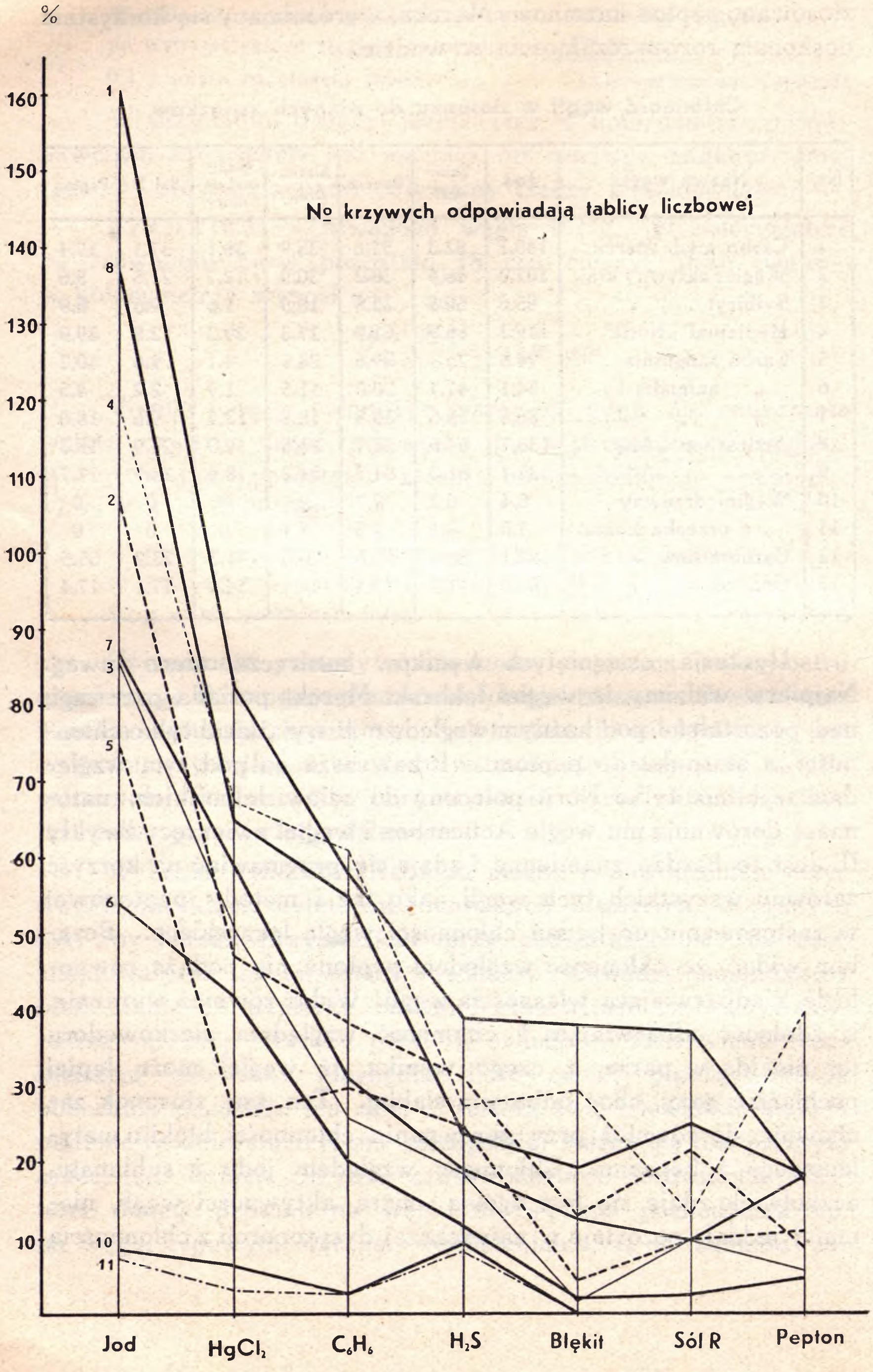
W braku cylindrów Hehnera można z powodzeniem użyć dwóch zwykłych cylindrów miarowych otwartych, dobranych tak, aby kreski, przypadające przy podziałkach na 100 ccm, znajdowały się na tej samej wysokości. Cylindry umieszczamy obok siebie na papierze białym i zabarwienie porównywamy, patrząc na słup cieczy z góry. Z cylindra o zabarwieniu mocniejszem odlewamy niezbędną ilość cieczy pipetą. Sposób obliczania pozostaje ten sam. Prostotą swą i ścisłością metoda peptonowa kolorymetryczna szczególniej zaleca się dla praktyki aptecznej. Istnieje przytem zawsze możność porównania własności danego peptonu na węglu określonego pochodzenia, np. na węglu typowym Mercka. Nadmieniamy, iż w badaniu za-

stosowano pepton kazeinowy Mercka, wyróżniający się korzystnie doskonałą rozpuszczalnością w wodzie.

Chłonność węgli w stosunku do różnych związków

Nr.	Nazwa węgla	Jod	Sublimat	Benzen	Siarkowodór	Błękit metylenowy	Sól R	Pepton
1	Carbo med. Merck .	160,2	82,3	57,6	38,9	38,1	37,1	17,4
2	Węgiel aktywny kraj.	107,0	46,9	38,2	30,9	12,7	21,5	8,6
3	Sylbiryt	85,6	50,8	25,8	18,5	1,6	9,6	6,9
4	Medicinal „Norit" .	119,3	66,9	61,0	27,3	29,2	12,8	39,9
5	Carbo sanguinis . .	74,8	25,7	29,6	24,5	4,1	9,6	10,7
6	„ animalis I . .	54,1	41,7	20,0	11,5	1,9	2,2	4,5
7	„ „ II . .	86,8	58,5	30,8	18,8	12,4	9,6	18,0
8	Acticarbon „AR_2" .	136,7	64,6	54,7	23,5	19,0	24,9	18,3
9	„ „A" . .	133,4	61,7	54,3	24,3	18,6	28,9	17,7
10	Węgiel drzewny . .	8,4	6,2	2,7	9,1	0	0	0
11	„ z orzecha kokos.	7,0	3,1	2,5	8,4	0	0	0
12	Carboraffina . . .	122,1	36,5	95,6	70,0	31,5	23,2	55,5
13	Ostacol	189,9	91,2	73,4	44,4	54,0	17,1	17,4

Dyskusja osiągniętych wyników nastręcza nieco uwag. Najpierw widzimy, iż węgiel lekarski Mercka posiada przewagę nad pozostałemi pod każdym względem z wyjątkiem tylko chłonności w stosunku do peptonu. Przewyższa go pod tym względem wybitnie tylko Norit polecony do celów lekarskich, natomiast dorównują mu węgle Acticarbon i węgiel zwierzęcy zwykły II. Jest to bardzo znamienne i zdaje się przemawiać na korzyść zarówno wszystkich tych węgli, jako też i metody peptonowej w zastosowaniu do badań chłonności węgla lekarskiego. Pozatem widać, że chłonność względem peptonu nie podąża równolegle z odbarwiającą własnością węgli. Widać również wyraźnie, iż zdolność odbarwiająca i chłonność względem siarkowodoru też nie idą w parze, z czego wynika, iż węgiel może lepiej pochłaniać gazy, choć odbarwia słabiej. Ten sam stosunek zachowuje się również przy porównaniu chłonności błękitu metylenowego i benzenu. Chłonność względem jodu i sublimatu, aczkolwiek zdaje się być ogólną miarą aktywności węgli, niemniej jednak pozostaje w największej dysproporcji z chłonnością


%
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
1
8
4
2
7
3
5
6
10
11
№ krzywych odpowiadają tablicy liczbowej
Jod
HgCl₂
C₆H₆
H₂S
Błękit
Sól R
Pepton

względem peptonu. Ostacol, który otrzymaliśmy dopiero pod koniec doświadczeń, przewyższa węgiel Mercka pod każdym względem, z wyjątkiem pochłaniania tylko soli R, zaś chłonność względem peptonu utrzymuje na poziomie równym. Natomiast Carboraffina chłonie pepton, benzen i H_2S w stopniu najwybitniejszym. Zarówno ten węgiel, jak i Norit lekarski wyraźnie świadczą, iż chłonność względem peptonu musi być uzależniona od sposobu aktywacji węgli. Okoliczność ta zniewala tembardziej do zwrócenia uwagi na wartość metody peptonowej. Wydawałoby się zatem bardzo pożądanem zbadanie doświadczalne z punktu widzenia lekarskiego tych z pośród węgli, które wyróżniają się wysoką chłonnością względem peptonu.

Wyniki nasze świadczą również o tem, iż dokładna orjentacja w sprawie poznania natury węgli chłonnych możliwa jest tylko przy uwzględnieniu ich stosunku do większej ilości związków chemicznych.

Dział Chemji
Państwowego Zakładu Higjeny

Zusammenfassung

ALEKSY RAUSCH

Vergleichende Untersuchung der Absorbtionsstärke verschiedener Kohlenarten vom Standpunkte der medizinischen Forderungen

Der Verf. betont die Notwendigkeit genauerer Präzisierung der Definition des Begriffes der medizischen Kohle vom Standpunkte der medizinischen Forderungen, die heutzutage noch ungenügend übersichtlich sind. Das zur Darstellung der med. Kohle benutzte Rohmaterial scheint keine Rolle zu spielen. Es ist auch wünschenswert, näher zu erwägen, welche chemischen Substanzen als Absorbentia bei Untersuchung der mediz. Kohle angewendet werden sollen. Die Forderung der hohen Absorbtion gegen Jod und $HgCl_2$, scheint wenig berechtigt zu sein, da Körper von so starker chemischer Reaktionsfähigkeit zwischen Stoffwechselprodukten sind nicht vorhanden und dementgegen sollte man den Gasen besonders dem H_2S sowie den Umvandlungsprodukten der Eiweisskösper mehr Aufmerksamkeit widmen, da dieselben im Organismus überwiegen. Der Verf. schlägt für Untersuchung der Kohle eine neue Peptonmethode vor, indem die nicht absorbierte Peptonmenge kolorimetrisch bestimmt wird (Farbenerscheinung der Biuretreaktion seinerzeit von M. Dominikiewicz praktisch ausgenützt). Diese Methode scheint besonders

für Apotheken bequem zu sein. Es wurde auch für Absorbtion das R-Salz eingeführt, da diese Verb, leicht jodometrisch bestimmt werden kann.

Die Resultate der Untersuchung von verschiedenen Kohlenarten unter Benutzung von J, $HgCl_2$, C_6H_6, H_2S, Methylenblau, R-Salz und Pepton (Merck) sind aus der Zahlentafel sowie an dem Diagramm ersichtlich.

Chemische Abteilung
des Staatl. Hygiene-Instituts

RUFINA LUDWICZAKÓWNA i JERZY SUSZKO

Z badań nad przegrupowaniem hydrocynchoniny metodą dwustopniowej esteryfikacji

Chcąc przyczynić się do wyświetlenia zawiłego zagadnienia izomerji przestrzennej w grupie alkaloidów kory chinowej, podjął jeden z nas wspólnie z A. Tomankiem [1] próby zrealizowania tzw. inwersji optycznej na karbinolowym atomie węgla w cząsteczce cynchoniny. Zastosowana w tym celu metoda doświadczalna, polegająca na kolejnej, dwukrotnej esteryfikacji, posiada teoretyczne i doświadczalne uzasadnienie w pracach. H. Phillipsa [2].

Na tej też podstawie oraz z uwzględnieniem dalszych naszych badań nad własnościami chemicznemi produktu przemiany cynchoniny, odważyliśmy się wypowiedzieć pogląd, że otrzymana przez nas z cynchoniny zasada izomeryczna różni się od alkaloidu macierzystego zwierciadlanem ugrupowaniem podstawników na karbinolowym atomie węgla. Nazwaliśmy ją tedy epicynchoniną, podreślając przytem ze zdumieniem, że zasada nasza nie jest identyczna z epicynchoniną, otrzymaną na innej drodze przez P. Rabego [3].

Nasunęło się odrazu pytanie, czy sprzeczność ta ogranicza się tylko do przypadku cynchoniny, czy też powtórzy się również u innych alkaloidów. Początkowe obserwacje były przeważnie negatywne lub bałamutne i nie rokowały wiele powodzenia. Jednakże po wznowieniu doświadczeń udało nam się wykryć

---

[1]), Recueil trav. chim. Pays-Bas **52,** 18 (1933); Roczn. chem. **13,** 213 (1933). [2]). Soc. **123,** 44 (1923), oraz *J. Kenyon, H. Phillips i H. G. Turley.* Soc. **127,** 399 (1925). [3]). A. **492,** 242 (1932).

i usunąć niektóre dawniejsze błędy systematyczne i dzięki temu opanowaliśmy częściowo trudności doświadczalne związane z zamierzonemi przemianami. Okazało się, że w tych warunkach można z hydrocynchoniną uzyskać również wyniki nadające się do powtórzenia i sprawdzenia oraz do porównania ich ze spostrzeżeniami, dokonanemi uprzednio na cynchoninie.

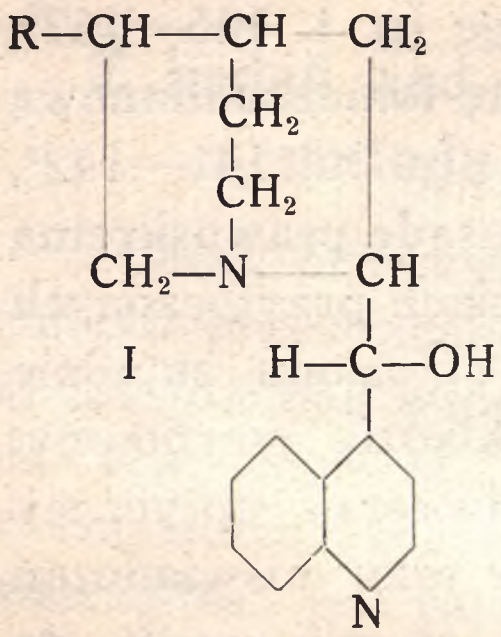
Bieg raekcyj jest zupełnie analogiczny do przekształceń zaobserwowanych na cynchoninie. Hydrocynchoninę przeprowadza się w ester kwasu toluenosulfonowego (p. t. 166—167°, $[\alpha]_D = +52{,}5^0$). Następnie wymienia się resztę toluenosulfonową na rodnik benzoilu. Pochodna benzoilowa (p. t. 141—142°, $[\alpha]_D = -22{,}5^0$) przechodzi po zmydleniu w zasadę prawoskrętną (p. t. 201—202°, $[\alpha]_D = +154{,}5^0$). W przejściach przytoczonych zwraca uwagę zmiana skręcalności od członu do członu, zupełnie podobna, jak w przejściach badanych na przykładzie cynchoniny, i przypominająca żywo przebieg typowej inwersji optycznej, opisanej przez P. Waldena [1]. O ile zatem w toku doświadczeń zaszła inwersja optyczna na karbinolowym atomie węgla, to zasada końcowa (p. t. 201—202°) powinna być identyczna z epihydrocynchoniną. Porównanie poucza jednak, że tak nie jest. Z okazji opracowywania w naszej pracowni metody otrzymywania prawdziwej epihydrocynchoniny [2], mieliśmy sposobność zbadać dokładniej ten alkaloid. Wykazuje on jednak, a tak samo jego pochodna benzoilowa, zupełnie inne własności, niż odnośne związki opisane w pracy niniejszej, t. j. powstające z hydrocynchoniny za pośrednictwem estru toluenosulfonowego. Sprzeczność zatem, stwierdzona już poprzednio w próbach inwersji optycznej cynchoniny, nie była przypadkowa.

Zainteresowany całością zagadnienia, odkrywca właściwych epialkaloidów kory chinowej, prof. P Rabe (Hamburg), po wzajemnej wymianie poglądów z jednym z nas, podał inną, częściowo na własnych badaniach opartą koncepcję wyjaśnienia naszych anormalnych spostrzeżeń. Według tej nowej interpretacji alkaloid naturalny, t. j. zasada typu 1, 2-hydraminy (wzór I) nie ulega podczas dwustopniowej esteryfikacji przegrupowaniu przestrzen-

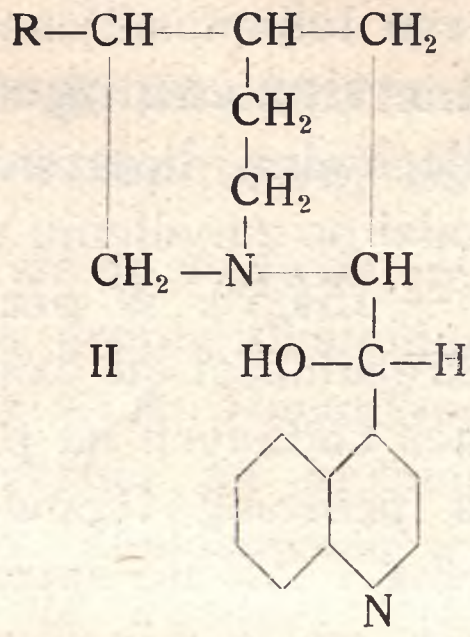
---

[1]). Por. monografja p. t. Optische Umkehrerscheinungen, Braunschweig 1919. [2]). *J. Fiedziuszko i J. Suszko*, Arch. Chem. i Farm., II, 139 (1935).

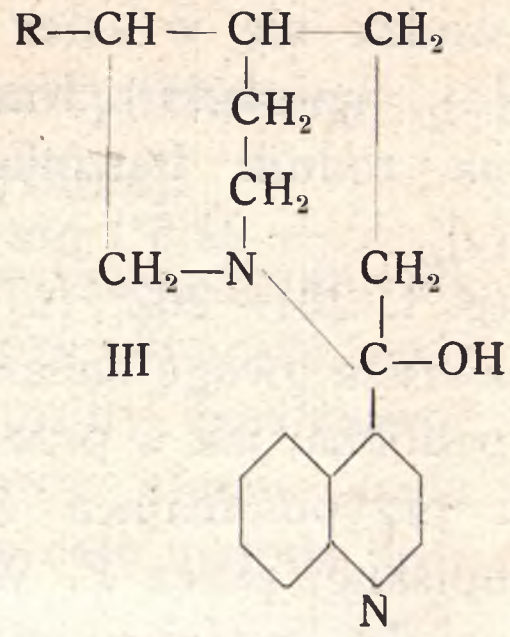
nemu — jak przypuszczaliśmy — do epi-alkaloidu (wzór II), lecz izomeryzuje się strukturowo z rozszerzeniem pierścienia chinuklidynowego do zasady typu 1, l-hydraminy (wzór III). Otrzymany przez nas poprzednio z cynchoniny nowy izomer (nazwany przez nas mylnie epicynchoniną p. t. 179—180°) nazywa P. Rabe hetero-cynchoniną, czyli krótko h-cynchoniną. Cechą charakterystyczną h-cynchoniny jest jej wydatnie słabsza zasadowość w porównaniu z cynchoniną lub właściwą epicynchoniną.



I



II



III

R—wyraża resztę winylową (cynchoniny) lub etylową (hydrocynchoniny)

Ze swej strony nie możemy w stosunku do interpretacji tej podnieść żadnego sprzeciwu, zwłaszcza jeżeli podkreślimy dwa znane fakty: a). Różnicy w rozmieszczeniu podstawników na jednym asymetrycznym atomie węgla mogą zawdzięczać swe istnienie dwa, ale nie trzy izomery. b). Z możliwością izomeryzacyj strukturowych w grupie alkaloidów kory chinowej należy liczyć się stale ze względu na pewne napięcia, panujące w bicyklicznym układzie chinuklidyny, których wyrazem jest zwłaszcza znana reakcja Pasteura. To też rozszerzenie pierwotnego pierścienia może być również objawem pewnej stabilizacji.

Uznając zatem interpretację P. Rabego za trafną, przyłączamy się do niej i formułujemy zasadę otrzymaną z hydrocynchoniny na drodze „dwustopniowej esteryfikacji" jako h-hydrocynchoninę. Zachodzi tylko pytanie, w którym stadjum przemian realizuje się proces rozszerzenia pierścienia. W tej kwestji różnimy się od zapatrywania p. Rabego. Jego zdaniem przeskok od budowy cynchoniny do struktury h-alkaloidu zachodzi już przy działaniu chlorkiem tolueno-sulfonowym na alkaloid nor-

malny. Tymczasem już poprzednie doświadczenia nasze zaprzeczają temu, albowiem przy zmydleniu estru tolueno-sulfonowego cynchoniny regeneruje się alkaloid macierzysty. Te same spostrzeżenia poczyniliśmy teraz znowu na estrze tolueno-sulfonowym hydrocynchoniny. Dopiero przy zmydleniu benzoilowej pochodnej otrzymuje się alkaloid izomeryczny. Stąd słuszniejszy wydaje nam się wniosek, że przesunięcie struktury cząsteczkowej alkaloidu z szeregu normalnego do hetero-szeregu realizuje się później, t. j. podczas ogrzewania estru tolueno-sulfonowego z benzoesanem potasu.

Zgodnie z takiem pojmowaniem nazywamy w pracy niniejszej ester pierwszy p-tolueno-sulfonylo-cynchoniną (ester zasady I), zaś następny benzoilo-h-hydrocynchoniną (ester zasady III).

OPIS DOŚWIADCZEŃ

Szczegóły doświadczalne, dotyczące przeprowadzenia hydrocynchoniny w h-hydrocynchoninę, niewiele odbiegają od podanych w pracy poprzedniej [1]. Wymagają jednak sumiennego przestrzegania. gdyż inaczej proces załamuje się już przy próbach wyodrębnienia wytworów pośrednich. W szczególności hydrocynchoninę handlową pozbawiliśmy alkaloidów ubocznych przez wielokrotną krystalizację z alkoholu, aż do ustabilizowania się jej własności fizycznych. Przy oczyszczaniu zaś chlorku kwasu p-tolueno-sulfonowego uzyskaliśmy zadowalające wyniki przez zastosowanie spostrzeżeń i wskazówek K. H. Slotta'y i W. Franke'go [2].

p-Tolueno-sulfonylo-hydrocynchonina

$$CH_3—CH_2—C_7H_{11}N—CH(O.SO_2C_7H_7)—C_9H_6N$$

50 g sproszkowanej hydrocynchoniny mieszano z równą ilością chlorku kwasu p-tolueno-sulfonowego i zalewano 180 ccm pirydyny starannie oczyszczonej. Mieszaninę, osłoniętą przed światłem, wstrząsano w naczyniu zamkniętem korkiem szklanym w zwykłej temp. w ciągu trzech dni. Do cieczy zabarwionej na kolor wiśniowo-czerwony wkrapla się wśród ziębienia ok. 100 ccm wody i pozostawia w spokoju do następnego dnia.

[1]). *J. Suszko i A. Tomanek* op. cit. [2]). Ber. **63,** 682 (1930).

W tem stadjum wlewa się do roztworu dalsze 500 — 600 ccm wody (unikać trwałego zmętnienia!) i odstawia do krystalizacji. Przy pocieraniu pręcikiem wydziela się większa część estru tolueno-sulfonowego w ciągu kilku dni. Resztę wytworu reakcji można wydobyć, po zebraniu głównej partji, rozcieńczając odciek równą objętością wody i pozostawiając ciecz ponownie na dłuższy okres czasu. Przy przestrzeganiu podanych warunków otrzymuje się tolueno-sulfonylo-hydrocynchoninę w postaci szarego, krystalicznego proszku z wydajnością ok. 20% teorji. Próby uzyskania tego samego związku metodą stapiania hydrocynchoniny z 2 molami sulfochlorku-toluenowego dały wyniki znacznie gorsze, wobec czego metodę tę w dalszych doświadczeniach zarzucono.

Oczyszczanie powstałego estru przeprowadza się przez krystalizację z alkoholu, biorąc na każdą część wagową związku ok. 7 części obj. etanolu. Słupy ścięte daszkowato, p. t. 166—167° (rozkł.), w wodzie bardzo mało, w pospolitych rozpuszczalnikach organicznych dość łatwo rozpuszczalne. Światło spolaryzowane skręcają na prawo. $[\alpha]_D^{20} = +52{,}5^0$ w 96%-owym alkoholu ($c = 1$, $l = 2$, $d = +1{,}05^0$).

Analiza: 0.1604 g subst. 8,4 ccm N (750 mm, 14°); 0,1250 g subst., 0.0635 g $BaSO_4$.

$C_{26}H_{30}N_2O_3S$ (450,33).—Obl. N 6,22, S 7,12. — Znal. N 6,15, S 6,98.

Zmydlenie estru: 1 g związku rozpuszczono w 50 ccm 4%-owego ługu alkoholowego i gotowano na łaźni wodnej przez dwie godziny. Po wyosobnieniu zasady w zwykły sposób otrzymano 0,3 g hydrocynchoniny, t. j. niespełna połowę ilości teoretycznej. Reszta przedstawia masę oleistą, której nie udało się zamienić w stan krystaliczny. Powstawania h-hydrocynchoniny nie zauważono.

Benzoilo-h-hydrocynchonina

$CH_3—CH_2—(C_7H_{12}N):C(O.COC_6H_5)—C_9H_6N$

25 g tolueno-sulfonylo-hydrocynchoniny zmieszano z 13,4 g starannie oczyszczonego i wysuszonego 120°, obojętnego na lakmus benzoesanu potasowego ($1^1/_2$ mola), dodano 30 ccm alkoholu bezwodnego i otrzymaną zawiesinę gotowano przez 95 godzin. Po odsączeniu osadu soli potasowych ciecz zagęszczono do małej objętości, z której po słabem zakwaszeniu wydmuchano resztę alko-

holu parą wodną. Roztwór oczyszczono od substancyj obojętnych (benzoesan etylowy) i żywicowatych przez wytrząsanie na kwaśno z eterem, poczem zalkalizowano i wydzielającą się substancję zasadową przeniesiono do świeżego eteru. Wydobyto przytem 3.5 g zregenerowanej hydrocynchoniny (p. t. 265°). Z roztworu eterowego, wstrząsanego z węglem kostnym i osuszonego potażem, otrzymano po odparowaniu 16,2 g oleju, który po kilku tygodniach przechodzi prawie w całości w stan krystaliczny. Celem wymycia od resztek oleju traktowano masę małemi partjami alkoholu (łącznie 40 ccm) i wyosobiono 9,6 g bezbarwnych kryształów. Oczyszcza się je przez rozpuszczenie w 10-ciokrotej objętości alkoholu i ostrożne dodawanie wody. Krótkie kryształy pryzmatyczne, p. t. 141—142°, dość łatwo rozpuszczalne w pospolitych rozpuszczalnikach organicznych, nierozpuszczalne w wodzie. Od tolueno-sulfonylo-cynchoniny różni się związek słabą skręcalnością na lewo: $[\alpha]_D^{18} = -25{,}5^0$ w 96%-owym alkoholu ($c = 1$, $l = 2$, $\alpha = -0{,}45^0$).

Analiza: 0,1134 g subst., 6,5 ccm N (756 mm, 12°).
$C_{26}H_{28}N_2O_2$ (400.24). — Obl. 7,00. — Znal. N 6,83.

h-Hydrocynchonina

$CH_3—CH_2—(C_7H_{12}N):C(OH)—C_9H_6N$

Proces zmydlenia benzoilo-h-hydrocynchoniny działaniem ługu alkoholowego wymaga długotrwałego ogrzewania, przyczem zasada powstająca ulega dalszym zmianom. Jako wytwór reakcji otrzymuje się olej nie skłonny do krystalizacji. Zadowalające wyniki uzyskaliśmy w próbach zmydlania stęż. kwasem solnym na zimno w ciągu kilkunastu dni, lub szybciej przy podgrzewaniu z kwasem słabszym.

5 g benzoilo-h-hydrocynchoniny ogrzewano ze 100 ccm 25%-owego kwasu solnego na wrzącej łaźni wodnej w ciągu 4 godzin. Po oziębieniu wydziela się obficie kwas benzoesowy. Roztwór przerobiono na zasadę w zwykły sposób przy pomocy ługu i eteru. Po odparowaniu rozpuszczalnika osuszonego potażem wydziela się natychmiast krystaliczna, niemal zupełnie czysta h-hydrocynchonina. Wydajność jest teoretyczna. Nie zauważono powstawania oleju, jak w przypadku zmydlania ługiem, nie rege-

neruje się również alkaloid macierzysty. h-Hydrocynchonina krystalizuje się z eteru octowego w postaci bezbarwnych lasek o p. t. 201 — 202°. Jest trudno rozpuszczalna w estrze octowym i eterze, łatwo w alkoholu. $[\alpha]_D^{20} = +154{,}5^0$ w 96%-owym alkoholu ($c = 1$, $l = 2$, $\alpha = +3{,}09^0$). Kierunkiem oraz wartością liczbową skręcalności h-hydrocynchocina zbliża się wyraźnie do zasady, powstającej w warunkach analogicznych z cynchoniny.

Analiza: 0,1456 g subst., 0,4102 g CO_2, 0,1078 g H_2O; 0,1298 g subst., 10,4 ccm N (754 mm, 18°).

$C_{19}H_{24}N_2O$ (296,21). — Obl. C 76.97. H 8,17, N 9,46. — Znal. 76,84, H 8,29, N 9,32.

Za przyznanie nam materjału do badań dziękujemy Holenderskiemu Towarzystwu N. V. Bandoengsche Kinine-Fabriek, Bijkanto-or Amsterdam.

Poznań, Uniwersytet,
Pracownia Chemji Organicznej

Zusammenfassung

RUFINA LUDWICZAKÓWNA und JERZY SUSZKO

Zur Kenntnis der Umlagerung des Hydrocinchonins durch stufenweise Umesterung

1). Eine Umlagerung des Hydrocinchonins auf dem Wege der stufenweisen Umesterung wird studiert.

2). Die einzelnen Phasen der Umwaldung decken sich in qualitativer Beziehung mit den entsprechenden am Cinchonin gemachten Feststellungen.

3). Der Umwandlungsvorgang wird nicht mehr als eine optische Inversion am Karbinol-Kohlenstoffatom des natürlichen Alkaloids aufgefast, sondern nach P. Rabe als eine srukturelle Isomerisierung zum h-Hydrocinchonin erklärt.

Laborat. der organischen Chemie
der Universit. Poznań

Poprawki: na str. 23 pod rys. zmienić napis na *Stroph. hispidus DC*, zaś na str. 24 poprawić napis na *Stroph. Kombé Oliver* (przestawienie napisów). Na str. 98 w 4 wierszu od dołu cięż. cząst. forminy poprawić na **126** (zamiast 226). Na str. 135 pod równaniem chemicznem powinno być jeszcze następujące równanie drugie:

$C_{47}H_{74}O_{19}$	+	$4\,H_2O$	=	$C_{23}H_{34}O_5$	+	$3\,C_6H_{12}O_4$	+	$C_6H_{12}O_6$
purpurea-glukozyd B (dezacetylo-digilanid B)				gitoksygenina		digitoksoza		glukoza

---

XII Międzynarodowy Kongres Farmacji w Brukseli
od 30 lipca do 6 sierpnia 1935

Kongres odbędzie się w Brukseli od 30 lipca do 6 sierpnia włącznie w gmachu Wolnego Uniwersytetu, którego wspaniały lokal znajduje się w najbardziej atrakcyjnej dzielnicy miasta. W tym samym czasie odbędzie się w Brukseli Wystawa Powszechna największa i najświetniejsza, jaką dotychczas widziano. Z okazji tej odbędzie się w Brukseli przeszło 300 Kongresów krajowych i międzynarodowych. Spodziewany jest tak wielki napływ gości do stolicy, iż wedle przewidywań organizatorów tylko dziesiąta część znajdzie pomieszczenia w hotelach komfortowych. Organizatorzy pragną zapewnić wszystkim uczestnikom Kongresu oraz ich rodzinom miejsce w dobrych hotelach pod warunkiem, iż zgłoszenia udziału nadejdą przed końcem lutego. Wobec tego uprzejmie proszą kolegów wszystkich krajów, którzyby mieli chęć lub zamiar uczestniczenia w Kongresie, o zgłaszanie swego udziału zasadniczo jak najprędzej. Zgłoszenie to do niczego nie obowiązuje. Z chwilą otrzymania zgłoszenia pospieszymy przesłać następujące informacje:

1. Wszelkie dane, dotyczące organizacji Kongresu (naukowe i zawodowe).
2. Wyczerpujące informacje, dotyczące pobytu w Belgji, z uwzględnieniem skarbów przyrody, artystycznych i architektonicznych kraju.
3. Sposób zapewnienia sobie miejsca w dobrym hotelu z cenami pokoi i nazwą hotelu.
4. Wreszcie wskazówki dla otrzymania maksimum ulg podczas przejazdów statkami i koleją.

Oczekujemy zatem jak najwcześniejszych zgłoszeń udziału od wszystkich profesorów, aptekarzy, studentów farmacji i t. d., którzy pragnęliby uczestniczyć w Kongresie Farmacji.

Korespondencję należy adresować: p. J. Breugelmans, aptekarz, 3 rue de Gouvernement provisoire, Bruxelles.

Chinina jako środek ochronny przed grypą

Grypa jest chorobą, która od czasów niepamiętnych szerzyła się w większości krajów świata, zabierając tysiące ofiar. Z biegiem czasu przed tą niebezpieczną chorobą starano się bronić zapomocą różnych środków, wśród których lekiem pierwszorzędnym okazała się chinina.

Już w r. 1907 wykazał Rabow, iż małe i często ponawiane dawki chininy doskonale zabezpieczają przed grypą. Prof. Laubenheimer w 1918 r stwierdził we Frankfurcie n/M, w obozie jeńców wojennych, iż w bloku zajmowanym przez 1000 ludzi, którym codziennie podawano po 0,25 g chininy, grypa nie zdarzała się prawie wcale, natomiast w 9 blokach sąsiednich, gdzie chininy nie dawano, grypa szalała w sposób zatrważający. Uzasadnioną przeto jest jego opinja, iż „chinina okazała się doskonałym środkiem zapobiegania grypie".

Mac Donald w 1929 r wspomina o pewnym internacie i szkole dla dziewcząt w Anglji, gdzie przekonano się, iż pensjonarki, zażywające chininę, prawie wcale nie chorowały na grypę, te zaś, które chininy nie brały, zapadały na tę chorobę często.

Prof. Spitta z Berlina w 1933 r ogłosił artykuł, zalecający zażywanie codzień niewielkich dawek chininy w miesiącach grypowych — grudniu, styczniu, lutym i połowie marca. Sam on, przestrzegając tego skrupulatnie w ciągu ostatnich lat 15, na które przypadają ciężkie epidemje grypy, uchronił się całkowicie od tej choroby.

W r 1933 w klinice uniwersyteckiej w Grazu osiągnięto imponujące wyniki: przez codzienne podawanie chininy 173 siostrom, współpracującym z kliniką, nowe pryypadki grypy ustały od jednego zamachu.

Godnym uwagi jest również fakt, stwierdzony przez niektórych lekarzy, iż chorzy malaryczni, leczeni chininą, rzadziej zapadają na grypę; należy to przypisać zapobiegawczemu działaniu chininy.

Wśród wielu lekarzy panuje obecnie przeświadczenie, iż chinina jest doskonałym środkiem przeciwgrypowym, że przy codziennem zażywaniu zaledwie 100 miligr. chininy (dwie małe pigułki chininowe) środek ten stanowi pewną ochronę przed tą chorobą, a jeśli nawet nie chroni przed nią całkowicie, to w każdym razie w wybitnym stopniu ją osłabia.

„IDĄ CZASY
KTÓRYCH ZNAMIENIEM BĘDZIE
WYŚCIG PRACY,
JAK PRZEDTEM BYŁ WYŚCIG ŻELAZA,
JAK PRZEDTEM BYŁ WYŚCIG KRWI"...

JÓZEF PIŁSUDSKI

† ś. p.

JÓZEF PIŁSUDSKI

ODNOWICIEL I WÓDZ NIEPODLEGŁEJ POLSKI
PIERWSZY JEJ MARSZAŁEK

Dr. med. Honoris causa Uniwersytetu Warszawskiego

Po tytanicznej pracy całego życia odszedł na wieczny spoczynek
dnia 12 maja 1935 r

AKADEMIA MEDYCZNA
BIBLIOTEKA
W ŁODZI

TADEUSZ DOMAŃSKI I JERZY SUSZKO

O trzeciej zasadzie tlenkowej, pochodnej chinidyny

Przy podgrzewaniu chinidyny (I) ze stęż. kwasem chloro- lub bromowodorowym i kolejnem traktowaniu związku addycyjnego ługiem alkoholowym zachodzi, jak wykazaliśmy w pracy poprzedniej [1], proces izomeryzacyjny alkaloidu naturalnego do t. zw. α-izochinidyny. Pozatem w procesie tym tworzą się inne jeszcze połączenia, jednakże w ilościach stosunkowo nikłych, tak że zbadanie ich musiało zostać odłożone na później.

Szczególniejsze zainteresowanie wzbudził w nas alkaloid, towarzyszący uporczywie α-izochinidynie podczas przeróbki. Obie zasady opadają zrazu wspólnie w postaci kwaśnego winianu, który naogół wykazuje wszelkie cechy soli chemicznie jednolitej. Dopiero w dalszych mozolnych badaniach przekonaliśmy się, że mniej-więcej $^1/_5$ część całej masy winianu stanowi sól alkaloidu obcego. Nową zasadę, jako trzeci skolei odkryty izomer [2] chinidyny, nazywamy γ-izochinidyną.

W sprawie odrębności chemicznej nowej zasady nasuwały się zrazu wątpliwości. γ-Izochinidyna (igły, p. t. ok. 70°) różni się wprawdzie od α-izomeru postacią kryształów, wydziela się jednak krystalicznie w podobnych jak tamta warunkach, wiążąc stale wodę krystalizacyjną. Szczególnie uderzające jest podobieństwo winianów kwaśnych, tak co do formy zewnętrznej (igiełki), jak i temp. rozkładu (160—161°). Jednakże porównanie własności dalszych soli obu zasad rozwiać musi początkowe

---

[1]). Bull. de l'Acad. Polon. **1933,** 119; Roczn. Chem. **13,** 140 (1933).

[2]). Por. β-izochinidyna. *A. Konopnicki i J. Suszko*, Bull. de l'Acad. Polon. **1929,** 340; Roczn. Chem. **9,** 640 (1929).

podejrzenia, albowiem są one zupełnie do siebie niepodobne i świadczą o całkowitej odrębności obu izoalkaloidów. Do uchwycenia czystej γ-izozasady nadaje się zwłaszcza charakterystyczny azotan kwaśny (p. t. 196°), podczas gdy analogicznej soli α-izochinidyny nie udało się w stanie krystalicznym w żaden sposób wydzielić.

Z wartości liczbowej na skręcalność γ-izochinidyny ($[\alpha]_D = +51{,}1^0$) odnosi się wrażenie, iż zasada ta stanowi człon przejściowy w procesie izomeryzacji chinidyny ($[\alpha]_D = +243^0$) przez α-izochinidynę ($[\alpha]_D = +111^0$) do β-izochinidyny ($[\alpha]_D = -10$). W zgodzie z tą relacją pozostaje fakt, że wszystkie trzy izozasady, w przeciwstawieniu do alkaloidu macierzystego, wykazują pewne cechy wspólne. To też budowę cząsteczkową γ-izochinidyny formułujemy, podobnie do tamtych, nadając jej wzór eteru cyklicznego nasyconego (tlenku, wzór II). Jest to w naszem zrozumieniu jedyna możliwość, jeśli uwzględni się sposób reagowania γ-izoalkaloidu z jodkiem metylu, wodą utlenioną oraz bierność jego w stosunku do czynników acylujących. Z bromem reakcja wprawdzie zachodzi, w utworzonym związku jednak brom jest związany luźno (nadbromek), gdyż alkalja usuwają go łatwo, regenerując zasadę pierwotną. Analogiczny zresztą sposób reagowania z bromem stwierdzono również w przypadku α- i β-izochinidyny.

W reakcjach, wyrażających się przegrupowaniami wewnątrzcząsteczkowemi, γ-izochinidyna przejawia podobieństwo do obu dawniej zbadanych zasad tlenkowych jednocześnie tylko wtedy, gdy procesy tego rodzaju rozgrywają się poza obrębem wiązania eterowego. Ma to zatem miejsce w przypadku stapiania suchego winianu kwaśnego γ-izozasady, z której w tych warunkach powstaje γ-izochinicyna (III), jako analog do dwu dawniej poznanych imino-zasad o wiązaniu eterowem. Również podobnie, jak odpowiednie pochodne dwu pierwszych izochinidyn, rozszczepia się metylo-jodek γ-izochinidyny przy gotowaniu z alkaljami, tworząc zasadę trzeciorzędową t. j. N-metylo-γ-izochinicynę (N-metylo-poch. III).

Co się wreszcie tyczy działań, które prócz rozszczepiania układu chinuklidyny atakują również wiązanie eterowe, to γ-izo-

chinidyna, w przeciwstawieniu do odosobnionej β-izochinidyny, zajmuje miejsce tuż obok α-izomeru. Wprawdzie między obu izoalkaloidami (α- i γ-) zaznaczają się pewne drobne różnice, których istota i znaczenie nie są nam jeszcze jasne, zasadniczo jednak wiązanie eterowe γ-izochinidyny jest podobnie wrażliwe na działania hydrolizujące, jak odnośne wiązanie α-izochinidyny. Dzięki tej wrażliwości można γ-izochinidynę działaniem rozc. kwasu octowego rozszczepić i zhydrolizować do γ-oksy-dwuhydro-chinotoksyny (IV). Wnioski nasze odnośnie do procesu hydrolizy opierają się na materjale analitycznym oraz na obserwacji zachowania się wytworów reacji, szczególnie w stosunku do kwasu dwuazo-benzeno-sulfonowego oraz do fenylohydrazyny.

Badania przytoczonych reakcyj, konieczne do stworzenia dokładniejszego obrazu budowy cząsteczkowej γ-izochinidyny, napotykają, niestety, na wielką trudność, polegającą na braku zdolności do krystalizacji u większości produktów odbudowy tego alkaloidu. Zależało nam bardzo na przełamaniu tej trudności za wszelką cenę w celu stwierdzenia, czy odpowiadające sobie nawzajem produkty przebudowy α- oraz γ-izochinidyny są różne, czy też identyczne. Na szczęście w niektórych przypadkach udało nam się zdobyć ścisłe dowody, że pochodne chinicynowe oraz toksynowe obu izoalkaloidów tworzą dwa zupełnie odrębne i nie zbiegające się w żadnym punkcie szeregi połączeń.

I tak różnica pomiędzy γ-izochinicyną (p.t. 113°, $[\alpha]_D = -40{,}0^0$) i α-izochinicyną (p. t. 125—130°, $[\alpha]_D = +29^0$) ujawnia się wyraźnie w ich odwrotnych skręcalnościach. N-metylo-γ-izochinicyna jest olejem i nie można jej wprost porównać z krystaliczną N-metylo-α-izochinicyną (p. t. 126°, $[\alpha]_D = -40{,}8^0$). Oleista γ-zasada tworzy jednak bardzo łatwo krystalizujący się azotan kwaśny (p. t. 155°), jakiego nie można otrzymać z odnośnej pochodnej α-izochinidyny, mimo że jest krystaliczna.

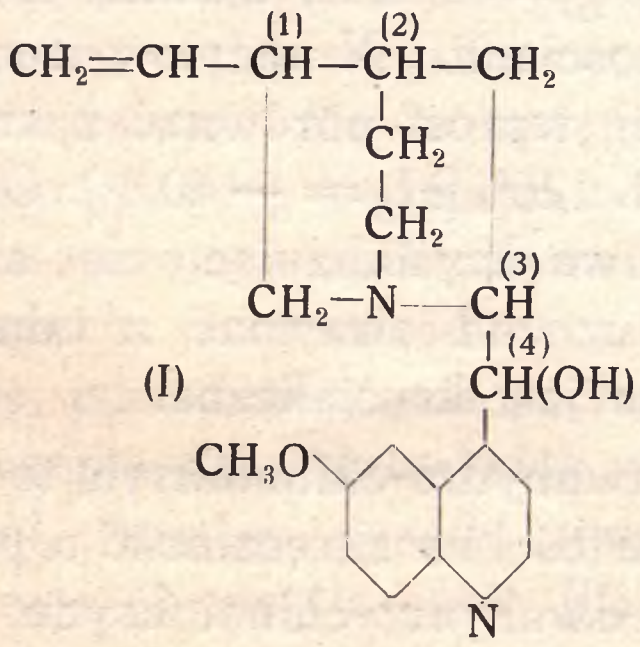
Co się wreszcie tyczy oksy-dwuhydro-chinotoksyn, to pewną nieufność wzbudzają blizkie wartości na skręcalność u przedstawicieli obu szeregów (α-oksy-dwuhydro-chinotoksyna p. t. 110—118°, $[\alpha]_D = -15^0$, natomiast odnośna α-toksyna p. t. 95°, $[\alpha]_D = -22{,}5^0$). Ale i tutaj identyczność nie zachodzi. Trzeba

bowiem podkreślić, że w przeciwstawieniu do innych pochodnych α-szeregu naogół łatwiej krystalizujących się, u oksy-dwuhydro-chinotoksyn stosunek jest odwrotny. γ-Pochodna wydziela się wyjątkowo w postaci kryształu i tworzy ponadto krystaliczny winian kwaśny (p. t. ok. 60^0). Wysiłki, skierowane ku osiągnięciu tego samego sukcesu u pochodnej α-szeregu, pozostały bezowocne. Jest to, zdaniem naszem, również przejaw odrębności chemicznej zasad oksytoksynowych w obu szeregach.

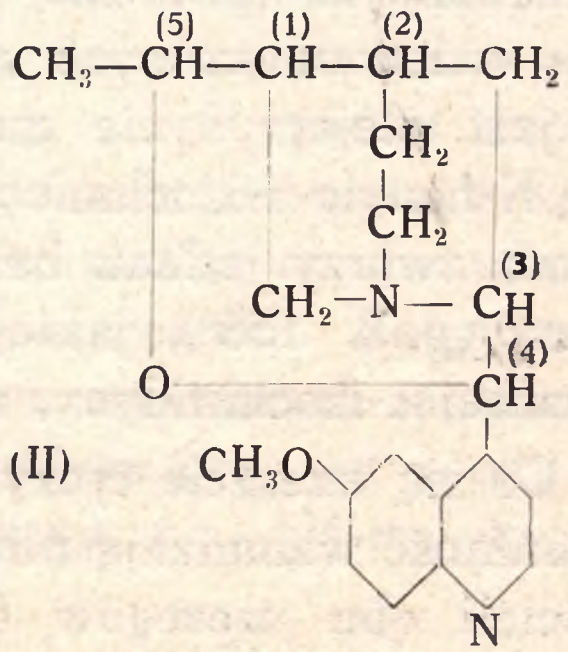
Wynik taki stanowi poniekąd niepożądaną niespodziankę, albowiem utrudnia wyjaśnienie badanych zjawisk, które byłoby łatwiejsze w razie zbieżności szeregów α i γ, t. j. w razie identyczności pochodnych chinicynowych i toksynowych obu izoalkaloidów. Wytłómaczenia bowiem izomerji trudno szukać w różnicach strukturowych. Jak stwierdziliśmy, γ-izochinidyna przechodzi w β-izochinidynę w takich samych warunkach, jak α-zasada. Prócz tego z γ-izochinidyny działaniem bromowodoru otrzymuje się ten sam dwubromowodorek hydrobromo-kuprei-dyny (V), co i z dwu pozostałych izozasad. Świadczy to, że wszystkie trzy izochinidyny mają jednakową budowę cząsteczkową, a różnią się tylko pod względem stereochemicznym.

Jednakże przy założeniu identyczności konstytucyjnej trzech izochinicyn nie możemy już wyjaśnić wszystkich zbadanych przez nas zjawisk izomerji bez wikłania się w sprzecznościach, chyba że postawimy hipotezę dodatkową.

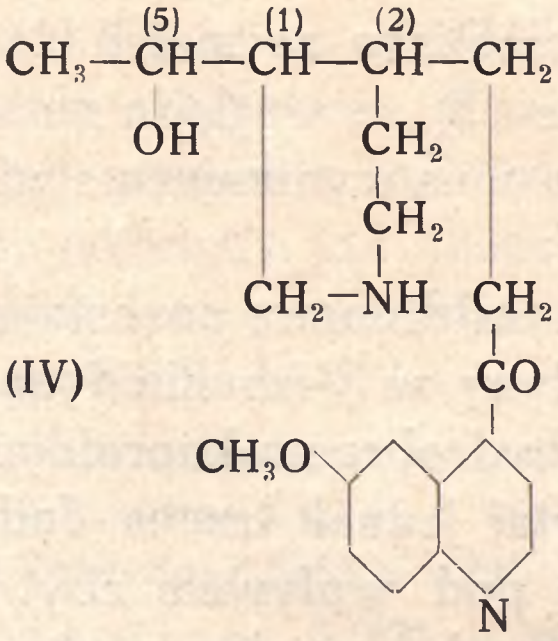
(I)



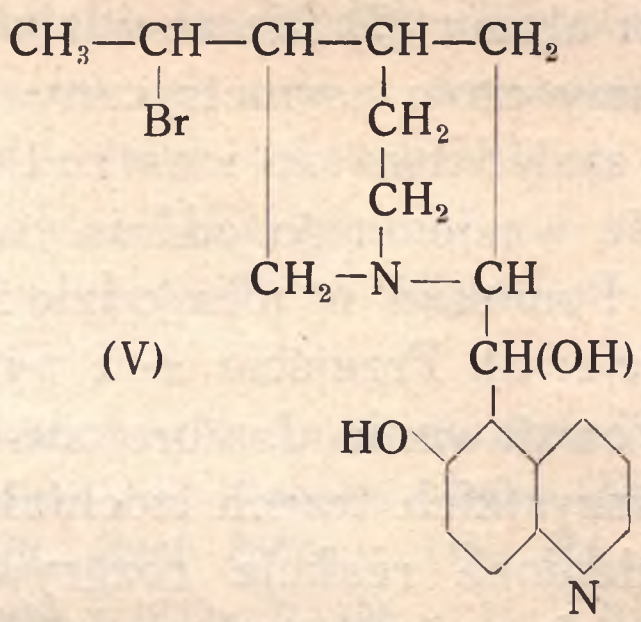
(II)



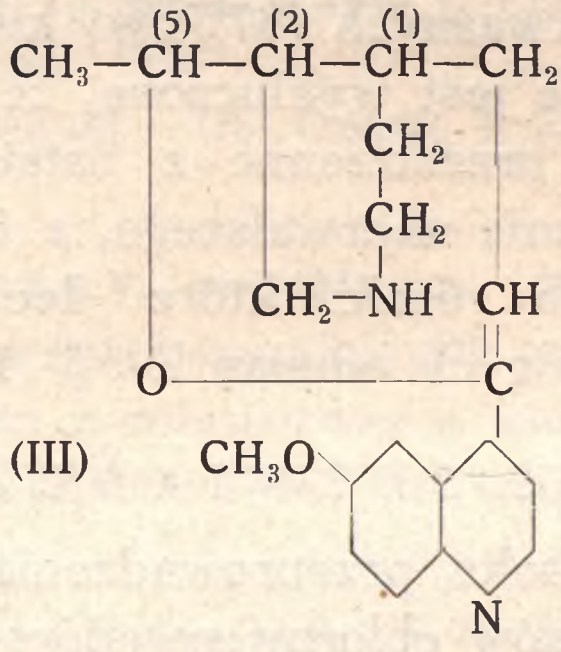
(IV)



(V)



(III)



Różnica ugrupowania na węglu asymetrycznym (5) wystarczy do wyjaśnienia zjawiska dwu izomerów, np. α- i β-izochinidyny. Ażeby wytłumaczyć odrębność γ-izochinidyny, mamy jeszcze do wyboru cztery ogniska asymetrji (1—4). Jednakże atomy asymetryczne (3) i (4) odgrywają rolę poniekąd drugorzędną, ponieważ ich asymetrja po rozszczepieniu pierścienia chinuklidynowego znika. Dla wyjaśnienia izomerji trzech chinicyn oraz dwu oksytoksyn pozostają nam poza asymetrycznym atomem węgla (5) jeszcze tylko atomy (1) i (2). Tymczasem atom (2) jest węzłem układu bicyklicznego w cząsteczce alkaloidu i jako taki powinien, zgodnie z wyobrażeniami stereochemji klasycznej, przejść do izoalkaloidu w konfiguracji niezmienionej. Co się zaś tyczy ogniska asymetrji (1), to P. Rabe[1] wskazał na szczególną jego odporność wobec działania czynników racemizujących (w merochinenie i t. d.).

Mimo takich zastrzeżeń jesteśmy skłonni przypuścić, że w zjawiskach izomerji α-, β- i γ-izochinidyny oraz ich pochodnych

[1]). Ann. **492,** 251 (1932) odsyłacz 1.

prócz atomu (5) bierze udział także siedlisko asymetrji (1). Wybieramy atom asymetryczny (1), a nie (2) ze względu na blizkie jego sąsiedztwo do mostku tlenowego i na wynikającą stąd możliwość wzajemnego oddziaływania.

Poniekąd w niezgodzie z takiem założeniem pozostają dwie reakcje: a). Przejście α- i γ-izochinidyny w β-izochinidynę, oraz b). Powstawanie dwubromowodorku hydrobromo-kupreidyny (V) ze wszystkich trzech izochinidyn. Tutaj jednak trzeba dodać, że wymienione reakcje rozgrywają się pod wpływem zbyt energicznych czynników kwaśnych (87%-owy kw. siarkowy, dym. kw. bromowodorowy). Nie jest wykluczone, że w obu razach zachodzą przegrupowania przestrzenne z ostatecznem utworzeniem układu stereochemicznie najtrwalszego, a tem samem z uchyleniem indywidualnych różnic, które decydowały poprzednio o istnieniu poszczególnych odmian α-, β- i γ-izochinidyny.

OPIS DOŚWIADCZEŃ

W sprawie sposobu przeprowadzenia izomeryzacji chinidyny zapomocą kwasów chlorowcowodorowych wskazujemy na pracę poprzednią [1]. Wyosobnioną po usunięciu nieprzereagowanej chinidyny frakcję winianową przerabia się na chlorowodorki obojętne. W ciągu kilku tygodni wydziela się z gęstych wodnych rozczynów chlorowodorek α-izochinidyny, zasadę zaś wyosobnioną po nim z ługów w zwykły sposób zadaje się nadmiarem rozc. kwasu azotowego. Tworzący się osad jest solą γ-izochinidyny.

γ-Izochinidyna

$$CH_3—CH(—C_7H_{11}N—)CH—C_9H_5N(OCH_3)$$
$$\quad\quad\quad

puszcza się łatwo w alkoholu, acetonie, trudniej w chloroformie, benzenie i ligroinie. Roztwory wodne jej soli z kwasami tlenowemi wykazują niebieską fluorescencję. γ-Izochinidyna przejawia, podobnie jak chinidyna, reakcję tallejochinową i erytrochinową; jest prawoskrętna. $[\alpha]_D^{15} = +51{,}1^0$ w 96%-owym alkoholu ($c = 0{,}9$, $l = 1$, $\alpha = +0{,}46^0$).

Ciężar cząsteczkowy oznaczono w mikroebuljoskopie E. Suchardy i B. Bobrańskiego, z użyciem benzenu jako rozpuszczalnika (K=32,4) 5,56 g benzenu, 0,0244 g subst.; Δ — 0,038. Znal. 308,5. — Obl. 324.

Analiza: 0,1821 g subst., 0,4432 g CO_2, 0,1256 g H_2O; 0,0223 g subst., 1,56 ccm N (730 mm, 19°).

$C_{20}H_{24}N_2O_2.2H_2O$(360,24).— Obl. C 66,62, H 7,83, N 7,78.— Znal. C 66,38, H 7,72, N 7,66.

Azotan kwaśny. — Igły, p. t. 196°, rozpuszczalne w wodzie, trudniej w rozpuszczalnikach organicznych. Wydziela się krystalicznie tylko z roztworów, z których usunięto główną masę α-izochinidyny. $]\alpha]_D^{16} = +50^0$ w wodzie ($c = 0{,}8$, $l = 2$, $\alpha = +0{,}80^0$).

Analiza: 0.1011 g subst., 11,0 ccm N (740 mm, 21°).

$C_{20}H_{24}N_2O_2.2HNO_3$(450,24).— Obl. N 12,45.— Znal. N 12,30.

Szczawian obojętny. — Igły, p. t. 185—188° (rozkł.), rozpuszczalne w alkoholu metylowym, etylowym, acetonie, nierozpuszczalne w eterze. $[\alpha]_D^{16} = -56{,}9^0$ w wodzie ($c = 0{,}8$, $l = 2$, $\alpha = -0{,}91^0$).

Jodowodorek obojętny. — Bezb. igły, p. t. 180—183°, łatwo rozpuszczalne w wodzie, trudniej w rozpuszczalnikach organicznych. Z roztworów wodnych wydziela się często w stanie niezupełnie czystym jako olej. Jest optycznie nieczynny, lub co najwyżej słabo lewoskrętny.

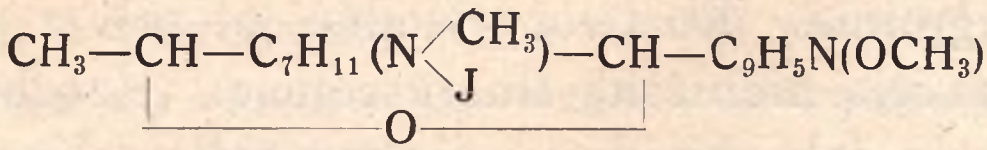
Analiza: 0,2364 g subst., 0.1221 g. AgJ.

$C_{24}H_{24}N_2O_2.HJ$ (452,14).— Obl. J 28,07. — Znal. J 27,92.

Winian kwaśny. — Bezb. igły, p. t. 160—161° (rozkł). Krystalizuje się z wody lub alkoholu.

Pikrynian. — Laski żółte, p. t. 183—193°, trudno rozpuszczalne w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych.

Metylojodek γ-izochinidyny

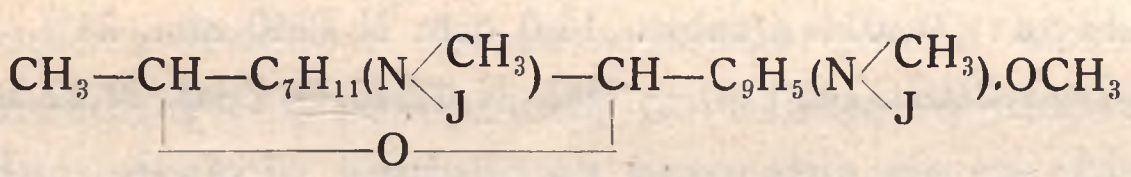


3 g γ-izochinidyny rozpuszczono w ok. 6 ccm alkoholu metylowego, dodano 0,66 g jodku metylowego i rozcieńczono alkoholem metylowym do 10 ccm. Już po godzinie rozpoczęła się krystalizacja metylojodku. Otrzymano 1,5 g kryształu. Od dodania eteru do ługu macierzystego wydzielają się dalsze ilości wytworu trochę zabarwionego na żółto. Związek krystalizuje się z alkoholu metylowego w postaci blaszek, p. t. 227—235° (rozkł.). Rozpuszcza się w alkoholu, w eterze i benzenie jest nierozpuszczalny. Na zimno nie reaguje z ługiem sodowym. Jest słabo prawoskrętny. $[\alpha]_D^{16} = +12^0$ w 96%-wym alkoholu ($c = 1$, $l = 1$, $\alpha = +0{,}12^0$)

Analiza: 0,2490 g subst., 0,1208 g AgJ.

$C_{21}H_{27}N_2O_2J$ (466,16).— Obl. J 27,23. — Znal. J 26,33.

Dwumetylojodek γ-izochinidyny



Roztwór 1 g zasady i 0,44 g jodku metylowego w ok. 5 ccm metanolu ogrzewano przez 3 godz. w rurze zatopionej do 100°. Wydzielony wytwór przyłączenia zebrano po 48 godzinach. Żółte igły krystalizujące się z wody, p. t. 241—244° (rozkł.). Rozpuszcza się w wodzie i alkoholu, nie rozpuszcza się w eterze i ligroinie. Ulega zwolna rozkładowi już w temp. zwykłej pod wpływem wodnych alkaljów. $[\alpha]_D^{22} = -95^0$ w 96%-owym alkoholu. ($c = 0{,}4$, $l = 1$, $\alpha = -0{,}38^0$).

Analiza: 0,3245 g subst., 0,2532 g AgJ; 0,0220 g subst., 0,96 ccm N (730 mm, 19°).

$C_{22}H_{30}N_2O_2J_2$ (608,10).— Obl. J 41,74, N 4,61. — Znal. J 42,18, N 4,75.

Nadbromek γ-izochinidyny

Do 1 g zasady w 10 ccm chloroformu wkroplono 5 ccm 10%-owego roztworu bromu w tym samym rozpuszczalniku. Z brunatno-czerwonej cieczy wypadł pod koniec reakcji osad żółty, który, pozostawiony przez $2^1/_2$ godz. w spokoju, ponownie prze-

szedł do roztworu. Do cieczy dodano następnie równą objętość 36%-owego wodnego bromowodoru, przyczem wydzielił się brunatny, ziarnisty osad. Po odsączeniu wymyto go kilkakrotnie acetonem. Żółto-brunatny proszek p. t. 213—216° (rozkł.). o niewyraźnej budowie krystalicznej; pozostawiony na powietrzu przez czas dłuższy, rozkłada się z wydzielaniem bromu. Nadbromek jest nierozpuszczalny w ligroinie, chloroformie i acetonie, rozpuszcza się w wodzie i alkoholu. Rozcieńczone wodne alkalja regenerują natychmiast niezmienioną γ-izochinidynę.

Analiza: 0,1985 g subst., 0,1973 g AgBr.

$C_{20}H_{24}N_2O_2.HBr.Br_2$ (564,98).— Obl. Br 42,44.— Znal. Br. 42,30.

Aminotlenek γ-izochinidyny

$$CH_3—CH—C_7H_{11}(N{:}O)—CH—C_9H_5N(OCH_3)$$
$$\quad\quad\quad

czalnika olej jasno-żółty, który po kilku dniach wykazywał zarodki krystalizacji, a po roztarciu zakrzepł prawie natychmiast. Biały, krystaliczny proszek z odcieniem kremowym, p. t. 113°. Nie udało się oczyszcić go przez krystalizację. W przeciwstawieniu do alkaloidu wyjściowego, skręca światło spolaryzowane na lewo: $[\alpha]_D^{24} = -40{,}0^0$ w 96%-owym alkoholu ($c = 0{,}5$, $l = 2$, $\alpha = -0{,}40^0$). γ-Izochinicyna nie tworzy krystalicznego winianu, azotanu ani jodowodorku (odróżnienie od γ-izochinidyny i γ-oksydwuhydro-chinotoksyny). Rozpuszcza się łatwo w zwykłych rozpuszczalnikach organicznych, trudniej w benzenie; w ligroinie jest prawie nierozpuszczalna.

Analiza: 0,0180 g subst., 1,41 ccm N (749 mm, 21°).
$C_{20}H_{24}N_2O_2$(324,21). — Obl. N 8,64. — Znal. N 8,69.

Przy stapianiu kwaśnego winianu γ-izochinidyny w temp. wyższej (130—140°) otrzymuje się wytwór reakcji, który nie krzepnie na masę krystaliczną. Pozatem jednak wykazuje cechy podobne, jak γ-izochinicyna i przechodzi w te same pochodne.

N-Nitrozo-γ-izochinicyna

$$CH_3—CH(—C_5H_8(:N.NO)—CH_2—CH=C(—C_9H_5N(OCH_3))—O—)$$

0,3 g γ-izochinicyny rozpuszczono w 2 ccm kw. solnego (c. wł. 1,19), rozcieńczono wodą do 15 ccm, a następnie wśród ziębienia wkraplano nadmiar 10%-owego roztworu azotynu sodowego. Z cieczy wydzieliły się żółto-brunatne kłaczki oleiste. Po kilku godzinach wymyto olej wodą i wysuszono w próżni. Po roztarciu otrzymano jasno-bronzowy proszek o p. t. 103—105°, rozkładający się ok. 140°. Rozpuszcza się w alkoholu, trudniej w benzenie, zresztą trudno w innych rozpuszczalnikach organicznych oraz w wodzie.

Analiza: 0,0147 g subst., 1,59 ccm N (749 mm, 21°).
$C_{20}H_{23}N_3O_3$(353,22).— Obl. N 11,87.— Znal. N 12,01.

N-Metylo-γ-izochinicyna

$$CH_3—CH(—C_5H_8(:N.CH_3)—CH_2—CH=C(—C_9H_5N(OCH_3))—O—)$$

a). 3 g metylojodku γ-izochinidyny zadano 25 ccm 10%-owego ługu potasowego i gotowano pod chłodnicą przez 6 godzin. Krystaliczny metylojodek zamieniał się w miarę ogrzewania w żółto-

zielony olej. Olej oddekantowano i wymyto wodą, a następnie potraktowano nadmiarem 10%-owego kwasu azotowego. Natychmiast wydzieliły się żółtawe igły kwaśnego azotanu N-metylo-γ-izochinicyny. Sól tę przekrystalizowano dwukrotnie z wody, przyczem ustala się jej punkt topnienia na 155°. Związek rozpuszcza się łatwo w alkoholu, bardzo trudno w acetonie. Jest optycznie nieczynny lub co najwyżej nieznacznie prawoskrętny.

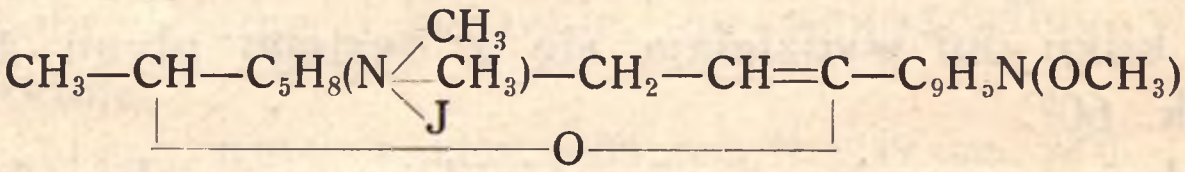
Analiza: 0,0288 g subst., 3,20 ccm N (730 mm, 20°).
$C_{21}H_{26}N_2O_2.2HNO_3$(464,25).— Obl. N 12,07.— Znal. N 12,07.

Zasada wydzielona z azotanu przedstawia bezbarwny olej, którego nie udało się żadnym sposobem przeprowadzić w stan krystaliczny.

b). Tą samą zasadę, rozpoznaną w postaci azotanu kwaśnego, otrzymano również na drodze metylowania γ-izochinicyny, powstałej przez stopienie kwaśnego winianu γ-izochinidyny. W tym celu roztwór, zawierający 0,6 g zasady i 0,6 g jodku metylowego w 200 ccm eteru, wstrząsano przez 9 godzin. Eter oddzielono i odpędzono, zaś pozostały olej zadano nadmiarem 10%-owego kwasu azotowego. Otrzymano 0,3 g igieł żółtych o p. t. 130°, po krystalizacji z wody o p. t. 155°.

Podczas metylowania wydziela się również smolista substancja, nierozpuszalna w eterze. Po rozłożeniu jej ługiem i dwukrotnem przeeterowaniu zasady udało się otrzymać jeszcze 0,1 g azotanu o p. t. 155°.

Metylojodek N-metylo-γ-izochinicyny



0,3 g metylo-γ-izochinicyny, wydzielonej z najczystszego dwuazotanu, rozpuszczono w 3 ccm alkoholu metylowego i dodano 0,13 g jodku metylowego. Po 24 godz. wydzielił się od pocierania pręcikiem i przy dodaniu małej ilości eteru jasnokremowy osad krystaliczny, złożony z lasek. Metylojodek, w ten sposób otrzymany, topi się w 90—100°, a rozkłada powyżej 205°. Oczyszczenie substancji przez krystalizację nie powiodło się. Mimo nizkiej temperatury topnienia związek przy analizie nie zdradza wody krystalizacyjnej. Metylojodek rozpuszcza się łatwo

w wodzie, alkoholu, acetonie, chloroformie, nie rozpuszcza się w benzenie i eterze. Światło spolaryzowane skręca na lewo. $[\alpha]_D^{18} = -11{,}0^0$ w 96%-owym alkoholu ($c = 1$, $l = 1$, $\alpha = -0{,}11^0$).

Analiza: 0,0245 g subst., 1,36 ccm N (730 mm, 19°); 0,2111 g subst., 0,1040 g AgJ.

$C_{22}H_{29}N_2O_2J$ (480,17).— Obl. N 5,84, J 26,43.— Znal. N 6,06, J 26,63.

γ-Oksy-dwuhydro-chinotoksyna

$CH_3—CH(OH)—C_5H_8(:NH)—CH_2—CH_2—CO—C_9H_5N(OCH_3)$

1,2 g γ-izochinidyny i 5 ccm 25%-owego kwasu octowego zatopiono w probówce, z której uprzednio wyparto powietrze bezwodnikiem węglowym. Ciecz ogrzewano przez 32 godz. do 100°, a po oziębieniu dodano ługu i wykłócano eterem. Po podgęszczeniu eteru wilgotnego wypadł produkt krystaliczny, jasno-żółty o p. t. 110—118°. Wydajność 0,9 g. γ-Oksy-dwuhydro-chinotoksyna rozpuszcza się w alkoholu, acetonie, trudno w benzenie, nie rozpuszcza się w ligroinie i wodzie. Nie można jej oczyszczać w drodze krystalizacji zwyczajnej. Z kwasem dwuazobenzeno-sulfonowym i ługiem wykazuje znaną reakcję toksyn chinowych. Jest lewoskrętna. $[\alpha]_D^{15} = -15{,}0^0$ w 96%-owym alkoholu ($c = 0{,}5$, $l = 2$, $\alpha = -0{,}15^0$).

Analiza: 0,0206 g subst., 1,56 ccm N (730 mm, 20°)
$C_{20}H_{26}N_2O_3$ (342,22).—Obl. N 8,19.—Znal. N 8,22.

Kwaśny winian γ-oksydwuhydro-chinotoksyny powstaje przez rozpuszczenie toksyny w stęż. roztworze kwasu winowego, zawierającym 1 mol kwasu na 1 mol zasady. W ciągu kilku dni wydzielają się z gęstego płynu żółte igły o p. t. ok. 60°.

Reakcja przemiany γ-izochinidyny w γ-oksy-dwuhydro-chinotoksynę przebiega również z kwasem octowym o stężeniu niższem. Jeszcze przy stężeniu 10% kwasu octowego wynik jest zadowalający. Dopiero ogrzewanie z 5%-owym kwasem octowym obniża ilość tworzącej się toksyny do śladów.

N-Nitrozo-γ-oksy-dwuhydro-chinotoksyna

$CH_3—CH(OH)—C_5H_8):N.NO)—CH_2—CH_2—CO—C_9H_5N(OCH_2)$

0,7 g γ-oksy-dwuhydro-chinotoksyny rozpuszczono w 3 ccm kwasu solnego (c. wł. 1,19), rozcieńczono 25 ccm wody, a na-

stępnie do ziębionego płynu dodano partjami, wśród mieszania, duży nadmiar 10%-owego roztworu azotynu sodowego. Wydzielony żółto-zielony olej wymyto wodą i wysuszono. Związek rozpuszcza się łatwo w alkoholu, acetonie, trudno w estrze octowym, nie rozpuszcza się w eterze, benzenie i ligroinie. Nie udało się przeprowadzić go w stan krystaliczny. Celem oczyszczenia rozpuszczono go w kwasie i wydzielono ponownie nadmiarem amonjaku w postaci żółtego oleju. Po wymyciu wodą i wysuszeniu w próżni przedstawia proszek żółty o p. t. 65—80°. Z nadmiarem kwasu solnego nie tworzy krystalicznego chlorowodorku (odróżnienie od pochodnej nitrozowej α-oksy-dwuhydrochinotoksyny). Jest lewoskrętny. $[\alpha]_D^{16} = -17{,}0^0$ w alkoholu ($c = 1$, $l = 1$, $\alpha = -0{,}17^0$).

Analiza: 0,0167 g subst., 1,72 ccm N (749 mm 21°).
$C_{20}H_{25}N_3O_4$ (371,22).—Obl. N 11,32.—Znal. N 11,43.

p-Nitro-fenylohydrazon γ-oksy-dwuhydro-chinotoksyny

$CH_3—CH(OH)—C_5H_8(:—NH)—CH_2—CH_2—C:(N—NHC_6H_4NO_2)—C_9H_5N(OCH_3)$

1 g zasady, 4 ccm 25%-owego kwasu octowego i 0,46 g p-nitro-fenylohydrazyny ogrzewano w probówce przez 8 godzin do 70 — 80°. Ciecz przyjmuje rychło kolor krwawo-czerwony. Po oziębieniu roztwór rozcieńczono wodą, zalkalizowano i wykłócono eterem. Eter wstrząsany z węglem kostnym, osuszony potażem, pozostawia po odparowaniu olej, który po kilku dniach w eksykatorze próżniowym zastyga na szkliwo. Substancja roztarta przedstawia żółty proszek o p. t. ok. 90°, rozpuszczalny w alkoholu, eterze i benzenie, nierozpuszczalny w ligroinie i chloroformie.

Analiza: 0,0140 g subst., 1,83 ccm N (749 mm. 23°).
$C_{26}H_{31}N_5O_4$ (477,28).—Obl. N 14,67.—Znal. N 14,38.

β - Izochinidyna

$CH_3—CH(O)—C_7H_{11}N—CH—C_9H_5(OCH_3)$

1 g γ-izochinidyny zadano 3 ccm kwasu siarkowego (c. w. 1,80) i ogrzewano przez $1^3/_4$ godz. do 70 — 80°. Po wydzieleniu zasady i przeróbce jej na jodowodorek otrzymano sól o p. t. 232°, rozpoznaną jako jodowodorek β-izochinidyny. Również wydobyta z jodowodorku zasada, okazała się co do postaci kryształów

(laski), punktu topnienia (139 — 140°), rozpuszczalności oraz wartości liczbowej na skręcalność ($[\alpha]_D$ = — 10°), identyczną z β-izochinidyną, otrzymaną z chinidyny [1] lub α-izochinidyny [2] w warunkach analogicznych.

Hydrobromo-kupreidyna

$CH_3—CHBr—C_7H_{11}N—CH(OH)—C_9H_5N(OH)$

0,9 g γ-izochinidyny rozpuszczono w 6 ccm 64%-owego wodnego kwasu bromowodorowego i ogrzewano w rurze zatopionej przez 14 godz. do 100°. Po ostudzeniu zebrano kryształy dwubromowodorku apozasady, wymyto kwasem octowym lodowym i suszono w próżni ponad wodorotlenkiem potasowym. Wydajność 1,3 g. Kryształy rozkładają się w 288°, pozatem wykazują te same własności, co t.zw. dwubromowodorek hydrobromo-apochinidyny, jaki otrzymano z α-izochinidyny [1] oraz β-izochinidyny [2].

Analiza: 0,1860 g subst., 0,1889 g AgBr.

$C_{19}H_{23}N_2O_2Br.2HBr$ (552,98).—Obl. Br 43,36.—Znal. Br 43,22.

Za materjał dostarczony do badań dziękujemy również i przy tej sposobności Holenderskiemu Tow. N. V. Bandoengsche Kinine-Fabriek, Bijkantoor Amsterdam.

Poznań, Uniwersytet
Pracownia Chemji Organicznej

Zusammenfassung

T. DOMAŃSKI und J. SUSZKO

Über eine dritte vom Chinidin abstammende Oxydbase

1. Bei der Darstellung des α-Isochinidins aus Chinidin wird als Nebenprodukt ein weiteres Isomere des Ausgangsalkaloids, das γ-Isochinidin aufgefunden.

2. Für das Isoalkaloid wird die Konstitution einer cyklischen Ätherbase angenommen; die Verschiedenheit der α-, β- und γ-Isochinidine ist kaum auf konstitutionelle, sondern lediglich auf räumliche Ursachen zurückzuführen.

---

[1]). *A. Konopnicki i J. Suszko*, op, cit.

[2]). *T. Domański i J. Suszko*, op. cit.

3. Mit Rücksicht auf die Hydrolysierbarkeit der Ätherbindung ist γ-Isochinidin als naher Verwandter des α-Isochinidins aufzufassen und dem β-Isochinidin gegenüberzustellen.

4. Trotz der Verwandschaft sind α- und γ-Isochinidin bestimmt verschiedene chemische Individuen; ihre Verschiedenheit bleibt noch in ihren durch Aufspaltung des Chinuklidinringes und durch Hydrolyse der Oxydbrücke entstandenen Abkömmlingen (α- und γ-Reihe) erhalten.

5. Zur Erklärung der Isomerie der 3 Isochinidine und ihrer Derivate wird ausser dem Asymmetriezentrum (5) noch das asymm. Kohlenstoffatom (1) in Erwägung gezogen.

Laborat. der organischen Chemie
der Universität Poznań

ANTONI ŁASZKIEWICZ

Krystalografja i struktura salicylanu sześciometyleno-czteroaminy

Komunikat zgłoszony Wydz. III Tow. Naukowego Warszawskiego
dnia 18 marca 1935 r

Salicylan sześciometyleno-czteroaminy, znajdujący zastosowanie w lecznictwie i wyprodukowany przez firmę *Asmidar* ze związków wytwarzanych w kraju pod nazwą ***salotropiny*** [1], jest związkiem równocząsteczkowym sześciometyleno-czteroaminy i kwasu salicylowego, odpowiadającym wzorowi:

$$(CH_2)_6N_4.C_6H_4(OH)(COOH).$$

W warunkach wyrobu technicznego związek ten otrzymuje się w postaci kryształków drobnych, nieprzydatnych do badania krystalograficznego. Badania te można było jednak podjąć na kryształach umyślnie do tego celu otrzymanych, odpowiednich rozmiarów, co było interesujące ze względu na to, iż własności krystalograficzne związku dotychczas opisane nie były.

Kryształy salotropiny są jednoskośne *s*(2′2 2′), wydłużone w kierunku osi krystalograficznej *y*, zbiegającej się z osią symetrji, a często tablicowate według dwuścianu podstawowego. Pokrój kryształów (fig. 1) utrudniał wybór właściwego ustawie-

---

[1]). Związek ten wytwarzała dotąd firma E. Merck pod nazwą Saliforminy.

nia i dopiero badania promieniami Rentgena wskazały ustawienie właściwe. Stwierdzono następujące postaci: *c* {001}, *a* {100},

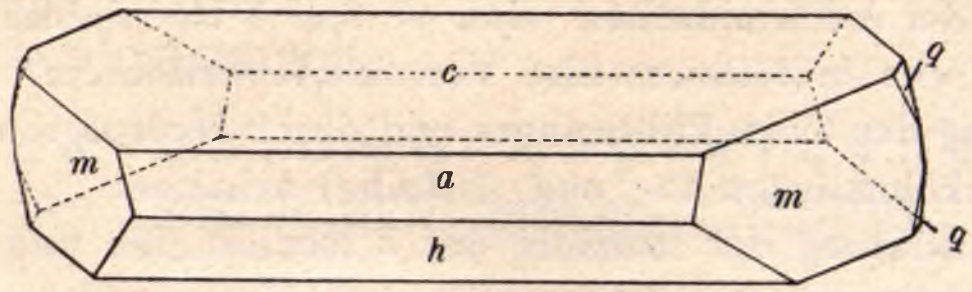


Fig. 1

h {$\bar{1}$02}, *m* {$\bar{2}$11} na wszystkich osobnikach, a na niektórych ponadto *q* {011}. Wyniki pomiarów gonjometrycznych na gonjometrze teodolitowym Goldschmidta podano w tablicy I.

Stosunek osiowy, obliczony jako średnia ważona z różnych pomiarów, wynosi:

$$a : b : c = 2{,}035 : 1 : 4{,}538; \qquad \beta = 110^0 43';$$

I

Nr	Postać *Buchstabe*	Symbol	φ		ρ	
			Zmierzone *Gemessen*	Obliczone *Berechnet*	Zmierzone *Gemessen*	Obliczone *Berechnet*
1	*c*	001	90°00′	90°00′	20°43′	20°43′
2	*a*	100	90°00′	„	90 00	90 00
3	*q*	011	3°57	4 43	78 25	77 43′
4	*h*	$\bar{1}$02	$\overline{89}$ 42	$\overline{90}$ 00	38 56	39 31
5	*m*	$\bar{2}$11	$\overline{43}$ 54	$\overline{44}$ 04′	81 11′	81 05

Ściany kryształów, przeważnie zmatowiałe, nie dawały przy pomiarach zadowalających refleksów, stąd niewielka dokładność $\pm$ 0·1%.

Kryształy salotropiny przedstawiają się optycznie jako bezbarwne. Są one optycznie symetryczne, płaszczyzna osi optycznych jest równoległa do płaszczyzny symetrji, a $y = \beta$; kąt znikania światła $n_\gamma/_z = 4^0 17'$ dla światła czerwonego i $4^0 36'$ dla niebieskiego. Znak optyczny ujemny. Położenie kierunków optycznych względem geometrycznych ustalono na konometrze Wülfinga, stwierdzając występowanie jednej osi

optycznej na ścianie (001), a drugiej na ($\bar{1}$02). Następnie na pryzmacie naturalnym, utworzonym przez ściany (001) i ($\bar{1}$02), zmierzono metodą najmniejszego odchylenia spółczynniki załamania światła.

Światło	czerwone	niebieskie
n_α'	1,5301	1.5600
n_β	1,6039	1.6392

Umożliwiło to przeliczenie zmierzonych na konometrze kątów pozornych na kąty rzeczywiste i znalezienie rzeczywistego kąta osi optycznych

$$2V_{czerw.} = 88^0 43'; \qquad 2V_{nieb.} = 88^0 50';$$

oraz położenie osi optycznych. Mianowicie w ustawieniu podanem na tab. I ich spółrzędne oraz spółrzędne wektorów optycznych wynoszą:

II

	φ	ρ	
		czerwone *rot*	niebieskie *blau*
A	$\bar{9}0^0\,00'$	$50^0\,06'$	$50^0\,21'$
B	90 00	41 11	40 59
n_α	90 00	85 43	85 24
n_β	0 00	90 00	90 00
n_γ	$\bar{9}0$ 00	$4^0\,12$	4 36

Wreszcie z kąta osi optycznych i ze spółczynników obliczono główne spółczynniki załamania dla światła czerwonego:

$$n_\alpha = 1{,}529; \qquad n_\beta = 1{,}604; \qquad n_\gamma = 1{,}700;$$

Kryształy salotropiny posiadają słabą dyspersję pochyloną.

Celem oznaczenia grupy translacyjnej salotropiny przedsięwzięto badania jej, stosując promienie Rentgena[1]. Zdjęcia uzyskane

[1]). Ogólny opis metod oznaczania struktury promieniami Rentgena znajdzie czytelnik w podręczniku mineralogji *Tschermak—Becke— Morozewicz—Wojno.* Warszawa 1931 (288—300), gdzie również podana jest literatura przedmiotu.

metodą Lauego przy prześwietlaniu kryształów ⊥ y były bogate w refleksy i wykazywały obecność płaszczyzny symetrji. Zdjęcia metodą Debye-Scherrera nie wniosły również nic nowego, gdyż duża liczba prążków, skupionych na niewielkiej przestrzeni, nie dawała się jednoznacznie wskaźnikować.

Metodą kryształu obracanego wykonano kilkanaście zdjęć celem pomiaru perjodu tożsamości w różnych kierunkach. Używano lutowanej lampy Metalix z żarzoną katodą wolframową i anodą miedzianą przy 40k*V* napięcia stałego w granicach ± 5%, obciążając ją natężeniem 20m*A*. Promieniowanie lampy filtrowano przez folję niklową grubości 0,025 mm celem uzyskania światła jednorodnego, a jednorodność sprawdzano widmowo. Wiązkę światła rentgenowskiego rzucano przez wąską szczelinę na kryształ soli kamiennej, obracany w granicach 5^0—20^0 i zpowrotem. Fotografja wiązki rozszczepionej przez sól przedstawiała widmo rentgenowskie w granicach od 0,5—1,9 *A*. Na zdjęciu z filtrem w widmie pozostały tylko prążki $K_{\alpha_1 \alpha_2}$ miedzi, natomiast prążków $K\beta$ miedzi i serji *L* wolframu nawet po dłuższej ekspozycji nie stwierdzono, jakkolwiek L_{α_2} jest bardzo bliskie kantowi absorbcji *K* niklu. Zdjęcia metodą kryształu obracanego wykonywano w kamerze cylindrycznej o średnicy 57,3 mm.

Określenie perjodu tożsamości czyli odległości dwóch analogicznych punktów sieci przestrzennej, leżących w tym samym rzędzie sieci, metodą kryształu obracanego opiera się na następującej zasadzie: kryształ obracany dookoła kierunku krystalograficznie racjonalnego traktować możemy jako jednowymiarową siatką dyfrakcyjną o stałej *J*. Niechaj fig. 2 przedstawia taką jednowymiarową siatkę, na którą pada wiązka jednorodnego światła rentgenowskiego o długości fali λ pod kątem β. Warunek powstania wiązki ugiętej pod kątem μ możemy podać w sposób: $AD - CB = n\lambda$, gdzie *n* oznacza liczbę całkowitą. Z trójkąta *ABC*: $CB = J \cos \beta$, z trójkąta *ABD*: $AD = J \cos \mu$, zatem $AD - CB = J(\cos \mu - \cos \beta) = n\lambda$, skąd $J = \frac{n\lambda}{\cos \mu - \cos \beta}$. Ponieważ kąty μ i β możemy zmierzyć, *n* — kolejny

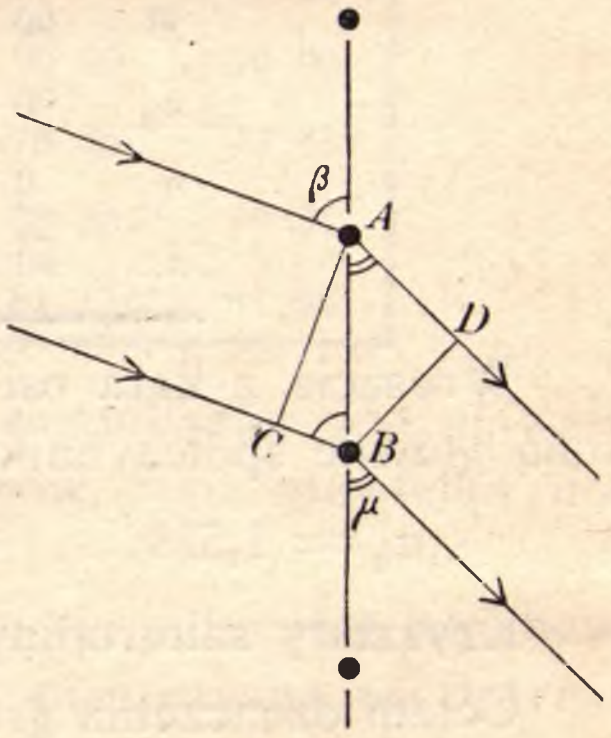


Fig. 2

rząd ugięcia również możemy oznaczyć, przeto możemy obliczyć J. Podany wzór upraszcza się w przypadku podania promienia rentgenowskiego prostopadle do osi obrotu; wówczas $J = \frac{n\lambda}{\cos \mu}$.

W otrzymanych zdjęciach poszczególne refleksy układają się w poziome szeregi — warstwice. Warstwica leżąca na tej samej wysokości, co promień padający, jest zerowa (n=O), ponad nią i poniżej leżą warstwice: pierwsza, druga, trzecia i t. d. Z odległości dwóch analogicznych warstwic ($2e$) obliczamy kąt μ z następującej zależności:

$$ctg\ \mu = \frac{2e}{2r};\quad (\text{r — promień kamery})$$

Otrzymane metodą kryształu obracanego wyniki zestawiono w tablicy III. Na podstawie osiągniętych liczb przyjęto następujące wymiary komórki elementarnej:

$$a = 12{,}6\ \mathring{A};\quad b = 6{,}2\ \mathring{A};\quad c = 28{,}1\ \mathring{A};\quad \beta = 110^0 43';$$

stosunek krawędzi $a : b : c = 2{,}045 : 1 : 4{,}561$ zgadza się ze stosunkiem osiowym, znalezionym z pomiarów gonjometrycznych. Z długości krawędzi komórki elementarnej obliczono perjody tożsamości J w mierzonych kierunkach, posługując się zależnością:

$$J^2_{[uvw]} = u^2a^2 + v^2b^2 + w^2c^2 + 2uvac\ cos\ \beta;$$

Otrzymane liczby zestawiono w tablicy III.

III

Kierunek *Richtung*	J		Reprodukowane *Dargestellt*
	Zmierzone *Gemessen*	Obliczone *Berechnet*	
[100]	12,8 *12,5	12,6	Tb. I. fig. 1
[010]	6,26 *6,16	6,2	„ „ 2
[001]	27,9	28,1	„ „ 3
[102]	54,6	53,1	Tb. II. fig. 4
[120]	18,3	17,6	—
[201]	30,8	30,3	Tb. II. fig. 5
[231]	36,9	35,6	„ „ 6

Załączone reprodukcje zdjęć metodą kryształu obracanego wykazują wielkie skupienie refleksów w każdej z warstwic,

*). Z innego zdjęcia; *aus einer anderen Aufnahme.*

wobec czego nie kusząc się o ustalenie wskaźników na ich podstawie, poprzestano na stwierdzeniu wymiarów komórki elementarnej. Wymiary te pozwoliły znaleźć liczbę cząsteczek, mieszczących się w komórce elementarnej

$$Z = \frac{1{,}26 \times 12{,}6 \times 6{,}2 \times 28{,}1 \times 0{,}9352}{278{,}176 \times 1{,}65} = 6;$$

Obliczamy to w sposób następujący: objętość komórki elementarnej równa się $v = abc\ sin\ \beta$, ciężar właściwy salotropiny $\sigma = 1{,}26$, zatem masa komórki elementarnej wynosi $\sigma . v$. Ciężar cząsteczkowy saliforminy, obliczony jako suma ciężarów atomowych składników $(CH_2)_6N_4.C_6H_4(CH)(COOH)$ wynosi 278,176, a masę cząsteczki znajdziemy, mnożąc ciężar atomowy cząsteczki przez masę atomu wodorowego $(1{,}662 . 10^{-24}_{g})$, zredukowaną do $H = 1$, czyli przez $1{,}65.10^{-24}$. Dzieląc masę komórki elementarnej przez masę cząsteczki, odpowiadającej najprostszemu wzorowi chemicznemu, otrzymujemy liczbę cząsteczek, mieszczących się w komórce elementarnej.

Zatem komórka elementarna salotropiny zawiera $C_{78}H_{108}O_{18}N_{24}$.

W dalszym ciągu wykonano zdjęcia salotropiny na gonjometrze rentgenowskim Böhma-Weissenberga, obracając kryształ dookoła [100] i wydzielając kolejno warstwice zerową, pierwszą, drugą i trzecią, oraz dookoła [100], wydzielając warstwicę zerową i pierwszą. Dopiero te zdjęcia reprodukowane (tb. III—V) dały dostateczne rozrzucenie refleksów na błonie i umożliwiły jednoznaczne ich wskaźnikowanie.

Gonjometr Böhma-Weissenberga został po raz pierwszy opisany przez K. Weissenberga [1], później przez J. Böhma [2]. Stosowany do badań strukturalnych w Niemczech, a ostatnio i w Ameryce[3], posłużył do częściowych lub całkowitych oznaczeń struktury w tych przypadkach, gdy zawiodły metody inne. Określono w ten sposób budowę pentaerytrytu, cukru trzcinowego, glicyny, sześciometyleno-czteroaminy (urotropiny), realgaru i wielu innych ciał. Interesujące są wyniki, osiągnięte na siarczanie miedziowym których dokładność nie ustępuje dokładności pomiarów gonjometrycznych[4]. Przyrząd ten jest w zasadzie zbliżony do zwykłej kamery cylindrycznej dla zdjęć metodą kryształu obracanego; posiada jednak blendę szczelinową, pozwalającą wydzielić jedną tylko warstwicę. Cylinder, do którego przymocowany jest film, nie pozostaje nieruchomo, jak przy zdjęciach metodą kryształu obracanego, lecz przesuwa się równolegle do osi obrotu kryształu, będącej jednocześnie osią cylindra. Przesunięcie to odbywa się równocześnie z obro-

---

[1]). *K. Weissenberg.* Zs. Phys. **23,** 229—238 (1924). [2]). *J. Böhm.* Zs. Phys. **29,** 557 (1926). [3]). *G. Tunell.* The Amer. Min. **18,** 181—186 (1933). [4]). *T. Barth* and *G. Tunell.* The Amer. Min. **18,** 187—194 (1933).

tem kryształu, i przy obrocie kryształu w kierunku odwrotnym cylinder z filmem wraca do położenia wyjściowego. Dzięki temu możemy ustalić, w jakiem położeniu kryształu powstał dany refleks na błonie fotograficznej. Gonjometr, którym się posługiwano, posiadał średnicę cylindra filmowego równą 68,5 mm, przesunięcie filmu przy obrocie kryształu o 180^0 wynosiło dokładnie 18 cm. W piśmiennictwie przytoczonem podane jest wyprowadzenie wzorów, któremi posługując się, można dla każdego refleksu znaleźć kąt błyszczenia oraz spółrzędne sferyczne płaszczyzny sieciowej, powodującej powstanie danego refleksu. Pomijając więc wyprowadzenie, podaję jedynie podstawy obliczenia wskaźników. Na zdjęciu mierzymy odległości poszczególnych refleksów od dwóch osi współrzędnych, wzajemnie prostopadłych: 1) poziomej, przebiegającej przez środek zdjęcia i 2) pionowej, dowolnie obranej, np. na brzegu zdjęcia. Do obliczenia kątów błyszczenia ϑ wystarczy tylko jedna z tych współrzędnych, mianowicie odległość od linji środkowej ξ (w mm). Wówczas

$$\cos 2\vartheta = -\cos\mu\cos\beta + \sin\mu\sin\beta\cos\left(\xi\cdot\frac{180}{\pi r}\right);$$

a przy $\mu = 90^0$ $\cos 2\vartheta = \sin\beta\cos\left(\xi\cdot\frac{180}{\pi r}\right)$;

Znając ϑ, oblicza się $\frac{4\sin^2\vartheta}{\lambda^2} = \frac{1}{d^2}$, gdzie d oznacza odległość dwóch analogicznych płaszczyzn sieciowych, odbijających światło pod kątem ϑ.

W przypadku układu jednoskośnego powyższe równanie przybiera postać następującą:

$$\frac{4\sin^2\vartheta}{\lambda^2} = \frac{h^2}{a^2\sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2\sin^2\beta} - \frac{2hl\cos\beta}{ac\sin^2\beta};$$

Ponieważ dla każdego refleksu obliczyć można lewą stronę tego równania, zaś ze zdjęć metodą kryształu obracanego poznaje się wartości a, b, c, β, przeto na tej podstawie obliczyć można wskaźniki $(h\,k\,l)$.

Wyniki obliczeń przedstawiono na fotogramach 7—11, tb. III—V. Z powodu trudności reprodukcyjnych nie było możliwe oddanie na fotogramach refleksów najsłabszych. Zostały one w reprodukcjach pominięte, a jedynie uwzględnione w tb. IV. Jedno ze zdjęć, mianowicie warstwicę pierwszą przy obrocie kryształu dookoła [010], gdzie natężenia wahały się w bardzo dużej skali, a przeważnie były tej mocy, że nie uwidoczniłyby się w reprodukcji, powtórzono, przedłużając znacznie czas ekspozycji. Na zdjęciu otrzymanem wszystkie refleksy, poczynając od średnio mocnych, wyszły równie intensywnie; dzięki czemu zdjęcie to (tb.V, fig. 11) przedstawia bogactwo odbić, leżących na zdjęciu otrzymanem

Zestawienie stwierdzonych refleksów. — *Zusammenstellung der beobachteten Reflexe*

	$(0\cdot1\cdot28)_5$								
	$(0\cdot1\cdot26)_5$								
	$(0\cdot1\cdot25)_5$								
$(0\cdot0\cdot24)_5$	$(0\cdot1\cdot24)_4$	$(0\cdot2\cdot24)_5$				$(2\cdot0\cdot24)_5$	$(3.0\cdot24)_5$		
	$(0\cdot1\cdot23)_5$								
	$(0\cdot1\cdot22)_5$	$(0\cdot2\cdot22)_3$			$(1\cdot0\cdot22)_5$				
	$(0\cdot1\cdot21)_4$								
	$(0\cdot1\cdot20)_4$	$(0\cdot2\cdot20)_4$			$(1\cdot0\cdot20)_4$	$(2\cdot0\cdot20)_5$	$(3\cdot0\cdot20)_5$		
	$(0\cdot1\cdot19)_3$								
	$(0\cdot1\cdot18)_4$				$(1\cdot0\cdot18)_4$	$(2\cdot0\cdot18)_3$			
	$(0\cdot1\cdot17)_5$								
	$(0\cdot1\cdot16)_4$				$(1\cdot0\cdot16)_5$	$(2\cdot0\cdot16)_4$	$(3\cdot0\cdot16)_5$		
	$(0\cdot1\cdot15)_3$								
	$(0\cdot1\cdot14)_2$				$(1\cdot0\cdot14)_5$	$(2\cdot0\cdot14)_2$			
	$(0\cdot1\cdot13)_5$								
$(0\cdot0\cdot12)_5$	$(0\cdot1\cdot12)_5$	$(0\cdot2\cdot12)_3$			$(1\cdot0\cdot12)_2$	$(2\cdot0\cdot12)_4$	$(3\cdot0\cdot12)_2$	$(4\cdot0\cdot12)_4$	$(5\cdot0\cdot12)_3$
	$(0\cdot1\cdot11)_2$	$(0\cdot2\cdot11)_4$							
$(0\cdot0\cdot10)_2$	$(0\cdot1\cdot10)_4$	$(0\cdot2\cdot10)_2$			$(1\cdot0\cdot10)_5$	$(2\cdot0\cdot10)_3$	$(3\cdot0\cdot10)_5$		$(5\cdot0\cdot10)_3$
	$(019)_5$	$(029)_2$	$(039)_5$	$(049)_5$					
$(008)_4$	$(018)_3$	$(028)_4$			$(108)_5$	$(208)_2$	(308)	$(408)_3$	$(508)_3$
		$(027)_4$	$(037)_3$	$(047)_4$					
$(006)_5$	$(016)_2$	$(026)_2$		$(046)_4$	$(106)_1$	$(206)_4$	$(306)_3$	$(406)_3$	$(506)_3$
	$(015)_2$		$(035)_4$	$(045)_5$					
	$(014)_1$	$(024)_5$	$(034)_4$	$(044)_4$	$(104)_1$	$(204)_2$		$(404)_2$	
	$(013)_1$	$(023)_4$	$(033)_2$	$(043)_4$					
				$(042)_5$		$(202)_4$	$(302)_2$		
	$(011)_1$		$(031)_3$	$(041)_3$					

$(020)_3$	$(040)_3$		$(200)_1$	$(300)_1$		
			$(\bar{2}02)_2$	$(\bar{3}02)_3$	$(\bar{4}02)_3$	$(\bar{5}02)_4$
		$(\bar{1}04)_2$	$(\bar{2}04)_1$		$(\bar{4}04)_5$	$(\bar{5}04)_1$
		$(\bar{1}06)_1$	$(\bar{2}06)_1$	$(\bar{3}06)_3$	$(\bar{4}06)_4$	$(\bar{5}06)_2$
		$(\bar{1}08)_1$	$(\bar{2}08)_3$	$(\bar{3}08)_3$	$(\bar{4}08)_1$	$(\bar{5}08)_3$
			$(\bar{2}\cdot0\cdot10)_3$	$(\bar{3}\cdot0\cdot10)_2$	$(\bar{4}\cdot0\cdot10)_2$	$(\bar{5}\cdot0\cdot10)_3$
		$(\bar{1}\cdot0\cdot12)_3$	$(\bar{2}\cdot0\cdot12)_1$	$(\bar{3}\cdot0\cdot12)_5$	$(\bar{4}\cdot0\cdot12)_2$	$(\bar{5}\cdot0\cdot12)_5$
		$(\bar{1}\cdot0\cdot14)_5$	$(\bar{2}\cdot0\cdot14)_2$	$(\bar{3}\cdot0\cdot14)_2$	$(\bar{4}\cdot0\cdot14)_4$	$(\bar{5}\cdot0\cdot14)_3$
		$(\bar{1}\cdot0\cdot16)_2$	$(\bar{2}\cdot0\cdot16)_4$	$(\bar{3}\cdot0\cdot16)_3$	$(\bar{4}\cdot0\cdot16)_2$	$(\bar{5}\cdot0\cdot16)_5$
		$(\bar{1}\cdot0\cdot18)_5$	$(\bar{2}\cdot0\cdot18)_3$	$(\bar{3}\cdot0\cdot18)_5$	$(\bar{4}\cdot0\cdot18)_3$	
		$(\bar{1}\cdot0\cdot20)_4$	$(\bar{2}\cdot0\cdot20)_5$	$(\bar{3}\cdot0\cdot20)_5$		$(\bar{5}\cdot0\cdot20)_5$
		$(\bar{1}\cdot0\cdot22)_4$	$(\bar{2}\cdot0\cdot22)$	$(\bar{3}\cdot0\cdot22)_4$	$(\bar{4}\cdot0\cdot22)_5$	$(\bar{5}\cdot0\cdot22)_4$
			$(\bar{2}\cdot0\cdot24)_5$	$(\bar{3}\cdot0\cdot24)_4$	$(\bar{4}\cdot0\cdot24)_5$	$(\bar{5}\cdot0\cdot24)_4$
		$(\bar{1}\cdot0\cdot26)_4$			$(\bar{4}\cdot0\cdot26)_4$	$(\bar{5}\cdot0\cdot26)_4$

IV

Ciąg dalszy. — *Fortsetzung*

							$(1{\cdot}2{\cdot}27)_5$
				$(1{\cdot}1{\cdot}26)_5$			$(1{\cdot}1{\cdot}26)_5$
				$(1{\cdot}1{\cdot}25)_5$			
				$(1{\cdot}1{\cdot}24)_4$			$(1{\cdot}2{\cdot}24)_5$
				$(1{\cdot}1{\cdot}23)_3$	$(2{\cdot}2{\cdot}23)_5$		$(1{\cdot}2{\cdot}23)_5$
					$(2{\cdot}2{\cdot}22)_5$		$(1{\cdot}2{\cdot}22)_4$
				$(1{\cdot}1{\cdot}21)_3$			
				$(1{\cdot}1{\cdot}20)_5$	$(2{\cdot}2{\cdot}20)_5$		$(1{\cdot}2{\cdot}20)_4$
				$(1{\cdot}1{\cdot}19)_4$			$(1{\cdot}2{\cdot}19)_4$
				$(1{\cdot}1{\cdot}18)_5$	$(2{\cdot}2{\cdot}18)_5$		$(1{\cdot}2{\cdot}18)_5$
					$(2{\cdot}2{\cdot}17)_5$		
				$(1{\cdot}1{\cdot}16)_3$			$(1{\cdot}2{\cdot}16)_4$
					$(2{\cdot}2{\cdot}15)_5$		
				$(1{\cdot}1{\cdot}14)_5$			
				$(1{\cdot}1{\cdot}13)_2$			$(1{\cdot}2{\cdot}13)_4$
							$(1{\cdot}2{\cdot}12)_4$
				$(1{\cdot}1{\cdot}11)_3$	$(2{\cdot}2{\cdot}11)_5$	$(3{\cdot}3{\cdot}11)_5$	$(1{\cdot}2{\cdot}11)_4$
				$(1{\cdot}1{\cdot}10)_5$		$(3{\cdot}3{\cdot}10)_5$	$(1{\cdot}2{\cdot}10)_5$
				$(119)_5$			$(129)_5$
$(6{\cdot}0{\cdot}12)_4$	$(7{\cdot}0{\cdot}12)_4$			(118)	$(228)_4$	$(338)_4$	$(128)_2$
$(6{\cdot}0{\cdot}10)_4$				$(117)_2$		$(337)_5$	$(127)_3$
$(608)_3$	$(708)_5$	$(808)_4$	$(908)_4$	$(116)_2$	$(226)_4$	$(336)_5$	$(126)_3$
$(606)_4$	$(706)_4$	$(806)_5$	$(906)_4$	$(115)_3$	$(225)_4$	$(335)_5$	$(125)_3$
	$(704)_4$		$(904)_4$	$(114)_1$	$(224)_2$		$(124)_1$
				$(113)_3$	$(223)_2$	$(333)_5$	$(123)_5$
	$(702)_5$		$(902)_4$	$(112)_2$	$(222)_3$	$(332)_5$	$(122)_4$
				$(111)_1$	$(221)_2$		$(121)_5$

$(600)_3$		$(800)_3$			$(11\cdot0\cdot0)_3$	$(\bar{1}10)_1$	$(220)_5$	$(330)_5$	$(120)_1$
						$(\bar{1}\bar{1}1)_1$		$(\bar{3}31)_5$	$(\bar{1}21)_2$
$(\bar{6}02)_3$	$(\bar{7}02)_4$	$(\bar{8}02)_2$				$(\bar{1}\bar{1}2)_3$	$(\bar{2}\bar{2}2)_4$	$(\bar{3}32)_5$	$(\bar{1}22)_4$
						$(\bar{1}\bar{1}3)_3$	$(\bar{2}\bar{2}3)_2$	$(\bar{3}33)_4$	$(\bar{1}23)_2$
$(\bar{6}04)_5$		$(\bar{8}04)_4$			$(\bar{1}\bar{1}\cdot0\cdot4)_4$	$(\bar{1}\bar{1}4)_2$	$(\bar{2}\bar{2}4)_5$	$(\bar{3}34)_4$	$(\bar{1}24)_1$
						$(\bar{1}\bar{1}5)_1$	$(\bar{2}\bar{2}5)_5$		$(\bar{1}25)_2$
$(\bar{6}06)_2$	$(\bar{7}06)_5$	$(\bar{8}06)_4$				$(\bar{1}\bar{1}6)_1$		$(\bar{3}36)_5$	$(\bar{1}26)_2$
						$(\bar{1}\bar{1}7)_2$		$(\bar{3}37)_4$	
$(\bar{6}08)_4$	$(\bar{7}08)_4$	$(\bar{8}08)_4$				$(\bar{1}\bar{1}8)_2$	$(\bar{2}\bar{2}8)_4$	$(\bar{3}38)_1$	$(\bar{1}28)_3$
						$(\bar{1}\bar{1}9)_4$	$(\bar{2}\bar{2}9)_3$		$(\bar{1}29)_4$
$(\bar{6}\cdot0\cdot10)_1$		$(\bar{8}\cdot0\cdot10)_4$	$(\bar{9}\cdot0\cdot10)_4$			$(\bar{1}\cdot1\cdot10)_2$	$(\bar{2}\cdot2\cdot10)_4$	$(\bar{3}\cdot3\cdot10)_5$	$(\bar{1}\cdot2\cdot10)_3$
						$(\bar{1}\cdot1\cdot11)_5$		$(\bar{3}\cdot3\cdot11)_5$	$(\bar{1}\cdot2\cdot11)_3$
$(\bar{6}\cdot0\cdot12)_3$	$(\bar{7}\cdot0\cdot12)_4$	$(\bar{8}\cdot0\cdot12)_3$				$(\bar{1}\cdot1\cdot12)_4$	$(\bar{2}\cdot2\cdot12)_3$	$(\bar{3}\cdot3\cdot12)_5$	$(\bar{1}\cdot2\cdot12)_3$
						$(\bar{1}\cdot1\cdot13)_3$		$(\bar{3}\cdot3\cdot13)_5$	
$(\bar{6}\cdot0\cdot14)_4$	$(\bar{7}\cdot0\cdot14)_5$	$(\bar{8}\cdot0\cdot14)_4$		$(\bar{1}0\cdot0\cdot14)_4$		$(\bar{1}\cdot1\cdot14)_5$			$(\bar{1}\cdot2\cdot14)_3$
						$(\bar{1}\cdot1\cdot15)_4$	$(\bar{2}\cdot2\cdot15)_4$		
	$(\bar{7}\cdot0\cdot16)_4$	$(\bar{8}\cdot0\cdot16)_5$	$(\bar{9}\cdot0\cdot16)_4$	$(\bar{1}0\cdot0\cdot16)_4$		$(\bar{1}\cdot1\cdot16)_3$		$(\bar{3}\cdot3\cdot16)_5$	
						$(\bar{1}\cdot1\cdot17)_4$			
	$(\bar{7}\cdot0\cdot18)_4$	$(\bar{8}\cdot0\cdot18)_5$		$(\bar{1}0\cdot0\cdot18)_4$	$(\bar{1}\bar{1}\cdot0\cdot18)_4$	$(\bar{1}\cdot1\cdot18)_5$	$(\bar{2}\cdot2\cdot18)_5$		
						$(\bar{1}\cdot1\cdot19)_4$	$(\bar{2}\cdot2\cdot19)_5$		
$(\bar{6}\cdot0\cdot20)_5$		$(\bar{8}\cdot0\cdot20)_5$	$(\bar{9}\cdot0\cdot20)_5$		$(\bar{1}\bar{1}\cdot0\cdot20)_5$	$(\bar{1}\cdot1\cdot20)_4$	$(\bar{2}\cdot2\cdot20)_5$		$(\bar{1}\cdot2\cdot20)_4$
							$(\bar{2}\cdot2\cdot21)_5$		
	$(\bar{7}\cdot0\cdot22)_4$		$(\bar{9}\cdot0\cdot22)_5$			$(\bar{1}\cdot1\cdot22)_3$			
							$(\bar{2}\cdot2\cdot23)_5$		$(\bar{1}\cdot2\cdot23)_5$
$(\bar{6}\cdot0\cdot24)_4$									
						$(\bar{1}\cdot1\cdot25)_5$			$(\bar{1}\cdot2\cdot25)_5$
						$(\bar{1}\cdot1\cdot27)_5$			

Ciąg dalszy. — *Fortsetzung*

			(3·1·24)_					
				(3·2·23)$_5$				
	(2·1·22)$_5$			(3·2·22)$_5$				
			(3·1·21)$_5$	(3·2·21)$_5$				
			(3·1·20)$_5$		(4·1·20)_			
	(2·1·19)$_5$		(3·1·19)$_5$					
(1·4·18)$_5$	(2·1·18)$_5$					(5·1·18)_		
(1·4·17)$_5$	(2·1·17)$_3$							
(1·4·16)$_5$					(4·1·16)$_5$			
(3·1·15)$_5$	(2·1·15)_		(3·1·15)_			(5·1·15)_		(7·1·15)_
(3·1·14)$_5$	(2·1·14)$_5$		(3·1·14)$_5$	(3·2·14)$_5$	(4·1·14)$_4$	(5·1·14)$_4$	(6·1·14)_	(7·1·14)_
(3·1·13)$_5$	(1·4·13)$_5$	(2·1·13)$_4$	(3·1·13)$_5$	(3·2·13)$_5$			(6·1·13)$_5$	(7·1·13)_
(3·1·12)$_5$	(1·4·12)$_5$	(2·1·12)$_4$	(2·3·12)$_5$	(3·1·12)$_3$	(3·2·12)$_5$	(4·1·12)$_4$	(5·1·12)$_5$		
(3·1·11)$_5$	(1·4·11)$_4$	(2·1·11)$_4$		(3·1·11)$_4$	(3·2·11)$_5$	(4·1·11)$_4$			(7·1·11)$_5$
(3·1·10)$_5$				(3·1·10)$_4$	(3·2·10)$_4$	(4·1·10)$_5$			
		(219)$_3$	(239)$_4$		(329)$_4$	(419)$_5$	(519)$_3$		(719)$_5$
(318)$_4$		(218)$_2$		(318)$_3$	(328)$_3$	(418)$_4$	(518)$_2$	(618)$_5$	
		(217)$_2$	(237)$_5$	(317)$_3$	(327)$_4$	(417)$_5$	(517)$_3$		(717)$_5$
(316)$_3$	(146)$_5$	(216)$_3$		(316)$_1$	(326)$_5$	(416)$_3$	(516)_	(616)$_5$	
(315)$_3$	(145)$_5$		(235)$_5$	(315)$_4$	(325)$_5$	(415)$_1$	(515)$_5$	(615)$_5$	(715)$_5$
(314)$_2$		(214)$_1$	(234)$_5$	(314)$_1$	(324)$_3$	(414)$_2$	(514)$_5$	(614)$_4$	
(313)$_3$	(143)$_4$	(213)$_1$		(313)$_2$		(413)$_2$	(213)$_3$		
(312)$_3$	(142)$_5$	(212)$_4$	(232)$_4$	(312)$_3$	(322)$_5$	(412)$_1$	(512)$_3$		(712)_
(311)$_2$	(141)$_5$	(211)$_2$	(231)$_4$	(311)$_1$		(411)$_4$	(511)$_3$	(611)$_3$	(711)$_4$

$(\bar{1}30)_5$	$(\bar{1}40)_5$	$(\bar{2}10)_1$		$(\bar{3}10)_1$	$(\bar{3}20)_4$		$(\bar{5}10)_3$	$(\bar{6}10)_2$	$(\bar{7}10)_4$
$(\bar{1}31)_3$	$(\bar{1}41)_5$	$(\bar{2}11)_1$	$(\bar{2}31)_3$	$(\bar{3}11)_1$	$(\bar{3}21)_4$	$(\bar{4}11)_4$	$(\bar{5}11)_5$	$(\bar{6}11)_3$	
$(\bar{1}32)_3$	$(\bar{1}42)_5$	$(\bar{2}12)_4$	$(\bar{2}32)_3$	$(\bar{3}12)_2$		$(\bar{4}12)_2$	$(\bar{5}12)_5$	$(\bar{6}12)_4$	$(\bar{7}12)_5$
$(\bar{1}33)_3$	$(\bar{1}43)_5$	$(\bar{2}13)_2$	$(\bar{2}33)_5$	$(\bar{3}13)_5$	$(\bar{3}23)_3$	$(\bar{4}13)_1$	$(\bar{5}13)_1$	$(\bar{6}13)_3$	
$(\bar{1}34)_3$	$(\bar{1}44)_5$	$(\bar{2}14)_3$	$(\bar{2}34)_3$	$(\bar{3}14)_5$	$(\bar{3}24)_4$	$(\bar{4}14)_4$	$(\bar{5}14)_1$		$(\bar{7}14)_3$
$(\bar{1}35)_3$		$(\bar{2}15)_2$	$(\bar{2}35)_3$	$(\bar{3}15)_2$	$(\bar{3}25)_5$	$(\bar{4}15)_2$	$(\bar{5}15)_5$	$(\bar{6}15)_4$	$(\bar{7}15)_2$
$(\bar{1}36)_3$	$(\bar{1}46)_5$	$(\bar{2}16)_1$	$(\bar{2}36)_4$	$(\bar{3}16)_5$	$(\bar{3}26)_4$	$(\bar{4}16)_3$	$(\bar{5}16)_1$	$(\bar{6}16)_3$	$(\bar{7}16)_5$
$(\bar{1}37)_3$	$(\bar{1}47)_5$		$(\bar{2}37)_3$	$(\bar{3}17)_3$	$(\bar{3}27)_4$	$(\bar{4}17)_3$			$(\bar{7}17)_3$
$(\bar{1}38)_3$		$(\bar{2}18)_3$	$(\bar{2}38)_5$	$(\bar{3}18)_3$		$(\bar{4}18)_5$	$(\bar{5}18)_3$	$(\bar{6}18)_4$	$(\bar{7}18)_4$
$(\bar{1}39)_5$	$(\bar{1}49)_5$	$(\bar{2}19)_3$		$(\bar{3}19)_1$	$(\bar{3}29)_5$	$(\bar{4}19)_1$	$(\bar{5}19)_3$	$(\bar{6}19)_3$	$(\bar{7}19)_4$
$(\bar{1}\cdot3\cdot10)_3$	$(\bar{1}\cdot4\cdot10)_5$	$(\bar{2}\cdot1\cdot10)_2$		$(\bar{3}\cdot1\cdot10)_5$	$(\bar{3}\cdot2\cdot10)_4$	$(\bar{4}\cdot1\cdot10)_1$		$(\bar{6}\cdot1\cdot10)_4$	$(\bar{7}\cdot1\cdot10)_5$
	$(\bar{1}\cdot4\cdot11)_5$	$(\bar{2}\cdot1\cdot11)$		$(\bar{3}\cdot1\cdot11)_5$	$(\bar{3}\cdot2\cdot11)_5$	$(\bar{4}\cdot1\cdot11)_5$	$(\bar{5}\cdot1\cdot11)_2$		
		$(\bar{2}\cdot1\cdot12)_4$		$(\bar{3}\cdot1\cdot12)_3$	$(\bar{3}\cdot2\cdot12)_4$	$(\bar{4}\cdot1\cdot12)_4$	$(\bar{5}\cdot1\cdot12)_3$	$(\bar{6}\cdot1\cdot12)_3$	$(\bar{7}\cdot1\cdot12)_4$
$(\bar{1}\cdot3\cdot13)_5$	$(\bar{1}\cdot4\cdot13)_5$	$(\bar{2}\cdot1\cdot13)_3$	$(\bar{2}\cdot3\cdot13)_5$	$(\bar{3}\cdot1\cdot13)_2$	$(\bar{3}\cdot2\cdot13)_4$	$(\bar{4}\cdot1\cdot13)_2$		$(\bar{6}\cdot1\cdot13)_4$	
		$(\bar{2}\cdot1\cdot14)_3$		$(\bar{3}\cdot1\cdot14)_2$			$(\bar{5}\cdot1\cdot14)_5$	$(\bar{6}\cdot1\cdot14)_4$	
$(\bar{1}\cdot3\cdot15)_5$		$(\bar{2}\cdot1\cdot15)_3$	$(\bar{2}\cdot3\cdot15)_5$		$(\bar{3}\cdot2\cdot15)_5$		$(\bar{5}\cdot1\cdot15)_3$		$(\bar{7}\cdot1\cdot15)_4$
$(\bar{1}\cdot3\cdot16)_3$		$(\bar{2}\cdot1\cdot16)_3$		$(\bar{3}\cdot1\cdot16)_3$		$(\bar{4}\cdot1\cdot16)_4$		$(\bar{6}\cdot1\cdot16)_4$	$(\bar{7}\cdot1\cdot16)_3$
		$(\bar{2}\cdot1\cdot17)_3$	$(\bar{2}\cdot3\cdot17)_5$	$(\bar{3}\cdot1\cdot17)_4$					$(\bar{7}\cdot1\cdot17)_5$
		$(\bar{2}\cdot1\cdot18)_4$	$(\bar{2}\cdot3\cdot18)_5$	$(\bar{3}\cdot1\cdot18)$	$(\bar{3}\cdot2\cdot18)_5$	$(\bar{4}\cdot1\cdot18)_5$			$(\bar{7}\cdot1\cdot18)_4$
		$(\bar{2}\cdot1\cdot19)_5$	$(\bar{2}\cdot3\cdot19)_5$			$(\bar{4}\cdot1\cdot19)$	$(\bar{5}\cdot1\cdot19)_4$		$(\bar{7}\cdot1\cdot19)$
$(\bar{1}\cdot3\cdot20)_5$		$(\bar{2}\cdot1\cdot20)_5$		$(\bar{3}\cdot1\cdot20)_5$				$(\bar{6}\cdot1\cdot20)_5$	
		$(\bar{2}\cdot1\cdot21)_4$		$(\bar{3}\cdot1\cdot21)$			$(\bar{5}\cdot1\cdot21)_4$		
				$(\bar{3}\cdot1\cdot22)$		$(\bar{4}\cdot1\cdot22)$	$(\bar{5}\cdot1\cdot22)_5$	$(\bar{6}\cdot1\cdot22)_5$	$(\bar{7}\cdot1\cdot22)_5$
$(\bar{1}\cdot3\cdot23)_5$		$(\bar{2}\cdot1\cdot23)_1$				$(\bar{4}\cdot1\cdot23)$	$(\bar{5}\cdot1\cdot23)_4$		
				$(\bar{3}\cdot1\cdot24)_4$			$(\bar{5}\cdot1\cdot24)_4$	$(\bar{6}\cdot1\cdot24)_5$	
				$(\bar{3}\cdot1\cdot25)_5$		$(\bar{4}\cdot1\cdot25)_4$			$(\bar{7}\cdot1\cdot25)_4$
		$(\bar{2}\cdot1\cdot26)_5$							$(\bar{7}\cdot1\cdot26)_4$

metodą kryształu obracanego (tb. I fot. 2) na jednej prostej. Naskutek prześwietlenia refleksy wyszły rozmyte i większe, niż na zdjęciu naświetlanem normalnie; tego rodzaju przeeksponowanie nie jest korzystne przy mierzeniu negatywu.

W tb. IV zestawiono refleksy stwierdzone na dokonanych zdjęciach. Liczby, stojące z prawej strony u dołu wskaźnika, wskazują natężenie. Natężenia oceniano subjektywnie, stosując skalą pięciostopniową: 1—bardzo mocny, 2—mocny, 3—średni, 4 — dość słaby, lecz łatwo dostrzegalny, 5 — słaby lub bardzo słaby z trudem dostrzegalny; brak liczby, wskazującej natężenie, oznacza, że dany refleks stwierdzony został dopiero na zdjęciu znacznie przeeksponowanem i jego natężenie nie mieści się w granicach przytoczonej skali. Wszystkie natężenia oceniane były, po ukończonem wskaźnikowaniu zdjęcia, na negatywie, umieszczonym na szybie mlecznej, oświetlonej od dołu.

Z tb. IV widzimy prócz wygaszań przypadkowych również systematyczne, mianowicie wszystkie refleksy typu:

(h O l) są wygaszone jeżeli l jest nieparzyste,
oraz (OkO) „ „ „ k jest nieparzyste.

Analiza tych wygaszeń charakterystycznych prowadzi do określenia grupy translacyjnej, t. j. symetrji sieci przestrzennej badanej substancji, mianowicie: pierwszy rodzaj wygaszań wskazuje na obecność płaszczyzn poślizgu (010) o składniku $\frac{c}{2}$; drugi zaś — na obecność osi śrubowych $\|$ [010][1]. Mamy zatem do czynienia z grupą translacyjną C_{2h}^5, gdzie występują tylko osie śrubowe i płaszczyzny poślizgu. Elementy symetrji komórki elementarnej przedstawione są na fig. 3. Stosunki długości krawędzi zostały zachowane tak, że fig. 3 przedstawia komórkę elementarną salotropiny powiększoną 2.10^7 razy, w ustawieniu Niggliego[2]. Widzimy tu płaszczyzny poślizgu $(010)\,\frac{1}{4}\,(010)\,\frac{3}{4}$ osi śrubowe $0\,\frac{1}{4}\,[010]$ $0\,\frac{3}{4}\,[010]$ $\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}\,[010]$ $\frac{1}{2}\,\frac{3}{4}\,[010]$ oraz cztery rodzaje środków symtrji $\overline{[}000\overline{]}$, $\overline{[}0\,{}^1/_2\,{}^1/_2\overline{]}$; $\overline{[}{}^1/_2\,00\overline{]}$, $\overline{[}{}^1/_2\,{}^1/_2\,{}^1/_2\overline{]}$; $\overline{[}0\,{}^1/_2\,0\overline{]}$, $\overline{[}00\,{}^1/_2\overline{]}$; $\overline{[}{}^1/_2\,{}^1/_2\,0\overline{]}$, $\overline{[}{}^1/_2\,0\,{}^1/_2\overline{]}$. Krotność punktu w położeniu ogólnem wyno-

---

[1]). *E. Brandenberger.* Zs. Krist. **68,** 330 (1928). [2]). *P. Niggli.* Geom. Krist. d. Diskontinuums 1919.

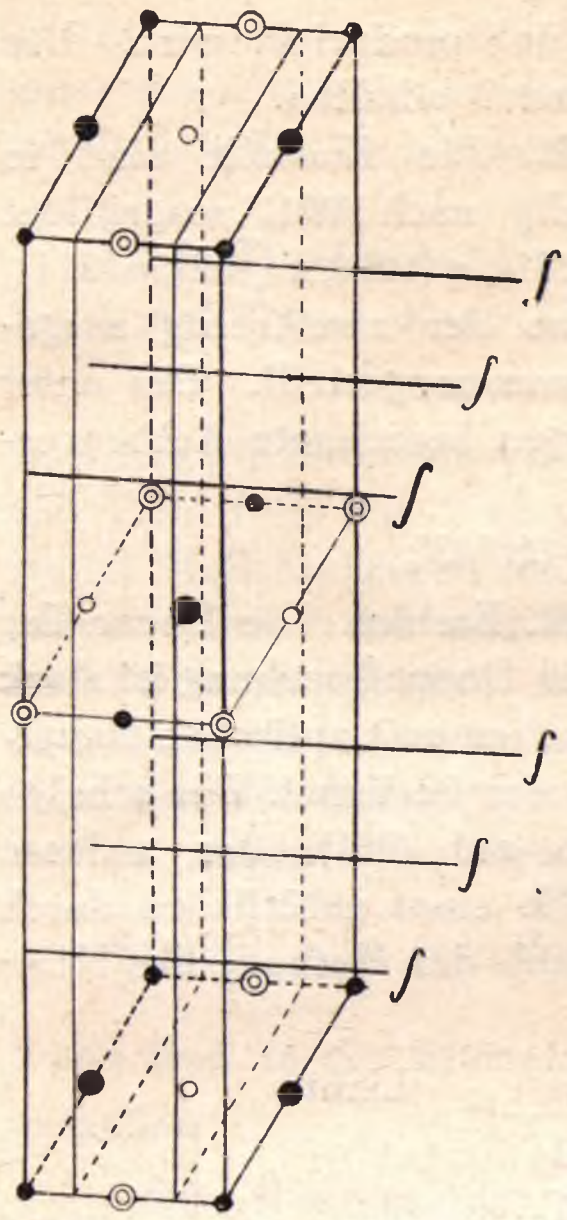


Fig. 3

si 4, pozatem istnieją cztery położenia specjalne — przytoczone wyżej środki symetrji — dla których krotność wynosi 2.

Z wielkości komórki elementarnej wynika, że w niej mieści się 228 atomów, w tem 78-C, 108-H, 18-O i 24-N. Po podzieleniu tych liczb przez 4 pozostaje reszta w postaci 2 atomów C i 2 atomów O. Zatem dwa położenia specjalne muszą być obsadzone przez węgiel i tlen. Położenie pozostałych atomów określa $\frac{224.3}{4} = 168$ parametrów. Jakkolwiek, biorąc pod uwagę wartości promieni atomów, można byłoby przewidzieć geometryczne możliwości ich ugrupowania w komórce elementarnej, to jednak sprawdzenie rachunkowe wszystkich możliwości i uzgodnienia z zauważonemi natężeniami nie byłoby przy tak dużej liczbie parametrów możliwe.

Na zakończenie pracy niniejszej uważam za swój miły obowiązek złożyć podziękowanie Zarządowi Funduszu Kultury Narodowej za udzieloną subwencję na zakup gonjometru rentgenowskiego Weissenberga i kamery rentgenowskiej do zdjęć, które to przyrządy umożliwiają podejmowanie tego rodzaju badań.

Zakład Mineralogji i Petrografji
Uniwersytetu Warszawskiego

Zusammenfassung

ANTONI ŁASZKIEWICZ

Kristallographie und Struktur des Hexamethylentetramin-salicylats

Vorgelegt am 18 März 1935 in der Sitzung der III Klasse der Gesellschaft der Wissenschaften in Warszawa

Die Untersuchung wurde vorgenommen an grossen und gut ausgebildeten Kristallen der Substanz, die technisch von firma Asmidar aus inlän-

dischen Produkten als pharmaz. Präparat Salotropin[1] produziert wird. Die Kristalle wurden durch Kristallisation aus dem Benzol erhalten.

Salotropin kristallisiert monoklin-prismatisch. Die Kristalle sind in der Richtung der *y*-Achse gestreckt oft auch tafelig nach (001) ausgebildet (Fig. 1). Folgende Formen wurden beobachtet: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $h\{\bar{1}02\}$, $m\{\bar{2}11\}$, manchmal tritt auch $q\{011\}$ hinzu. Die Ergebnisse der zweikreisig ausgeführten Messungen sind in der Tafel I. S. 220 zusammengestellt. Das unter Berücksichtigung des Gewichtes einzelner Messungen berechnete Achsenverhältniss ist:

$$a : b : c = 2{,}035 : 1 : 4{,}538; \quad \beta = 110^0 43';$$

Keine irgendwie ausgesprochene Spaltbarkeit. Farblos. Die Ebene der optischen Achsen liegt in der Symmetrieebene. Die Doppelbrechung ist stark und negativ. Die gegenseitige Lage der geometrischen und optischen Hauptrichtungen wurde mit dem Wülfing'schem Konometer bestimmt. Der schräge Austritt der einen optischen Achse fand sich auf (001), der anderen auf $(\bar{1}02)$. Die Brechungsindizes wurden mit Hilfe eines natürlichen durch die Flächen (001) und $(\bar{1}02)$ gebildeten Prismas nach der Methode des Minimalablenkung bestimmt.

Man fand für	rotes	blaues	Licht:
n_α'	1,5301	1,5600	
n_β	1,6039	1,6392	

Dadurch wurde die Umrechnung der Ergebnisse der Konometermessungen ermöglicht, und es wurden aus dem berechneten Achsenwinkel und den gemessenen Brechungsindixes die übrigen optischen Daten bestimmt:

$$2V_{rot} = 88^0 43'; \; 2V_{blau} = 88^0 50';$$

$$n_\alpha = 1{,}529; \; n_\beta = 1{,}604; \; n_\gamma = 1{.}700; \text{ für rotes Licht.}$$

Auf Tafel II. S. 221 ist die Lage der optischen Hauptrichtungen mit Hilfe der Koordinaten φ, ρ bestimmt; hieraus folgt dass z. B. ${}^n\gamma/_z = 4^0 17'$ für Rot und $4^0 36'$ für Blau ist. Die Kristalle zeigen eine schwach ausgedrückte geneigte Dispersion.

Um die Struktur des Hexametylentetramin-salicylats zu ermitteln, wurden Röntgenaufnahmen nach der Drehkristallmetode vorgenommen. Es wurde eine abgeschmolzene Metalix Röntgenröhre mit W-Glühkatode und Cu-Anode bei 40 k*V* Gleichspanung mit 20 mA belastbar benützt. Monochromatisches Cu-K_α Licht wurde mit Hilfe einer Nickelfolie von 0,025 mm Dicke erzielt, und die Strahlung spektroskopisch auf einem Steinsalzkristall auf die Abwesenheit der Cu-K_β und W-*L* Linien geprüft. Die zylindrische Aufnahmenkamera hatte 57,3 mm Durchmesser.

Insgesammt wurden die Aufnahmen in sieben verschiedenen Richtungen angefertigt. Die hieraus berechneten Identitätsperioden sind in der Tafel III

---

[1]). Bisher F. Merck in Darmstadt liefert dieses Präparat unter den Namen Saliformins.

S. 223 zusammengestellt. Nach dem Ausgleiche der angeführten Zahlen und unter Berücksichtigung der aus den Weissenbergschen Diagrammen erhaltenen Zahlen wurden folgende Elementarzellendimensionen angenommen:

$$a = 12{,}6\,\mathring{A};\quad b = 6{,}2\,\mathring{A};\quad c = 28{,}1\,\mathring{A};\quad \beta = 110^{0}43';$$

Auf Grund dieser Zahlen und der Gleichung

$$J^{2}_{[uvw]} = u^2a^2 + v^2b^2 + w^2c^2 + 2\ uvac\ \cos\beta;$$

lässt sich die Identitätsperiode ausrechnen (vergleiche Tafel III. dritte Kolonne). Auf Tafel I—II Fig. 1—6 sind obige Aufnahmen in natürlicher Grösse dargestellet. Belichtungszeit und andere Daten sind in den Tafelerklärungen angegeben. Man sieht, dass die Punkte der einzelnen Schichtlinien-Aufnahmen stark zusammengehäuft und übereinandergelagert sind, so dass die Indizierung sich als unausführbar erwies. Auf Grund der Drehaufnahmen liess sich nur der Inhalt der Elemetarzelle bestimmen. Das pyknometrisch bestimmte spezifische Gewicht σ ergab 1,26

woraus $$Z = \frac{1{,}26 \times 12{,}6 \times 6{,}2 \times 28{,}1 \times 0{,}9353}{278{,}176 \times 1{,}65} = 6;$$

Somit sind in der Elementarzelle sechs Moleküle $(CH_2)_6N_4.C_6H_4\langle^{OH}_{COOH}$ enthalten.

Die Raumgruppe liess sich erst mit dem Röntgengoniometer von Weissenberg-Böhm festlegen. Es wurden vier Aufnahmen mit der Drehung um die [100] Achse angefertigt, wobei ausser dem Äquator noch die erste, zweite und dritte Schichtlinie und bei der Drehung um die [010] Achse der Äquator und die erste Schichtlinie aufgenommen wurden. Erst dann waren die (Tafel III—V) aufgenommenen Reflexe genügend voneinander abgetrennt, so dass eine eindeutige Indizierung der Aufnahmen möglich wurde. Die Auswertung der Weissenberg-Aufnahmen geschah auf rechnerischem Wege durch Ausmessung des Filmes, namentlich der ξ und η- Koordinaten. Weitere Auswertung wurde nach der üblichen Formel:

$$\cos\ 2\vartheta = -\cos\mu\cos\beta + \sin\mu\sin\beta\cos\left(\xi\frac{180}{\pi_r}\right);$$

ausgeführt und die Indizes nach der quadratischen, für Hexametylentetramin-salicylat geltenden Form:

$$\frac{4\sin^2\vartheta}{\lambda^2} = 0{,}00723\ h^2 + 0{,}0263\ k^2 + 0{,}00145\ l^2 + 0{,}0023\ hl$$ bestimmt.

Die obenangeführten Zahlen sind mit dem Messfehler $\pm$ 0,1% behaftet.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind auf den Aufnahmen (Tafel III—V) aufgezeichnet. Wegen Reproduktionsschwierigkeiten wäre es unmöglich gewesen, all die feinen Filmröntgenflecke im Drucke wiederzugeben. Deshalb sind dieselben in der Tafel IV S. 226 zusammengestellt. Um die schwach ausgesprochenen Intensitäten der einzelnen Reflexe in der bei der Drehung um [010] erhaltenen Schichtlinie zu verdeutlichen, habe ich dieselbe Aufnahme

noch einmal stark überexponiert. Auf solche Weise erschienen alle starke und mittelstarke Flecken ungefähr gleich geschwärzt und zugleich kamen auch die feinsten in der gewöhnlichen Aufnahme kaum bemerkbaren Reflexe hier zur Vorschau. Derartige Überexponierung hat den Nachteil, dass die einzelnen Flecken ausgebreitet und zur Messung ungeeignet sind. Andererseits erreicht man auf obige Weise eine genauere Vorstellung über den Reichtum der Reflexe, welche auf Tafel II, Fig 2 in einer Schichtlinie zusammengehäuft sind.

Die in der Tafel IV rechts unten bei den Miller-Symbolen angeführten Zahlen bezeichnen die Intensitäten der beobachteten Reflexe. Alle Intensitäten sind nach dem Grade der Schwärzung subjektiv geschätz und zwar bedeutet: 1-sehr starke Intensität, 2-starke, 3-mittelstarke, 4-ziemlich schwache, aber leicht bemerkbare, 5-sehr schwache, schwer bemerkbare Schwärzung. Der Mangel einer Intensitätsziffer zeigt an, dass solche Reflexe erst nach der Überexponierung erzielt wurden und deshalb in der obenangeführten Skala nicht enthalten sind.

Aus der Tafel IV S. 226 ist zu ersechen, dass folgende gesetzmässige Auslöschungen auftreten:

$(h\,0\,l)$ wenn l ungerade und

$(0\,k\,0)$ wenn k ungerade ist.

Diese Auslöschungen sprechen für die Raumgruppe C_{2h}^5. In der Aufstellung von N i g l i besitzt diese Raumgruppe eine Schar zweizähliger Schraubenachsen parallel der y-Achse und eine Schar von Gleitspiegelebenen senkrecht zur y-Achse mit der Gleitkomponente $\frac{c}{2}$, und noch vier Arten von Symmetriezentren. Die Zähligkeit der allgemeinen Punktlage ist 4, ausserdem sind 4 spezielle zweizählige Punktlagen, nämlich die obengenannten Symmetriezentren.

Die Elementarzelle (Fig. 3 S. 233) mit allen dortdargestellten Symmetrieelementen) enthält für sechs Moleküle des Hexamethylentramin-salicylats 78-C-, 108-H-, 18-O-, 24-N-Atome insgesammt also 228 Atome. Dividiert man die Zahl der Atome durch 4, so erhält man in Rest 2 C-Atome und 2 O-Atome. Diese müssen die zweizähligen Punktlagen einnehmen, während die Lage der übrigen 224 Atomen durch die 168 Parameter zu bestimmen wäre. Obwohl man aus den Atomradien die möglichen Atomgruppierungen darstellen könnte, ist jedoch ihre Diskussion und Nachprüfung auf Grund der Intensitäten der beobachteten Reflexe bei dem heutigen Stande der Methodik der Strukturbestimmung kaum durchführbar.

Mineralogisches Institut
der Universität Warszawa

Objaśnienie do tablic I—V

Tablica I i II — zdjęcia salicylanu sześciometyleno-czteroaminy metodą kryształu obracanego: fig. 1 — dookoła [100]
„ 2 — „ [010]
„ 3 — „ [001]
„ 4 — „ [102]
„ 5 — „ [201]
„ 6 — „ [231]

Promieniowanie Cu-K_α (filtr niklowy). Napięcie stałe 40 kV; czas naświetlenia 90—100 mAgodz. Średnica kamery 57,3 mm, wielkość naturalna.

Tablica III—V. Zdjęcia salicylanu sześciometyleno-czteroaminy na gonjometrze Böhma-Weisenberga.

Fig. 7 — warstwica zerowa przy obrocie kryształu dookoła [100]
„ 8 — „ pierwsza „ „ „ „ „
„ 9 — „ druga „ „ „ „ „
„ 10 — „ zerowa przy obrocie dookoła [010]
„ 11 — „ pierwsza „ „ „ „

Promieniowanie Cu-K_α (bez filtru). Napięcie stałe 40 kV. Średnica cylindra 68,5 mm. Dla zdjęć fig. 7—10 czas naświetlania około 140 mAgodz., zmniejszone do $^3/_5$, średnica względna dla tego zmniejszenia 40,7 mm. Zdjęcie fig. 11 naświetlane 350 mAgodz., zmniejszone do $^6/_7$, średnica względna 58,5 mm.

Tafelerklärungen I—V

Tafel I und II-Drehkristallaufnahmen des Hexamethylentetramin-salicylats gedreht um: Fig. 1 — [100]
„ 2 — [010]
„ 3 — [001]
„ 4 — [102]
„ 5 — [201]
„ 6 — [231]

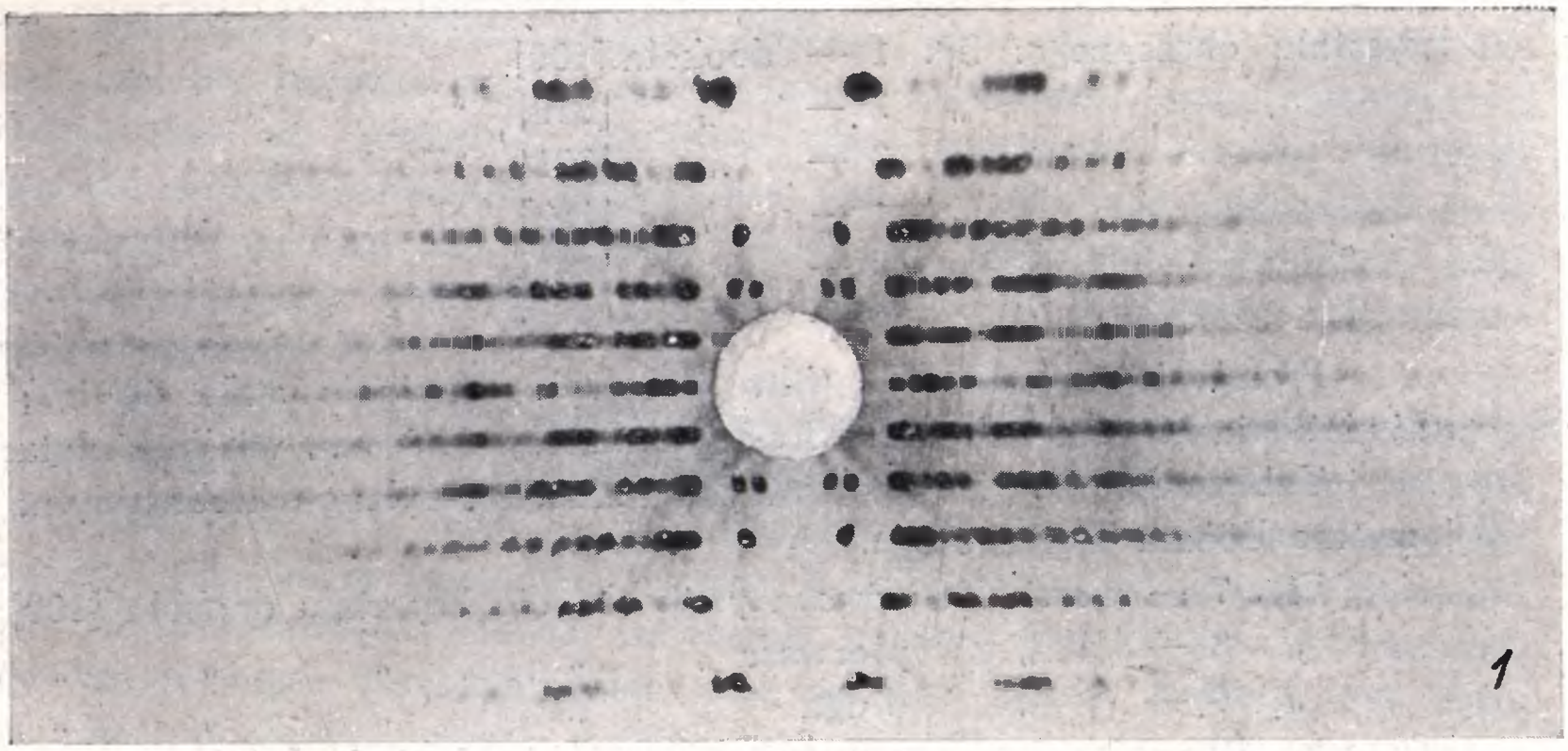
Cu-K_α Strahlung (mit Ni-Filter). 40 kV Gleichspannung; Belichtungszeit 90—100 mAStunden. Kameradurchmesser 57,3 mm, natürliche Grösse.

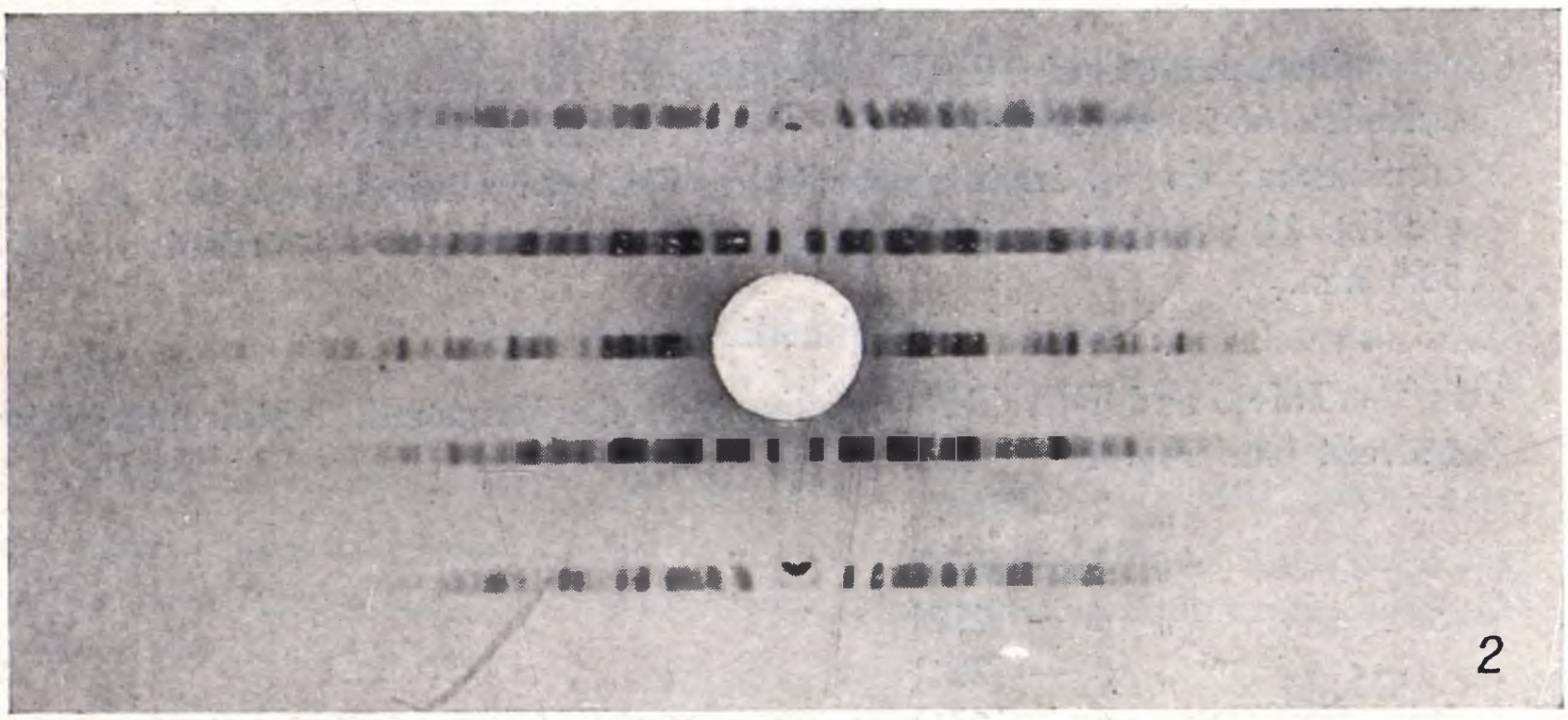
Tafel lII—V. Weissenberg-Diagramme des Hexamethylentetramin-salicylats, gedreht um:

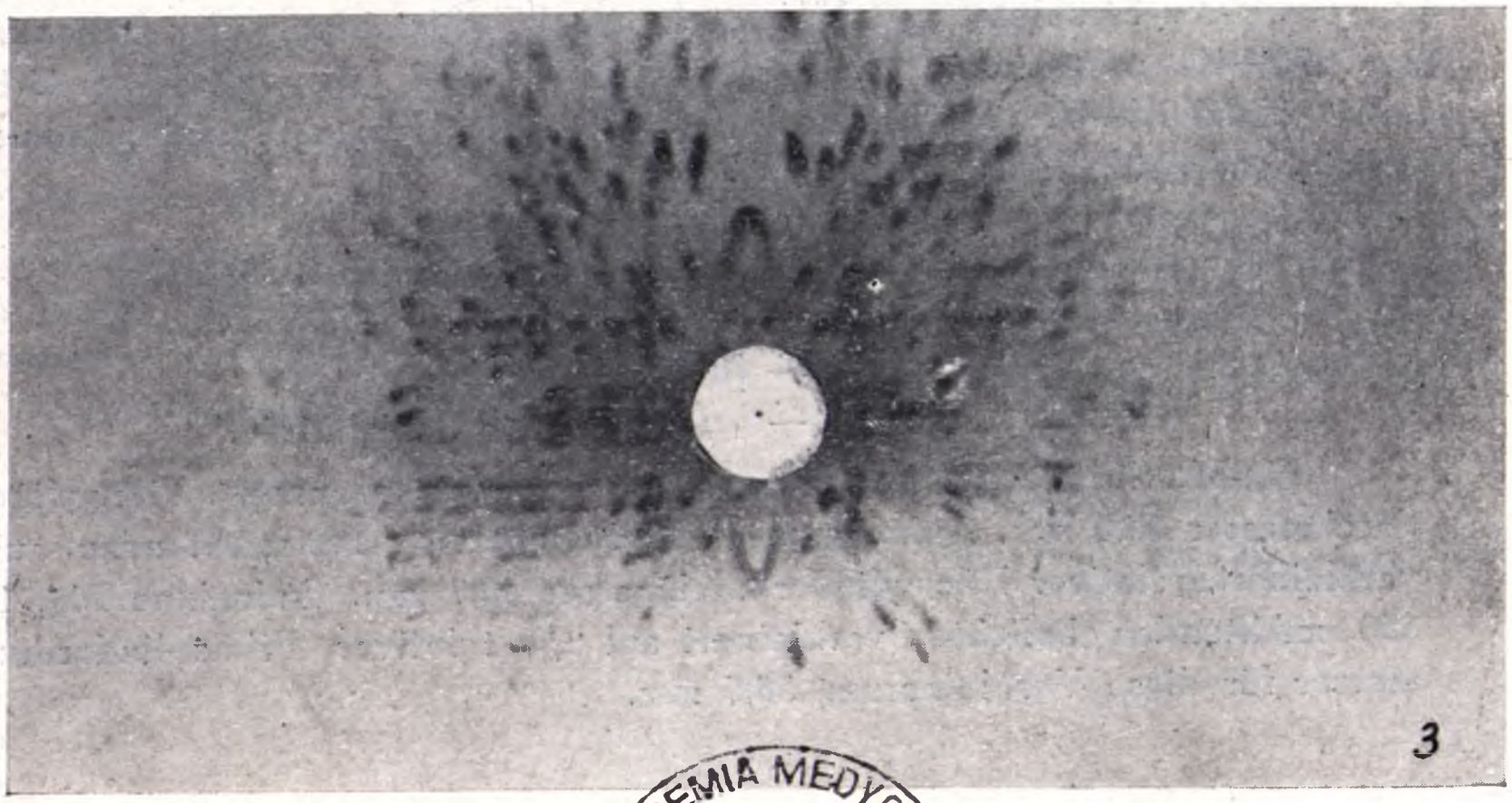
Fig. 7 — [100] — Äquator
„ 8 — „ — erste Schichtlinie
„ 9 — „ — zweite „
„ 10 — [010] — Äquator
„ 11 — „ — erste Schichtlinie.

Cu-K_α Strahlung (ohne Filter). 40 kV Gleichspannung. Filmzylinderdurchmesser 68,5 mm. Aufnahmen 6—10 belichtet ca 140 mAStunden, auf $^3/_5$ verkleinert, relativer Filmzylinderdurchmesser 40,7 mm. Aufnahme Fig. 11—350 mAStunden belichtet, verkleinert auf $^6/_7$, relativer Filmzylinderdurchmesser für diese Verkleinerung 58,5 mm.

TABLICA I

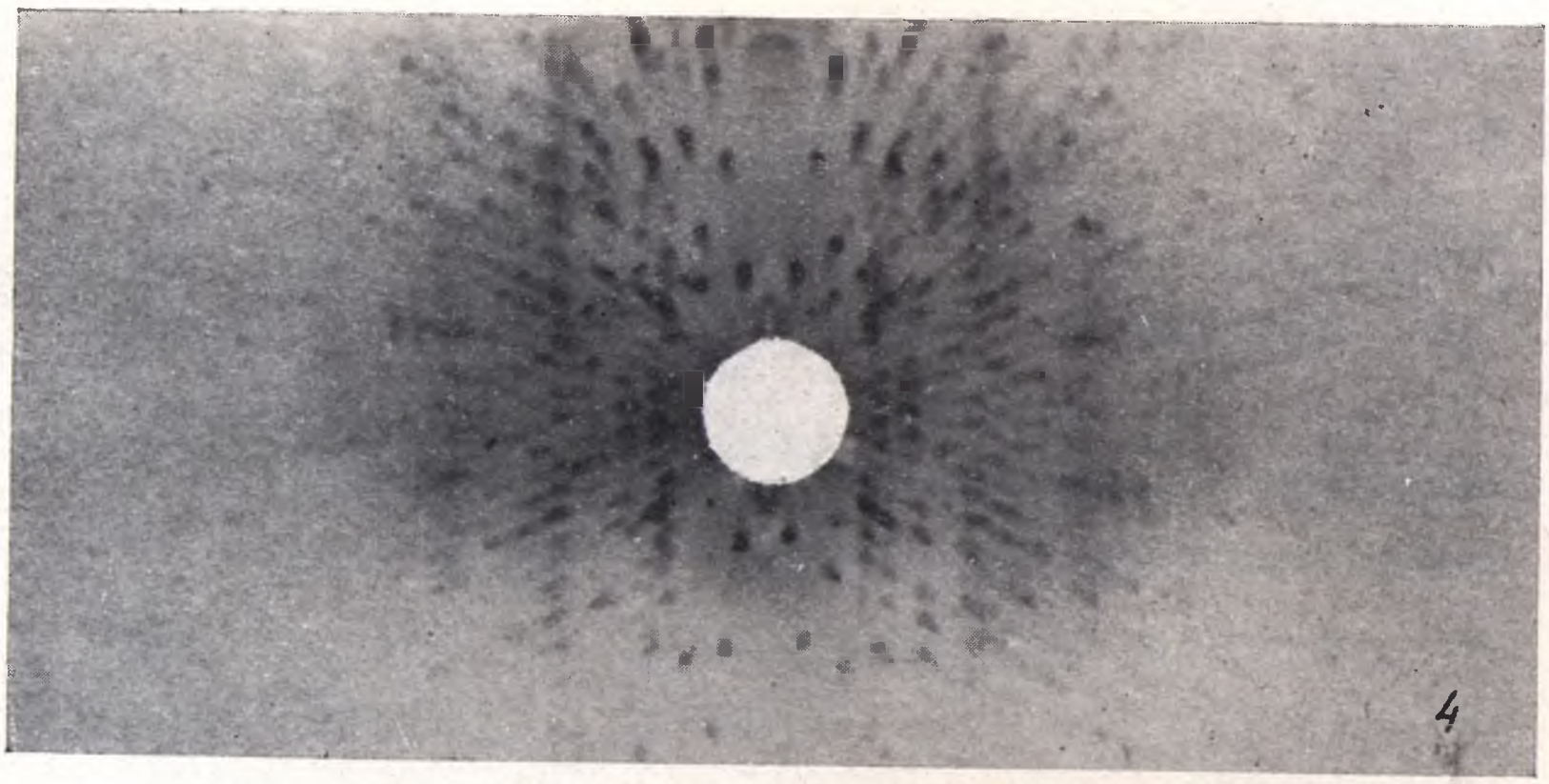

1

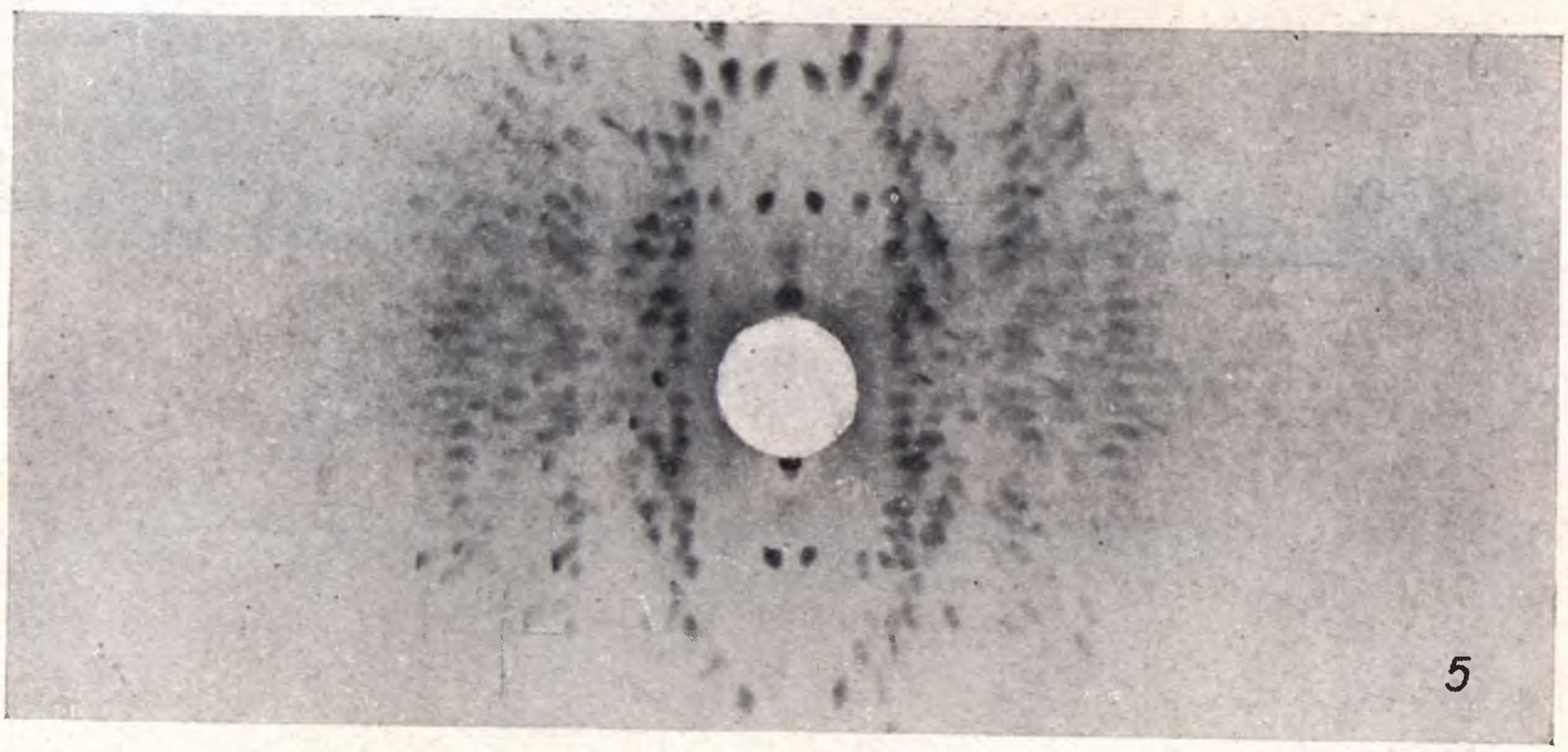

2

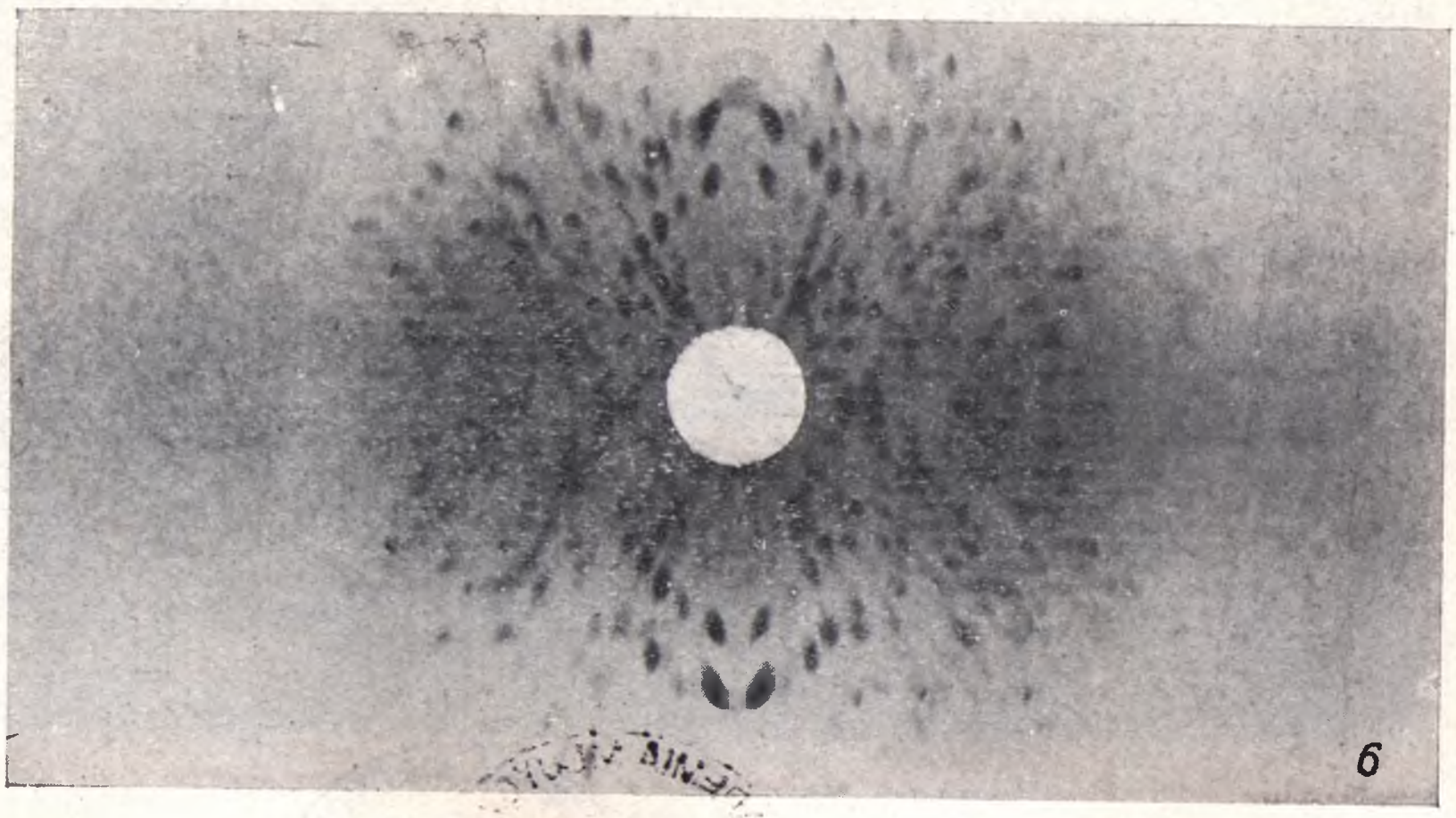

3

AKADEMIA MEDYCZNA
BIBLIOTEKA
W ŁODZI

TABLICA II







ARTOLIN

AKADEMIA MEDYCZNA
BIBLIOTEKA
W ŁODZI

TABLICA III

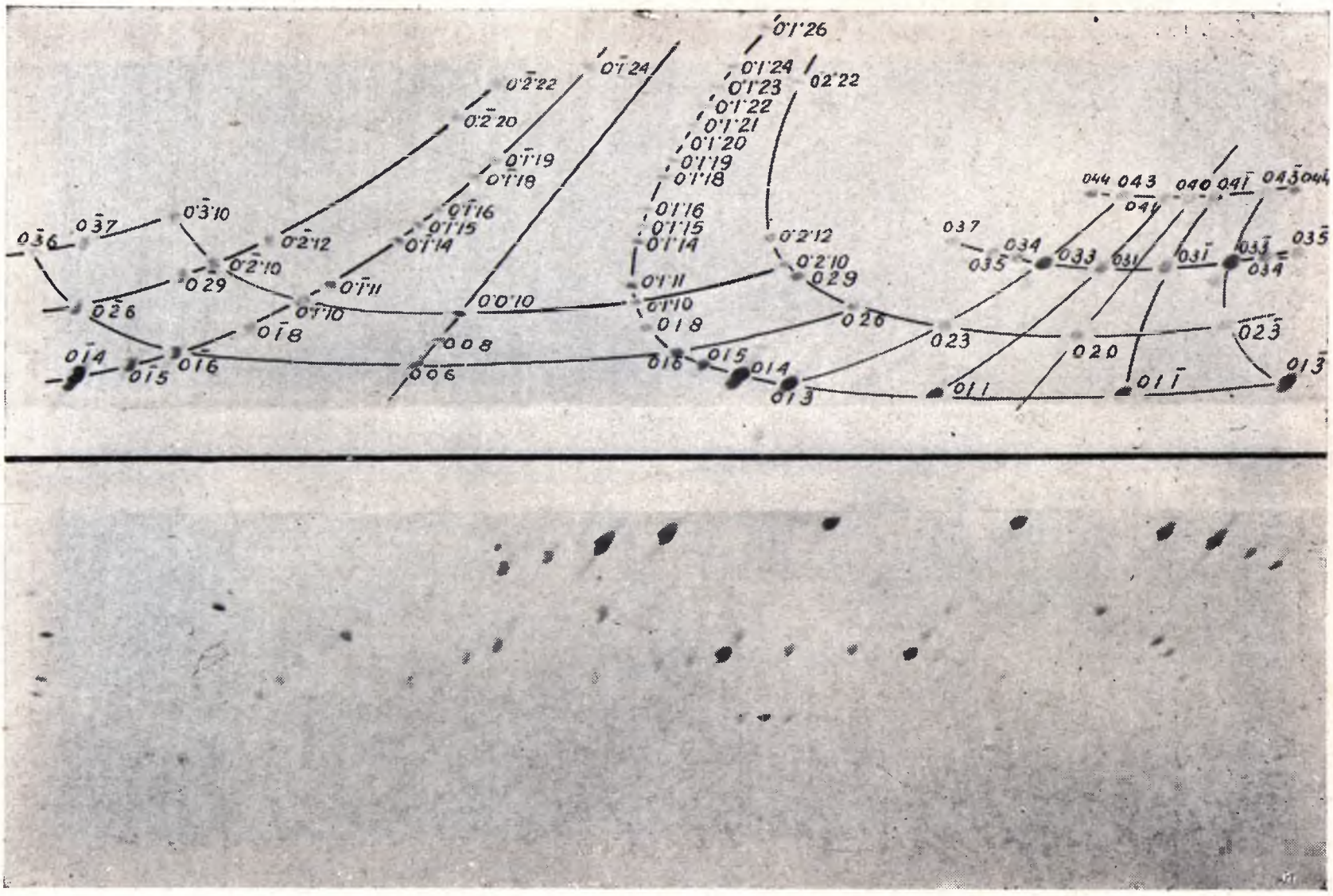


Fig. 7

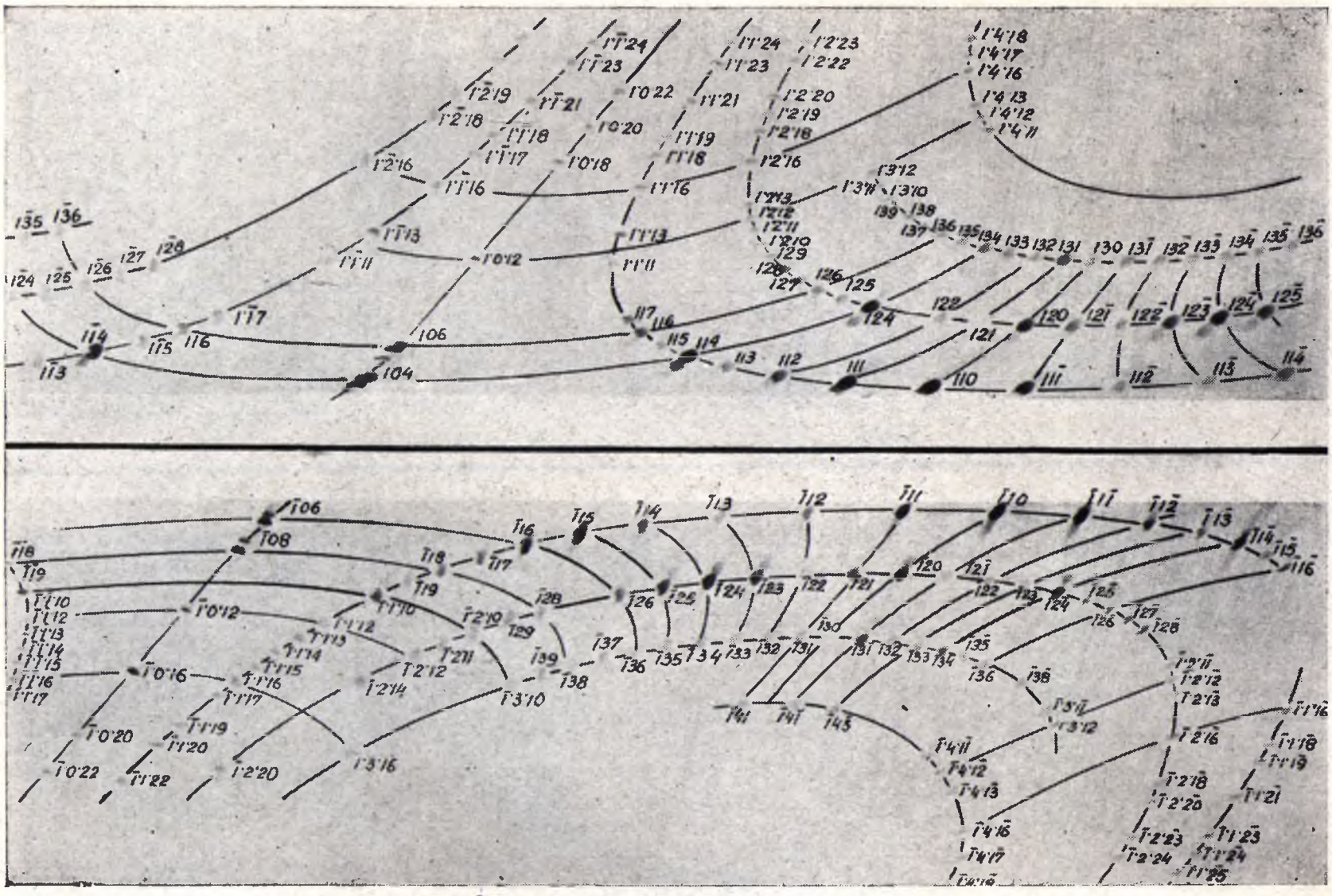


Fig. 8

AKADEMIA MEDYCZNA
BIBLIOTEKA
W ŁODZI

TABLICA IV

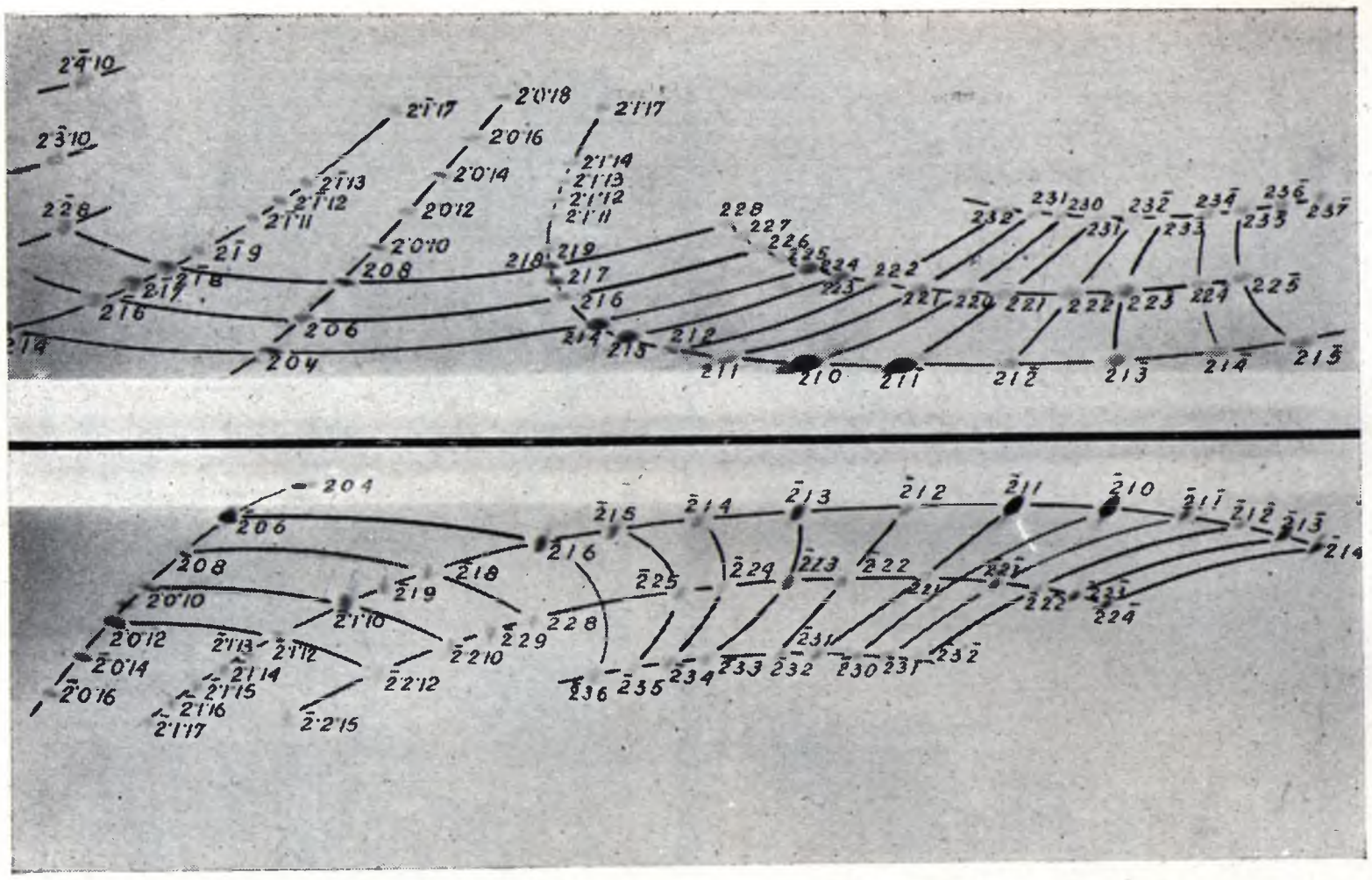


Fig. 9

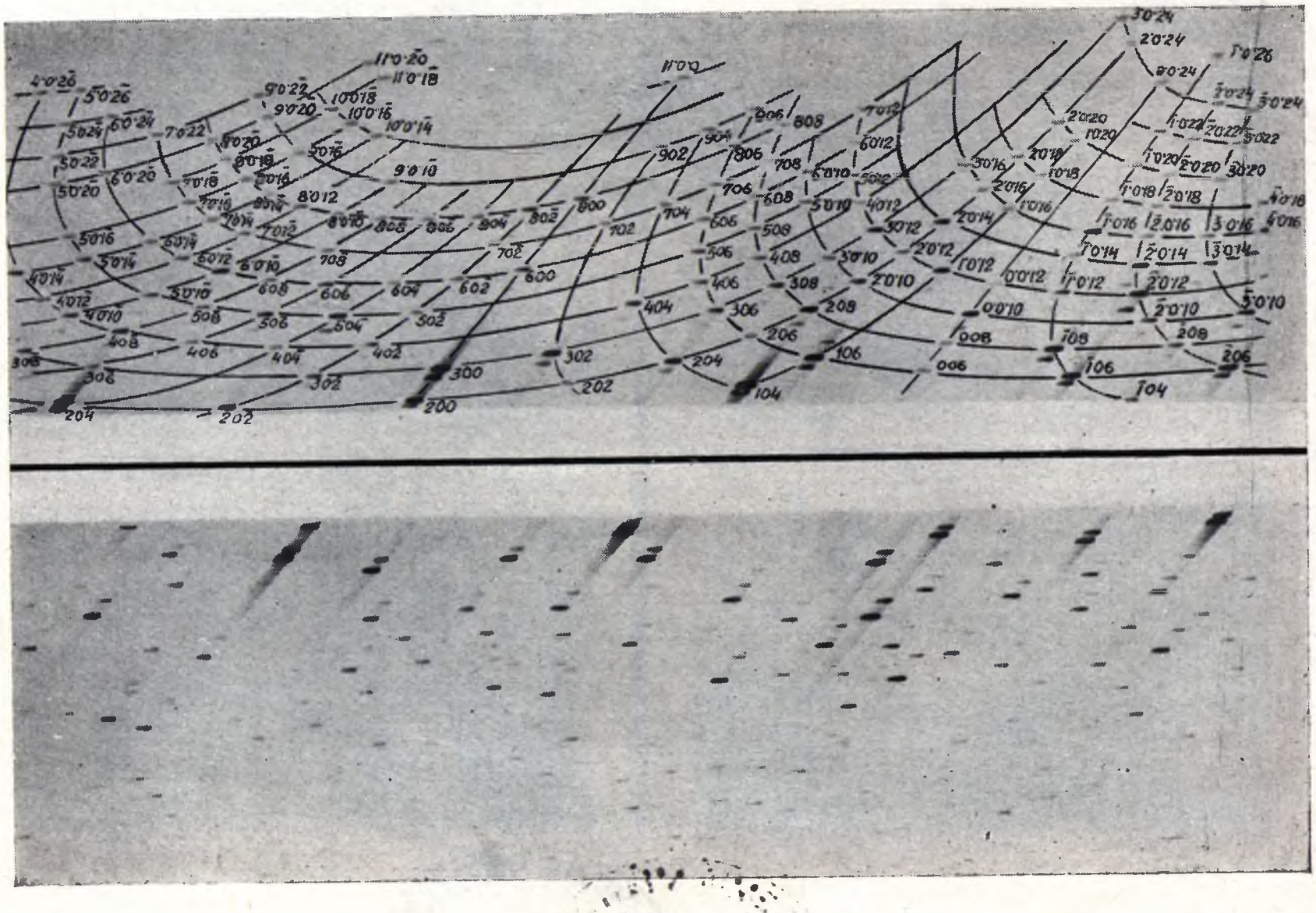


Fig. 10

AKADEMIA MEDYCZNA
BIBLIOTEKA
W ŁODZI

TABLICA V

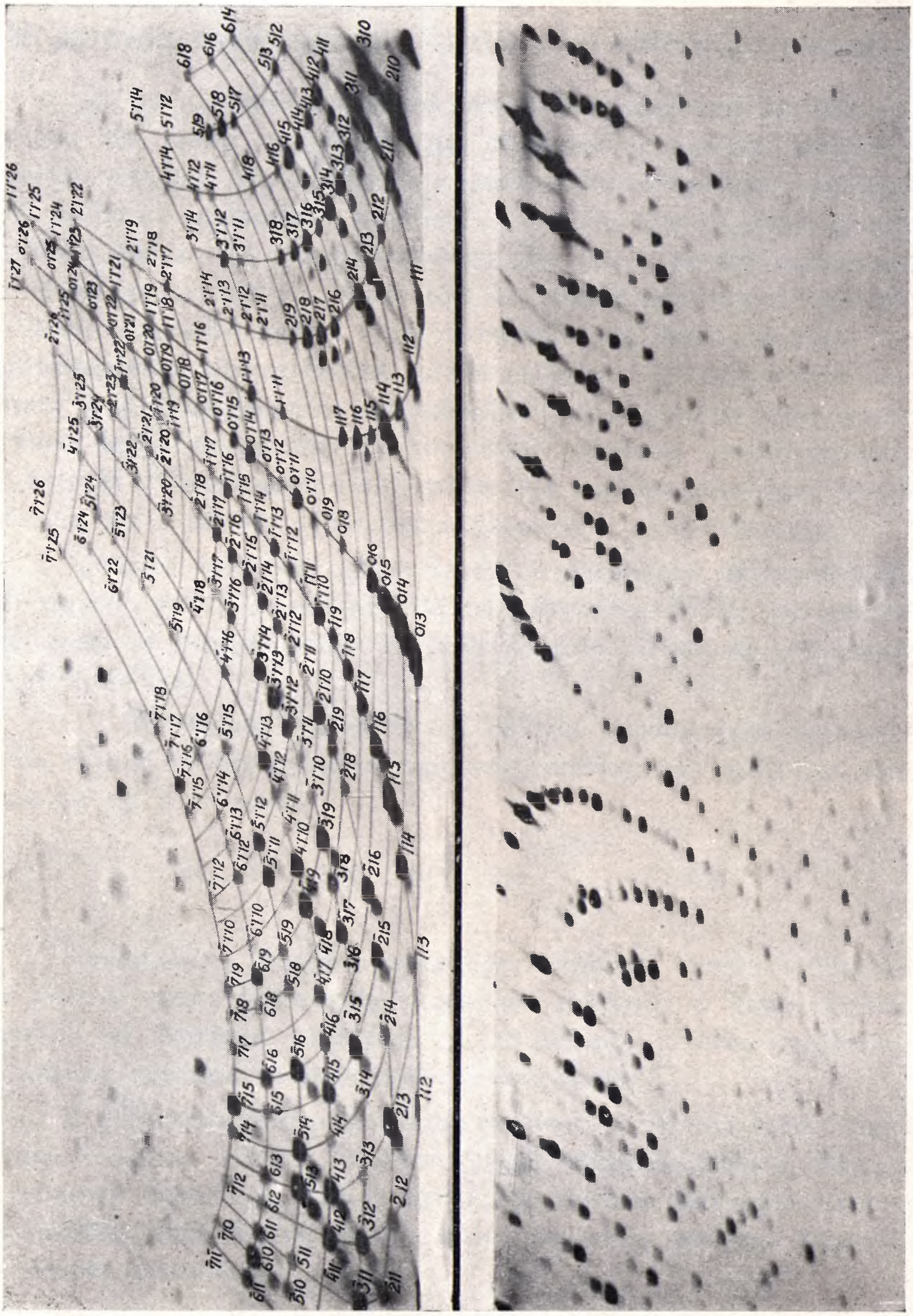


Fig. 11

AKADEMIA MEDYCZNA
BIBLIOTEKA
W ŁODZI

ALEKSY RAUSCH

W sprawie przyrządzania roztworów chlorku cynkowego

Do spraw natury stosunkowo podrzędnej, nad któremi od czasu do czasu wszczyna się dyskusja w prasie fachowej, należy pytanie, czy roztwory chlorku cynkowego, przyrządzane w praktyce aptecznej, powinny być filtrowane, wzgl. w jaki sposób należy je przygotowywać, aby miały postać estetyczną i skład prawidłowy. Niedawno ze strony urzędowej zalecono aptekarzom filtrowanie tych roztworów, co miało na celu ujednostajnienie postępowania praktycznego i co oczywiście musiało być dostatecznie uzasadnione pod względem naukowym. Mimo tego zarządzenie to wywołuje odruchy niezadowolenia i krytyki [1]. Przekonajmy się zatem, jak sprawa powyższa przedstawia się z punktu widzenia naukowego i praktycznego.

Chlorek cynkowy stały, nawet w gatunkach najczystszych, to znaczy, gdyby zawierał li tylko substancję $ZnCl_2$, po rozpuszczeniu w wodzie daje roztwory mętne. Dwie są przyczyny tego zjawiska:

1. W roztworach wodnych chlorku cynkowego, będącego solą zasady słabej i kwasu mocnego, odbywa się hydroliza, stosownie do równania:

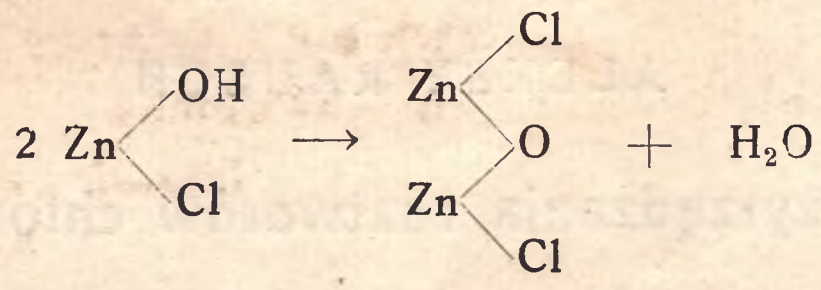
$$ZnCl_2 + H_2O \rightleftarrows Zn\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} + HCl$$

Powstający przytem zasadowy chlorek cynku wypada w postaci osadu białawego, mącącego roztwór, w ilości uzależnionej od stężenia substancji podstawowej. Proces hydrolizy tłumaczy również kwaśną reakcję roztworów.

2. Podczas odparowywania roztworów chlorku cynkowego wraz z wodą uchodzi również część chlorowodoru i dlatego preparaty handlowe $ZnCl_2$ zawierają zwykle nierozpuszczalny w wodzie tlenochlorek cynku, który powstaje podczas odparowywania roztworów:

---

[1]). Zob. wycieczki na ten temat w „Farmacji Współczesnej", 1934 s. 102.



Stopień kwasowości roztworów wodnych chlorku cynkowego, uzależniony, jak widzieliśmy, od procesu hydrolizy, jest niewielki naogół, a jego oznaczenie praktyczne, przynajmniej zapomocą miareczkowania zasadą, jest niewykonalne; bowiem w miarę zobojętniania powstałego podczas hydrolizy chlorowodoru tworzyć się będą coraz to nowe jego ilości tak długo, aż reakcja przebiegnie ku prawej stronie równania.

O stopniu kwasowości roztworów może jednak dać pojęcie oznaczenie stężenia jonów wodorowych metodą pomiaru elektrometrycznego P_H. Weźmy dla przykładu roztwory 15 i 20%-owe chlorku cynkowego. Znaleziono dla nich:

	P_H	*Stężenie jonów wodorowych* [H']
Roztwór 15%-owy	5,39	$4{,}1.\ 10^{-6}$
„ 20% „	5,33	$4{,}7.\ 10^{-6}$

Skoro na podstawie stężenia jonów wodorowych chcielibyśmy sobie wyrobić pojęcie o kwasowości powyższych roztworów w znaczeniu zawartości HCl, to dla roztworu 15%-ego otrzymamy 0,000015 g, dla 20%-ego zaś 0,000017 g HCl w 100 ccm tych roztworów. Kwasowość, jak widać, dla obu przypadków jest prawie jednakowa i bardzo nieznaczna, niewiele odbiegająca od pasa obojętności, dla którego $P_H = 7{,}00$. Już na tej podstawie przewidywać można, iż stopień hydrolizy obu roztworów, a zatem zawartość w nich chlorku cynkowego zasadowego, strąconego w postaci nierozpuszczalnej i mącącego roztwór, będzie nieznaczny.

Mętne roztwory chlorku cynkowego stają się przejrzyste po dodaniu pewnej ilości kwasu solnego, który z jednej strony przemienia chlorek zasadowy na $ZnCl_2$, i którego nadmiar z drugiej strony cofa proces hydrolizy.

Ustalmy niezbędny nadmiar tego kwasu dla obu roztworów chlorku cynkowego o przytoczonem stężeniu:

na 100 ccm roztworu 15%-ego zużyto 2,55 ccm 1-n HCl = 0,09297 g HCl
„ 100 „ „ 20 „ „ 3,41 „ „ HCl = 0,12432 g HCl.

Oznaczenie P_H dla roztworów przejrzystych, otrzymanych przez zakwaszenie, daje wynik następujący:

	P_H	*Stężenie jonów wodorowych* [H·]
Roztwór 15%-owy	3,12	$7{,}6 \cdot 10^{-4}$
„ 20 „	4,66	$2{,}2 \cdot 10^{-5}$

Okazuje się, iż stężenie jonów wodorowych dla roztworu 20%-wego jest mniejsze, niż dla 15%-ego, mimo dodania większej ilości kwasu solnego do wyjaśnienia roztworu. Roztwór bardziej stężony wymagał większej ilości kwasu ze względu na zawartość większej ilości chlorku zasadowego, wzgl. tlenochlorku. Natomiast niższe stężenie jonów wodorowych w roztworze mocniejszym tłumaczy się zmniejszeniem stopnia dysocjacji chlorowodoru z powodu zwiększenia się stężenia jonów chlorowych, powstałych podczas dysocjacji chlorku cynkowego.

Skoroby teraz chodziło o praktyczne rozwiązanie sprawy przyrządzania roztworów chlorku cynkowego na terenie apteki, to przy zastosowaniu w aptece chlorku cynkowego gotowego nasuwają się dwie możliwości. Pierwsza, mniej dla aptekarzy dogodna, polegałaby na tem, aby do roztworów dodawano kwasu w ilościach ściśle wystarczających do wyjaśnienia roztworów, druga natomiast, znacznie prostsza, wymagałaby przesączania roztworów mętnych, czyli usuwania z nich niepożądanego chlorku zasadowego, wzgl. tlenochlorku.

Z dwóch tych sposobów bardziej godnym polecenia jest drugi. Dodawanie kwasu solnego, nawet w postaci jego roztworu normalnego, nie daje gwarancji jednolitości postępowania i wymaga komplikacyj urządzeń. Ocena ilości niezbędnej kwasu będzie tu uzależniona od względów subjektywnych, a wszelki nadmiar kwasu spowoduje nadmierną kwasowość roztworów. Jest prawie pewne, iż przy tego rodzaju postępowaniu każda apteka przygotuje jeden i ten sam roztwór chlorku cynkowego o kwasowości różnej, zwłaszcza jeżeli do wyjaśnienia roztworów będzie używany nie kwas solny normalny, lecz np. zwykły apteczny kwas rozcieńczony[1].

---

[1]), Kontrola aptecznego Acid. hydrochlor. dil. na całym terenie Państwa wykazała, pomijając wymagania farmakopealne, wielką niejednolitość zawartości HCl.

Filtracja roztworów daje praktycznie ten sam wynik, co i zakwaszanie, ale nie nastręcza sposobności do przekwaszenia. Z chwilą bowiem usunięcia z roztworu zhydrolizowanego mętnego chlorku zasadowego, w roztworze pozostanie nadmiar chlorowodoru, równoważny ilości usuniętego osadu; roztwór będzie przejrzysty. Postępowanie to pociągnie za sobą zmniejszenie stężenia soli cynkowej, lecz wzamian za to utrzyma kwasowość roztworu na poziomie jednakowym, uniezależniając ją od następstw postępowania indywidualnego. To są powody, dla których sposób filtracji był bardziej godny polecenia dla praktyki aptecznej.

Pozostałoby tylko stwierdzić, w jakim stopniu filtracja roztworów zuboża je pod względem stężenia chlorku cynkowego w porównaniu z wymaganiami przepisu. Doświadczenie daje na to najlepszą odpowiedź. Z najczystszego chlorku cynkowego Kahlbauma przyrządzono roztwory o rozmaitem stężeniu.

Nr	% $ZnCl_2$	Cechy roztworu
1	1	mętny
2	3	„
3	5	„
4	10	„
5	15	„
6	20	„
7	25	niewielki osad
8	50	przejrzysty
9	0,3	nieznaczny osad
10	0,6	„ „

W roztworach tych oznaczono zawartości $ZnCl_2$ metodą fosforanową i otrzymano następujące wyniki:

Nr	Znaleziono $ZnCl_2$ %			Nr	Znaleziono $ZnCl_2$ %		
1.	0,95322 0,95423	średnio	0,954	6.	19,433 19,497	średnio	19,465
2.	2,7951 2,7956	„	2,795	7.	24,567 24,543	„	24,555
3.	4,5728 4,5674	„	4,570	8.	—	—	
4.	9,0430 9,0452	„	9,044	9.	0,299		
5.	14,6800 14,6940	„	14,687	10	0,602		

W roztworze 50%-wym (Nr 8) cynku nie oznaczono ze względu na jego zupełną przejrzystość. Różnicę pomiędzy zawartością chlorku cynkowego, oznaczoną analitycznie, a wynikającą z przygotowania, należy przypisać własnościom użytego preparatu, przedewszystkiem zaś jego wilgotności. P_H dla wszystkich roztworów mętnych mieściły się w granicach 5—6.

Roztwory mętne przesączono przez sączki z białą opaską (Schleichera i Schülla) i w przesączach przejrzystych oznaczono ponownie zawartość chlorku cynkowego tą samą metodą. P_H roztworów przesączonych mieściły się w tych samych granicach 5—6.

Nr	% $ZnCl_2$ w roztw. mętnym	% $ZnCl_2$ w roztw. przejrzystym	Różnica
1	0,954	0,937	0,017
2	2,795	2,746	0,049
3	4,570	4,496	0,074
4	9.044	8,899	0,145
5	14,687	14,507	0,180
6	19,465	19,307	0,158
7	24,555	24,553	0,002
8	—	—	—
9	0,299	0,295	0,004
10	0,602	0,593	0,009

Oznaczenie Cl w roztworze przesączonym Nr 3 wykazało ściśle równoważny stosunek Zn i Cl.

Przekonywamy się zatem, jak tego zresztą należało oczekiwać również na podstawie poznania stopnia dysocjacji roztworów, iż różnica pomiędzy zawartością chlorku cynkowego w roztworach mętnych i filtrowanych jest tylko minimalna; dla roztworu 1%-ego wynosi ona zaledwie 0,017% i na tym samym niemal poziomie utrzymuje się dla roztworów bardziej stężonych, aż do 10%-ego, poczem jeszcze nieco maleje. Nie potrzeba nikogo przekonywać, iż w pracy aptekarza różnice tego rzędu nie odgrywają żadnej roli praktycznej i nawet przy największych jego wysiłkach w danym przypadku dokładność pracy dalej posunąć się nie może. Zresztą, chcąc być bardzo skrupulatnym, możnaby błędu uniknąć najpierw przez zanalizowanie samego chlorku cynkowego, który nie może być uważany za preparat 100%-owy, zaś podczas przyrządzania roztworów zwiększyć stosownie niezbędną ilość związku w celu wyrównania

nieistotnej zresztą straty, spowodowanej przez filtrację roztworu zhydrolizowanego.

Ze względu na trudność otrzymania chlorku cynkowego suchego, wolnego od tlenochlorku, oraz jego roztworów wolnych od nadmiaru chlorowodoru, J. Fromme-Egeln [1] proponuje przyrządzać roztwór 50%-owy $ZnCl_2$ z pominięciem soli suchej. Do kolby, zawierającej 150 g kwasu solnego 25,75%-ego (odpowiednio do zawartości 38,628 g HCl), wrzuca się 40 g cynku. Po całodziennem staniu w temp. pokojowej roztwór sączy się przez watę, wymywa wodą i stęża do 144,3 g.

150 g HCl 25,75%-ego zawiera	37,555 g Cl
Na to potrzeba teoretycznie	34,618 g Zn
Utworzy się przytem	72,173 g $ZnCl_2$
Należy dodać wody	72,173 g
Otrzymuje się przytem roztworu 50%-ego	144,346 g

W roztworze w ten sposób otrzymanym oznaczono cynk (strącony w postaci węglanu kwaśnego) i chlor (miareczkowo sposobem Mohra). Stwierdzono stosunek ściśle równoważnikowy. Roztwór nie zawierał ani nadmiaru HCl ani też tlenochlorku, reagował na azolitminę kwaśno i przy rozcieńczeniu 20—30-krotną ilością wody nie mętniał. Ciężar właściwy roztworu otrzymanego w 15^0 wynosił 1,554; w $19,5^0$ — 1,550. Wartość, znaleziona przez Kremersa dla roztworu o tem samem stężeniu, wynosiła w $19,5^0$ — 1,566, co skłania do wniosku, iż w roztworze obecny był również tlenochlorek, który rozpuszcza się w stężonym roztworze chlorku cynkowego.

Niema podstaw do negowania wyników ani propozycji Frommego, o ile preparat zostanie przygotowany prawidłowo. Nie widzimy jednak powodu, dla którego należałoby się ubiegać o wprowadzenie tego sposobu do naszej farmakopei. Apteki nasze mogą sobie doskonale radzić, stosując sprawdzony analitycznie czysty chlorek cynkowy suchy i filtrując przyrządzane zeń roztwory wodne. Zalecony przez władze nasze przepis należy uważać za zupełnie dla praktyki odpowiedni i wystarczający pod względem dokładności.

Dział Chemji
Państwowego Zakładu Higjeny

[1]). Pharm. Ztg. 1924, Nr. 17, s. 178.

Zusammenfassung

ALEKSY RAUSCH

Zur Frage der Zubereitung der $ZnCl_2$-Lösungen

Nach teoretischen Erörterungen und experimentellen Beweisen zieht der Verf. den Schluss, dass in der Apothekenpraxis die wässrige $ZnCl_2$-Lösungen filtriert werden können, da die dabei entstehenden Verluste an $ZnCl_2$ praktisch bedeutungslos sind. Das Bestreben des Apothekers zur grösseren Genauigkeit in diesem Beispiel ist überflussig, obwohl sie schliesslich zu erhalten ist durch nötige Korrektur. Die amtliche Verordnung, welche die Filtration der genannten Lösungen vorschreibt, ist daher als zutreffend und vom Standpunkte der Genauigkeit als genügend anzusehen.

Chemische Abteilung
des Staatlichen Hygiene-Instituts

ADAM SPORZYŃSKI

O pewnych β-chlorowcopochodnych estrów kwasów siarkowych

W piśmiennictwie chemicznem opisano dotychczas [1] kilka chlorowcopochodnych estrów kwasu siarkawego i siarkowego, a mianowicie:

$(ClCH_2CH_2O)_2SO$, $(ClCH_2CH_2O)_2SO_2$, $(BrCH_2CH_2O)_2SO$

Związki tego typu otrzymuje się działaniem np. chlorku tionylowego na chlorhydrynę glikolu, przyczem w zależności od warunków reakcji powstają bądź związki powyższe (I), bądź też wytwory podstawienia niecałkowitego, a mianowicie estry kwasu β-chlorosulfinowego (II):

I. $SO(CH_2CH_2Cl)_2$ II. $ClSO.OCH_2CH_2Cl$

W temperaturze wyższej i przy nadmiarze chlorhydryny otrzymuje się związek I, w temp. zaś niższej i nadmiarze chlorku tionylowego II [2]. Jeżeli zamiast chlorku tionylowego użyjemy chlorku sulfurylowego, otrzymamy estry kwasu siarkowego.

---

[1]). *Levaillant*, C. r. **187,** 730—2; **189,** 465—7; **190,** 54—7; **197,** 335—7 i 648—51; *Nekrasow i Komissarow*, J. Pr. (2) **123,** 160—68. [2]). *Komissarow*. Ż. obszcz. chim. **3,** 309 (1933).

Zamiast chlorhydryny glikolu stosować można w tym celu również azotyn β-chloroetylowy [1];

$$ClCH_2CH_2ONO + SOCl_2 = ClCH_2CH_2O.SOCl + NOCl$$
$$SOCl_2 + 2ClCH_2CH_2ONO = (ClCH_2CH_2O)_2SO + 2NOCl$$

Jak widzimy, nie otrzymano dotychczas estrów wyżej chlorowanych; na podstawie danych piśmiennictwa [2] wiadomo, że nie można otrzymać ich drogą chlorowania. Jeżeli bowiem chlorowanie siarczanów alkilowych będziemy prowadzili na zimno, otrzymamy estry kwasów chlorosulfonowych:

$$SO_3R_2 + Cl_2 = RCl + ClSO_3R$$

Przy chlorowaniu zaś na gorąco (120—140°) powstaje jako wytwór główny siarczan metylu obok małych ilości estru kwasu chlorosulfonowego:

$$2SO_3(CH_3)_2 + Cl_2 = 2CH_3Cl + SO_2 + SO_4(CH_3)_2$$

Powstający początkowo ester kwasu chlorosulfonowego w temperaturze wyższej musi reagować z siarczanem:

$$ClSO_3R + SO_3R_2 = RCl + SO_2 + R_2SO_4$$

Na drodze chlorowania nie można więc otrzymać estrów wyżej chlorowanych. Należało zatem wyjść z produktu już chlorowanego. np. CCl_3CH_2OH (wzgl. CBr_3CH_2OH) i poddać go działaniu chlorku tionylowego lub sulfurylowego, otrzymując w ten sposób estry wielopodstawione kwasu siarkawego i siarkowego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Siarczyn trój-β-chloroetylowy $(CCl_3CH_2O)_2SO$

100 g alkoholu trój-β-chloroetylowego ogrzewano kilka godzin z 65 g $SOCl_2$. Po kilku destylacjach wydzielono frakcję wrzącą w 139,5—140° (5mm, t. popr.) w ilościach 65 g (55% wydajności). Blado-żółta, gęsta ciecz o charakterystycznym zapachu, ciemniejąca podczas przechowywania; frakcja poprzedzająca (w ilości 16 g) wrzała w granicach 133—139° (5 mm).

Wytwór jest bardzo łatwo rozpuszczalny w alkoholu, eterze, eterze naftowym, chloroformie, benzenie, acetonie; nie miesza

---

[1]). D. R. P. 459738. [2]). *Levaillant.* C. r. **189,** 465—67.

się z wodą i rozcieńczonym roztworem sody; 10%owy ług sodowy zmydla go na gorąco. Czysty produkt topi się w 6—7°.

Analiza. Znal. S — 9,20%. Cl — 62,0%. Oblicz. S — 9,30%. Cl — 61,7%.

$$d\ \frac{21{,}5^0}{4^0} = 1{,}6766$$

$n_\alpha = 1{,}50742$	$MR_\alpha = 61{,}25$
$n_\beta = 1{,}51775$	$MR_\beta = 62{.}30$
$n_D = 1{,}51048$	$MR_D = 61{,}57$

Dla sprawdzenia wyników obliczono refrakcję cząsteczkową tego związku, uwzględniając udział grupy O—SO—O, podany przez Streckera i Spitalera[1], refrakcję zaś atomową poszczególnych pierwiastków uwzględniono według Landolta.

Obliczono:	Znaleziono:
MR = 60,52	61,25
MR = 61,59	62,30
MR = 60,87	61,57

Widzimy więc, że wartości obliczone dość dobrze zgadzają się z wynikami, znalezionemi doświadczalnie.

Siarczan trój-β-chloroetylowy $(CCl_3CH_2O)_2SO_2$

Związek ten próbowano otrzymać dwiema metodami: zapomocą utleniania wyżej opisanego siarczynu oraz działaniem chlorku sulfurylowego na alkohol trój-β-chloroetylowy.

I. Do roztworu 34,5 g siarczynu w 50 ccm acetonu i 37 ccm 10%-ego H_2SO_4 wkroplono przy mieszaniu roztwór 11,0 g nadmanganianu potasowego w 150 ccm acetonu; roztwór brunatnieje, ale nie rozgrzewa się. Masę reakcyjną przesączono, z przesączu odpędzono w próżni aceton, wyciągnięto dwukrotnie eterem, wymyto kilkakrotnie wodą, wysuszono siarczanem sodu i odpędzono eter. Pozostałość, która wykazywała tendencję do krystalizacji, oziębiono stałym dwutlenkiem węgla; ponieważ jednak tylko część produktu się zestaliła, poddano go destylacji próżniowej.

1) frakcja 56°/10 mm 9,5 g
2) „ 151—154°/10 mm 4,5 g
3) „ 154—155°/10 mm 7 g zestala się.

---

[1]). B. **59,** 1754—75 (1926).

W wyniku destylacji otrzymano zatem alkohol trójchloroetylowy (frakcja 1) skutkiem hydrolizy siarczynu, niewielką ilość nieprzereagowanego siarczanu (frakcja 2) i wreszcie wytwór reakcji (frakcja 3), czyli siarczan trój-β-chloroetylowy. Po krystalizacji z wodnego alkoholu otrzymano go w postaci białych, bezwonnych igiełek o p. t. 118,5—119,5° (z poprawką).

Analiza. Znal. Cl—58,38%; S—9,15%. Oblicz. Cl—58,96%; S—8,88%.

II. 20 g alkoholu trójchloroetylowego ogrzewano parę godzin z 6 ccm SO_2Cl_2 i 12 g pirydyny, dodanej w celu związania HCl. Wytwór reakcji rozcieńczono wodą, wyciągnięto dwukrotnie eterem, osuszono i odpędzono eter; pozostałość częściowo zestala się. Po oziębieniu wytwór przesączono i pozostałość przekrystalizowano z alkoholu. P. t. 118,5 — 119,5° (z popr.). Zmieszany z wytworem otrzymanym metodą poprzednią, topił się identycznie.

Analiza. Znal. Cl—58,08%; S—8,86%. Oblicz. Cl—58,96%; S—8,88%.

Okazuje się zatem, iż oba te wytwory są jednym i tym samym związkiem, mianowicie — siarczanem trój-β-chloroetylowym. Wspomnieć jeszcze należy, iż w piśmiennictwie chemicznem brak jest wzmianek o przejściu od siarczynów alkilowych do siarczanów na drodze utleniania; stosując jednak metodę wyżej opisaną, udaje się, choć z małą wydajnością, przeprowadzić to przejście.

Siarczyn trój-β-bromoetylowy $(CBr_3CH_2O)_2SO$

Po kilkakrotnych próbach otrzymano ten związek z dobrym wynikiem w sposób następujący:

8,0 g alkoholu trójbromoetylowego ogrzewano pewien czas z 1,8 g $SOCl_2$. Wytwór reakcji wymyto wodą i przekrystalizowano z alkoholu. Białe płatki o p. t. 81—81,5° (z popr.) bardzo łatwo rozpuszczalne w czterochlorku węgla, acetonie, eterze, benzenie, dość trudno w eterze naftowym i alkoholu.

Analiza. Znal. Br — 78,5%; S — 5,29%. Oblicz. Br—78,4%; S—5,24%.

Panu Profesorowi E. Gryszkiewiczowi-Trochimowskiemu składam serdeczne podziękowanie za wskazówki i rady, udzielone mi podczas pracy.

Warszawa, Politechnika
Zakład Technologji Organicznej II-ej

Zusammenfassung

ADAM SPORZYŃSKI

Über einige β-Halogenderivate der Schwefelsäureestern

Es wurde die Darstellung folgender Verbindungen beschrieben.

1. $(CCl_3.CH_2.O)_2SO$ — durch Erwärmen von β-Trichloraethylalkohol mit $SOCl_2$. F. 6—7°, löslich im Alkohol, Aether, Petrolaether, $CHCl_3$, Benzol und Aceton.

2. $(CCl_3.CH_2.O)_2SO_2$ — durch Oxydation der vorstehenden Verbindung mit Na-Permanganat in Acetonlösung bei Gegenwart von H_2SO_4, sowie aus dem Trichloraethylalkohol durch Erwärmen mit $SOCl_2$ und Pyridin. F. 118,5—119,5° (korr.).

3. $(CBr_3.CH_2.O)_2SO$ — durch Erwärmen von Tribromaethylalkohol mit $SOCl_2$. Weisse Blättchen. F. 81—81,5° (korr.). Löslich in CCl_4, Aceton, Aether, Benzol, ziemlich schwierig in Petrolaether und Alkohol.

Technische Hochschule, Warschau
II. Laborat. der Chem. Technologie

STANISŁAW JURKOWSKI

Polska parafina ciekła do użytku wewnętrznego

Nasz przemysł naftowy usiłował od dość dawna wyprodukować parafinę ciekłą do użytku wewnętrznego. Było to zupełnie uzasadnioną jego ambicją ze względu na wysoki poziom przetwarzania technicznego wytworów destylacji naszej ropy naftowej i konieczność zaspokojenia potrzeb lekarskich przetworem krajowym zamiast amerykańskiego.

Nie wdając się w rozważania nad trudnościami, jakie przemysł ten miał do pokonania w tych usiłowaniach, należy przyznać, iż musiało upłynąć sporo czasu, zanim zdołano osiągnąć cel ostateczny. Było to tembardziej trudniejsze wobec panującego przeświadczenia, iż ropa nasza nie może dostarczyć parafiny dorównującej amerykańskiej ani pod względem chemicznym ani też z punktu widzenia ogólnych własności podstawowych, wysuwanych dla oleju przeznaczonego dla celów lekarskich.

W ciągu szeregu lat Dział Chemji P. Z. H. miał wielokrotnie sposobność analizowania parafin ciekłych krajowych, wyprodukowanych przez kilka firm. Przetwory te, jakkolwiek wolne

od zarzutu pod względem rafinerji chemicznej, faktycznie ustępowały amerykańskiemu we własnościach fizycznych i niektórych chemicznych, przedewszystkiem zaś były rzadkie, co ujemnie wpływało na ich własności smakowe i działanie smarne.

Według poglądów dzisiejszych różnica pomiędzy parafiną amerykańską i europejską polega zasadniczo na przewadze węglowodorów alifatycznych wyższych o wzorze ogólnym C_nH_{n+2} w pierwszej, podczas gdy w drugiej przeważają węglowodory naftenowe o wzorze C_nH_{2n}, a więc cykliczne. Do tej drugiej kategorji należą zatem nasze parafiny krajowe oraz kaukazkie. Ze względu na zupełną odporność chemiczną tych obu szeregów węglowodorów w warunkach biochemicznych ustroju należy powątpiewać, czy powyższa odrębność obu szeregów parafin może mieć jakiekolwiek znaczenie pod względem chemicznym, a więc także i farmakologicznym. Na plan pierwszy przy porównaniu wysuwa się zapewne li tylko działanie fizyczne parafin na przewód pokarmowy i z tego głównie punktu widzenia winna być oceniona wartość obu szeregów olejów parafinowych. Jest to łatwe do wykonania na drodze doświadczeń bezpośrednich, które, jak to obecnie sądzić można zgóry, nie mogą dla naszej parafiny wypaść ujemnie. Do wniosku tego upoważniają badania przetworów stopniowo udoskonalonych, a ostatnio zwłaszcza wyprodukowanych przez firmy „Karpaty" i "Galicja". Pierwsza z tych firm rozpowszechnia swą parafinę do użytku wewnętrznego za pośrednictwem firmy „Glimar" pod nazwą Homolu, druga zaś pod nazwą Paraffinum liquidum pro usu interno.

Oleje parafinowe, jako mieszaniny węglowodorów nasyconych odpornych na działania chemiczne, mogą ulegać jedynie oddziaływaniu środków chemicznych bardzo energicznych i to w warunkach zgoła specjalnych, przytem ich uzdolnienie do reagowania maleje w miarę wzrostu ciężaru cząsteczk. poszczególnych węglowodorów mieszaniny. Z tego powodu również i badanie chemiczne olejów tych jest proste: lekospisy uwzględniają próby jakościowe na związki uboczne, pochodzące z procesów oczyszczania chemicznego, na obecność węglowodorów nienasyconych oraz domieszkę rozmyślną olejów zmydlających się. To

jest prawie wszystko. Większe znaczenie zdaje się mieć jednakże stwierdzenie własności fizycznych olejów, jak gęstość, wzgl. ciężar właściwy, lepkość *, spółczynnik załamania światła, wreszcie temp. wrzenia, gdyż one mogą decydować nie tylko o użyteczności ich do celów lekarskich, lecz także i o pochodzeniu, czyli typie. Z pośród własności tych w warunkach aptecznych oznaczyć się daje tylko ciężar właściwy i przeprowadzić destylację olejów parafinowych, wzgl. oznaczyć przybliżoną temp. wrzenia. Decydujące dla poznania natury olejów oraz ich rzeczywistej użyteczności dla celów lekarskich oznaczenie lepkości wymaga posiadania kosztownych wiskozymetrów, bądź Englerowskiego bądź też Höpplerowskiego. Pierwszy z nich byłby dla pracowni aptecznych zupełnie bezużyteczny z braku możności jego zastosowania do innych również celów, drugi zaś przydaćby się mógł lepiej, lecz obecnie jeszcze również użyteczność jego byłaby ograniczona. Nie można zatem stawiać wymagania, aby przyrządy tego rodzaju miały laboratorja apteczne obowiązywać przepisowo.

Opisując cechy zewnętrzne zbadanych przez nas olejów należy zaznaczyć, iż wszystkie one przedstawiają się jako ciecze ołeiste zupełnie bezbarwne, bezwonne i pozbawione dostrzegalnego smaku. Oczywiście, że wartość tak grubej oceny fizjologicznej jest względna i ma znaczenie czysto „praktyczne". Jeżeli smak ma być wyrazem stopnia oczyszczenia olejów, to naturalnie większą wartość należałoby przypisać stwierdzeniu stopnia czystości na drodze chemicznej. Od stopnia czystości zależy też i bezbarwność przetworów, posunięta tak daleko, iż przestają one absorbować widzialne promienie świetlne. Światło dostrzegalne obejmuje promienie świetlne od 7000 Å (czerwień) do 4000 Å (fiolet), zatem oczyszczenie olejów posunięte być

*). Pozostajemy przy nazwie **„lepkość"** dla terminu **„Viscosität"**, z braku w słownictwie naszem odpowiedniejszego. Język rosyjski ma doskonałe określenie **„wiazkost"**, które możnaby uważać za odpowiednik polskiej **„grzęzkości"** od czasownika **„grzęznąć"** lub przymiotnika **„grzęzki"**. W żadnym razie jednak nie można zgodzić się na przyjęcie terminu **„wiskoza"**, który coraz częściej przemyca się do naszego piśmiennictwa, gdyż po pierwsze jest on tylko zmianą wyrazu obcego podobnego, powtóre oznacza ściśle określoną substancję chemiczną. *Redakcja*

musi tak daleko, aby ewentualna absorbcja zachodziła przy długości fali mniejszej niż 4000 Å, czyli w części pozafioletowej. Węglowodory nasycone, stanowiące składniki główne olejów parafinowych, nie pochłaniają światła wcale, ani dostrzegalnego ani ultrafioletowego. Na podstawie współczynnika absorbcji możnaby zatem wnioskować o zanieczyszczeniu olejów substancjami ubocznemi. Sprawą tą zajmowali się doświadczalnie Svend Aage Schou i Ingeborg Bendix-Nielsen [1]. Stwierdzili oni stałą należność pomiędzy spółczynnikiem absorbcji i natężeniem zabarwienia w próbie z kwasem siarkowym i wnoszą, iż badanie absorbcji możnaby uznać za zbędne i dające się zastąpić przez o wiele prostsze badanie chemiczne. Gdyby jednak nie to, że oznaczanie spółczynnika absorbcji wymaga specjalnych urządzeń, a więc jest kłopotliwe, miałoby ono rację bytu; próba z kwasem siarkowym ogranicza się bowiem tylko do bardzo szczupłej skali barwnej, natomiast badanie absorbcji daje objektywny wyraz liczbowy czystości olejów, stanowi zatem czynnik o wysokiem znaczeniu.

Próby chemiczne dla olejów zbadanych wykonano według ostatniego wydania Farmakopei Szwajcarskiej (V, 1933): ta bowiem o normach dla parafin ciekłych traktuje najobszerniej i w sposób zgodny z wymaganiami, jakie przyjęły się również i u nas. Sposób wykonania poszczególnych prób przedstawia się jak następuje.

Próba ze stężonym H_2SO_4 (zanieczyszczenia organiczne, węglowodory nienasycone). W probówce zaopatrzonej w korek doszlifowany, wypłukanej bezpośrednio przed doświadczeniem gorącym, stęż. kwasem siarkowym, ogrzewa się w łaźni wodnej w ciągu 10 min. 3 ccm parafiny z 3 ccm stęż. kwasu, przy częstem wstrząsaniu.

Warstwa kwasu może barwić się co najwyżej jasno-żółto, nigdy zaś brunatno.

Próba na utlenialność (zanieczyszczenia organiczne). — W próbówce z korkiem doszlifowanym miesza się 3 ccm parafiny, 3 ccm wody i 1 kroplę 0,1-n nadmanganianu potasowego. Mieszaninę, wstrząsaną silnie co pewien czas, ogrzewa się w ciągu

[1]). Arch. d. Pharm. **272**, 765 (1934).

5 minut w łaźni wodnej. Warstwa wodna nie powinna się odbarwiać.

Próba na zanieczyszczenia nieorganiczne. — 5 ccm oleju wytrząsa się mocno w rozdzielaczu z 20 ccm wody wrzącej w ciągu 1 minuty. Wyciąg wodny bada się na reakcję, chlorki i siarczany. 10 ccm wyciągu wodnego nie może barwić się od 2 kropel fenolftaleiny (zasady), a po dodaniu 1 kropli 0,1-n NaOH barwić się musi różowo (kwasy). Obecność chlorków i siarczanów jest niedopuszczalna.

Próba na związki siarki. — 3 ccm parafiny miesza się z 2 kroplami zasadowego octanu ołowiawego i 2 ccm alkoholu abs. i ogrzewa w 70^0 w ciągu 10 min., często skłócając. Ciecz nie powinna brunatnieć.

Próba na nitronaftalen i barwniki smołowe. — 3 ccm parafiny wytrząsa się silnie z 20 ccm alkoholu i wyciąg alkoholowy odparowuje w parowniczce porcelanowej z łaźni wodnej. Nie powinny pozostać kryształki żółte (nitronaftalen), zaś od dodania 2 kropel HCl rozc. (około 2-n) nie powinno wystąpić zabarwienie czerwone (barwniki).

Próba na tłuszcze zmydlające się i żywice. — 3 ccm parafiny gotuje się przy częstem skłócaniu z 10 ccm ługu sodowego w ciągu 2 minut. Warstwa wody po ostygnięciu nie powinna mętnieć ani wydzielać osadu przy dodaniu 15 ccm HCl rozcieńczonego.

Zbadanie porównywanych przez nas parafin w myśl powyższych przepisów dało wynik następujący (tabl. I).

TABELA I

Próba na	Homol „Glimar"	Nujol „Nobel"	Paraffin. liquidum „Galicja"
Reakcja (zasady i kwasy) . . .	obojętna	obojętna	obojętna
Zanieczyszczenia organ. (z $KMnO_4$)	ujemna	ujemna	ujemna
Chlorki i siarczany	„	„	„
Związki siarki	„	„	„
Nitronaftalen, barwniki smołowe .	„	„	„
Tłuszcze zmydlające się i żywice	„	„	„
Zanieczyszczenia organiczne i węglowodory nienasycone (z H_2SO_4)	Kwas zabarwiony słabo na kolor żółto-brunatnawy, olej niezmieniony		Kwas zabarwiony żółto-brunatnawo, olej lekko opalizuje

Jak widać z wyników, wszystkie trzy badane parafiny są równowartościowe z punktu widzenia wymagań farmakopei.

Z własności fizycznych oznaczono spółczynniki załamania światła, ciężar właściwy, zawartość frakcyj wrzących poniżej 360° oraz lepkość. Większość farmakopej podaje tylko normy dla ciężaru właściwego, dopuszczając wartości blizkie, choć niejednakowe, np.:

Amerykańska około 0,900 (przy 25°)
Angielska od 0,880 — 0,895 $(d\,^{15,5}_{15,5})$
Austrjacka powyżej 0.8880
Francuska około 0,8875
Niemiecka VI 0,881
Projekt Polski 0,880
Rosyjska (1910) od 0,880 do 0,885
Szwajcarska od 0,880 do 0,895
Z. S. R. R. nie niżej 0,885

O lepkości wspominają tylko Farmakopea Szwajcarska, przepisując jako normę co najmniej 100 centipoise, oraz Angielska, według której parafiny ciekłe winny posiadać lepkość, odpowiadającą co najmniej 260 R (sekund Redwooda) czyli 60 cp. w 37,8° Sądząc z lepkości parafin polskich, normę tę należałoby pokaźnie zwiększyć (conajmniej do 150 cp.).

Norm dla łamliwości światła nie podaje dotychczas żadna z farmakopej, mimo iż własność ta, jako addytywna, miałaby dla oceny parafin duże znaczenie. Z porównania bowiem spółczynników załamania światła węglowodorów alifatycznych i naftenowych o tym samym ciężarze cząsteczkowym widać, iż spółczynnik ten zawsze jest wyższy dla ostatnich, niż dla pierwszych. Wynika stąd, iż parafiny ciekłe o przewadze weglowodorów naftenowych, a więc nasze krajowe i kaukaskie, mają spółczynnik ten wyższy, niż parafiny amerykańskie. Znajomość łamliwości światła pozwala zatem orjentować się o stosunku jakościowym i ilościowym węglowodorów obu typów powyższych, występujących w parafinach ciekłych. Znajomość cechy powyższej miałaby zdaniem naszem znaczenie o wiele większe, niż znajomość absorbcji świetlnej.

O destylacji normalnej nie wspomina żadna z farmokopej. Podają one tylko normy temperatur wrzenia parafin, utrzymane w granicach niejednakowych, np. Francuska od 335 do 440°, Niemiecka, Rosyjska i Austrjacka powyżej 360°, Szwajcarska powyżej 320°, Projekt Polski powyżej 360°, Amerykańska i Angielska nie podają żadnych norm.

Pomijając to, że norma farmakopei Szwajcarskiej wydaje się być nieco za nizką, zalecone przez nią badanie jest racjonalne, gdyż ma do pewnego stopnia charakter ilościowy [1]) i przepisuje specjalne urządzenie do destylacji.

W badaniu parafin naszych zaniechano również oznaczenia temperatur wrzenia i zastąpiono je destylacją, dokonywając jej w warunkach ściśle jednakowych dla poszczególnych olejów.

Za kryterjum przyjęto temp. 360° w myśl norm obecnie u nas obowiązujących. Aparaturę destylacyjną, wobec braku jakichkolwiek miarodajnych zaleceń, zdecydowano się przystosować do norm obowiązujących przemysł naftowy, wprowadzając niezbędne zmiany.

Refrakcja. — Oznaczenie wykonano zapomocą refraktometru Abbego i refr. masłowego Zeissa.

	Spółcz. załamania ($N_{17,5}$)	*Stopień refr. masłowego*
Homol „Glimar"	1,4843	90,6
Paraffin. liq. „Galicja"	1,4834	88,9
Nujol „Nobel"	1,4769	77,6

Jak widać, różnica pomiędzy parafiną amerykańską i polskiemi jest wydatna, uchwytna wyraźnie zwłaszcza przy wyrażeniu refrakcji w stopniach refraktometru masłowego. Wynik jest zgodny z przewidywaniem, omówionem wyżej.

Ciężar właściwy. — Oznaczenie wykonano metodą piknometryczną i zapomocą wagi Westphala-Mohra. Uzyskano w ten sposób sprawdzian użyteczności do powyższego celu wagi Mohra, o wiele łatwiejszej i szybszej w użyciu, zwłaszcza w laboratorjach aptecznych.

---

[1]). Powiedziano tam (str. 702): „poniżej 320° nie powinno się nic oddestylować".

Nazwa oleju	Piknometrycznie		Wagą W-Mohra
	$d_{\frac{15}{4}}$	$d_{\frac{15}{15}}$	$d_{\frac{15}{15}}$
Homol	0,88889	0,88967	0,8890
Paraffin. liquid. . .	0,88587	0,88664	0,8862
Nujol	0,86999	0,87076	0,8705

Destylacja normalna [1]). — Ze względu na wysoką temp. par zgęszczających się w chłodnicy, usunięto jej płaszcz wodny i pozostawiono tylko samą rurkę wewnętrzną, jako chłodnicę powietrzną. Okazało się jednak, iż samo oznaczenie temp. wrzenia cieczy tak wysoko wrzących, jak oleje parafinowe, nie daje w tych warunkach rękojmi ścisłości. Ciecz rozgrzana silnie płomieniem bunzenowskim wrzała wprawdzie, lecz nawet po upływie pół godziny wcale nie destylowała się w temp. bliskiej 360°. Naskutek tak długiego ogrzewania następował rozkład węglowodorów i wreszcie destylowała się nie właściwa ciecz, lecz wytwory jej rozkładu, ciekłe i gazowe. W zależności więc od czasu ogrzewania, ilości frakcyj zebranych, wrzących znacznie poniżej 360°, za każdym razem były zupełnie inne, pozostałości zaś zmieniały się rozmaicie, zależnie od stopnia zwęglenia. Z powyższych względów urządzenie destylacyjne zmieniono o tyle, że górną część kolby wraz z szyjką owinięto sznurem azbestowym i usunięto zupełnie osłonę metalową, która, jak okazało się, zupełnie nie wystarcza jako izolacja cieplna górnej części kolby. Chcąc utrzymać warunki zalecone dla destylacji normalnej, należało wprowadzić jeszcze pewną nieznaczną zmianę, mianowicie, trzeba było usunąć płytkę azbestową i ogrzewać kolbę bezpośrednio płomieniem. Doprowadzenie bowiem cieczy do wrzenia po przez płytkę wymagało znacznie więcej czasu, co kolidowało z normą dla czasu pojawienia się pierwszej kropli destylatu od początku ogrzewania (5 minut), czyli rozpoczęcia się destylacji. Dzięki zmianom powyższym udało się wykonać destylację normalną badanych ole-

[1]). Normy przetworów naftowych i normalne metody ich badania 1933, s. 331.

jów w ciągu 12 — 13 minut, stosując za każdym razem po 75 ccm cieczy.

Przebieg destylacji był następujący. Pierwszą kroplę destylatu zauważono u wylotu rurki już około 160—170°, jednakże nie spadała ona do odbieralnika. Wyraźna destylacja rozpoczynała się dopiero powyżej 270°, przyczem rtęć termometru równomiernie i bardzo szybko dążyła ku górze, nie zatrzymując się po drodze. Wskazywało to na brak większych ilości frakcyj wrzących poniżej 360°. Prócz cieczy do odbieralnika przenikały również i gazy, co łącznie ze wzmagającem się brunatnieniem oleju ogrzewanego świadczyło o jego pirogenetycznym rozkładzie, rozpoczynającym się pod ciśnieniem zwykłem już około 270°.

Ilości destylatu zebrane poniżej 360° i obliczone w % % wagowych wyniosły: dla Homolu 3,6
„ Paraffin. liquid. . 3,6
„ Nujolu 8,7

Liczby powyższe nie tyle są miarą zawartości w olejach węglowodorów wrzących poniżej 350°, ile raczej wykładnikiem stopnia ich rozkładu pirogenetycznego. Wskazówkę orjentacyjną co do zawartości składników wrzących niżej stanowićby mógł raczej stosunek ilości destylatu do obfitości gazów, uchodzących z kolby. Można było zauważyć, że najmniej gazów wydzielał Nujol, najwięcej zaś Homol. Intensywność zabarwienia reszty cieczy pozostałej w kolbie posuwała się w tym samym kierunku, natomiast ilości destylatu w kierunku odwrotnym. Wnosić stąd można, iż Nujol zawiera najwięcej składników wrzących poniżej 360°. Zjawisko to może pozostawać w zależności od niewłaściwego „wycięcia" frakcji podczas przygotowania destylatu wyjściowego w czasie produkcji.

Lepkość. — Badanie wykonano zapomocą wiskozymetru Höpplera (model przemysłowy). Zasada działania przyrządu polega na ekscentrycznem spadaniu kulki o promieniu r i gęstości d_k wewnątrz rurki o promieniu R, wypełnionej cieczą badaną o gęstości d_x. Prawo tego spadania ujął Ladenburg [1] następującem równaniem:

[1]). *R. Ladenburg.* Ann. d. Phys. **23,** 447 (1907).

$$U = \frac{2r^2 (d_k - d_x)\, g}{9\eta \left(1 + 2{,}4\frac{r}{R}\right)}$$

U oznacza tu prędkość spadania kulki w cm /sek., $g = 981$ cm/sek. *i* η-spółczynnik tarcia wewnętrznego, czyli lepkość cieczy.

Dzięki odpowiedniemu doborowi stosunku $\frac{r}{R}$ oraz pochyleniu rurki spadowej pod kątem 80^0 kulka osiąga maksimum prędkości spadania ruchem laminarnym. Warunek istnienia tego rodzaju ruchu jest konieczny dla prawidłowego działania wiskozymetru i jest spełniony wówczas, gdy stosunek czasu spadania (τ) do długości strefy spadania (l) jest większy od sześciu. Ponieważ prędkość spadania kulki jest odwrotnie proporcjonalna do lepkości, dla zachowania więc nierówności $\tau : l > 6$, zachodzi konieczność stosowania kulek o rozmaitej średnicy dla cieczy o różnej lepkości, gdyż promień rurki dla danego aparatu jest stały (jedna tylko rurka). Dlatego też do każdego wiskozymetru dodaje się kilka kulek różnych rozmiarów i do danego pomiaru dobiera się tę z nich, która czyni zadość nierówności powyższej. W naszym przypadku, mając do wyboru kulki A, B, C i D, stosowano średnie B i C.

Oznaczenie lepkości badanych olejów parafinowych wykonano w rozmaitych temperaturach, wartości jej bowiem, odniesione do temp. normalnej [1], czyli lepkości normalne, nie charakteryzują ich dostatecznie.

Ponieważ znaczenie lecznicze olejów parafinowych opiera się głównie na ich lepkości, przeto zmienność jej wraz ze zmianą temperatury z punktu widzenia leczniczego musi być brana pod uwagę. Wiadomo przecież, iż temp. narządów trawiennych i jelit nie są jednakowe, przytem są one dużo wyższe od temp. normalnej. Działanie więc dwu olejów o jednakowej lepkości normalnej (lepkość w 20^0) niekoniecznie być musi jednakie. W grę tu wchodzą i spółczynniki temperaturowe lepkości, a więc charakter krzywych lepkości. Badanie ich zatem wydaje się najbardziej racjonalnem dla oceny wartości olejów parafinowych.

---

[1]). Temp. normalną w odniesieniu do lepkości nazywać będziemy temp. 20^0.

Nawiązując do powyższego, słusznym wydawać się winien wniosek, że o ile dobroć olejów parafinowych pod względem leczniczym bezspornie zasadza się na ich lepkości, ten z nich okaże się najlepszy, który posiada najwyższą lepkość w temp. jelit (nazwijmy ją użyteczną) oraz najniższą lepkość normalną. Wtedy bowiem przy równej skuteczności olej taki wyróżniać się będzie przymiotem nader ważnym, mianowicie łatwością spożycia, pozbawioną nieprzyjemnego rozmazywania się w jamie ustnej. Ideałem takiego oleju byłby olej o dodatnim spółczynniku temperaturowym lepkości; niestety, — tę właściwość posiadają jedynie gazy i pary.

Wyniki pomiarów lepkości w różnych temp. podane są w tabeli II.

TABELA II

Homol		Paraffin. liquid.		Nujol	
t	η_t	t	η_t	t	η_i
12,0	321,54	11.0	287,58	10,0	225,99
13,5	285,10	12,0	266,23	12,5	189,63
15,0	252,75	13,5	236,19	15,0	157,63
16,0	234,38	15,0	211,44	17,5	133,53
17,0	217,04	17,0	181,73	20,0	113,40
18,0	202,66	18,5	163,24	23,0	93,75
19,0	189,85	20,0	147,32	26,0	78,19
20.0	176,00	21,5	132,54	29,0	65,71
21,5	157,92	23,0	120,54	32,0	55,58
23,0	142,39	26,0	98,88	35,0	47,13
26,0	116,13	29,0	81,54	39,0	38,52
29,0	95,10	32,0	68,63	43,0	32,07
32,0	79,06	35,0	57,24	47,0	26,78
35,0	66,57	38,0	49,02	51,0	22,67
38,0	56,04	41,0	41,86	55,0	19,37
41,0	47,78	44,0	36,25		
44,0	41,00	47,0	31,46		
47,0	35,64	50,0	27,68		
50,0	31,04	53,0	24,29		
53,0	26,96	55,0	22,31		
55,0	24,94				

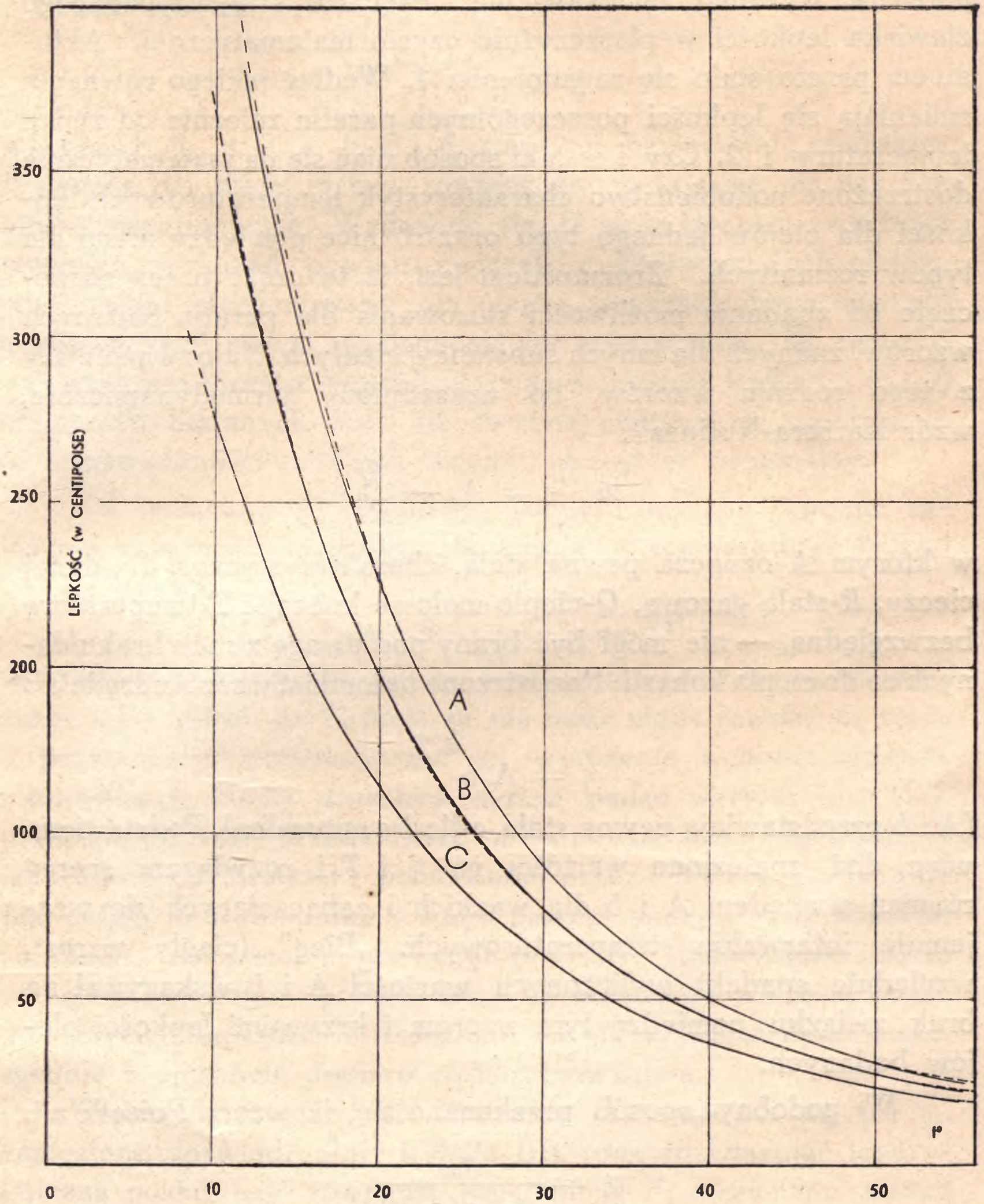
Według danych, zawartych w powyższych tablicach, wykreślono krzywe lepkości badanych olejów. Na rys. 1 linje ciągłe przedstawiają te właśnie krzywe, Z przebiegu ich widać wyraźne różnice pomiędzy badanemi olejami. Krzywe olejów krajowych (A-Homolu, B-Paraffin. liq.) wykazują duże podobieństwo wzajemne; biegną one obok siebie, jakby sprzęgnięte, oddalając się coraz więcej od krzywej (C) amerykańskiego Nujolu. Bieg pierwszych dwu krzywych jest bardziej stromy, krzywej C zaś więcej łagodny. Z charakteru krzywych trudno orzec o wyższości któregokolwiek oleju nad innemi. Według lepkości normalnej i bardziej łagodnego przebiegu krzywej Nujol wykazuje nieznaczną zresztą wyższość nad dwoma pozostałemi, te zaś znów posiadają zato pokaźnie wyższą lepkość użyteczną.

Porównując niniejszy wykres krzywych z wykresem lepkości olejów parafinowych, znajdujących się na rynku farmaceutycznym duńskim [1], zauważyć można takież same różnice w charakterze krzywych lepkości parafin pochodzenia kaukazkiego i amerykańskiego. Spostrzeżenie to zdaje się mieć pewne znaczenie dla kontroli farmaceutycznej, na niem bowiem możnaby oprzeć dość dogodną metodę rozróżniania typu olejów parafinowych. Ponieważ różnią sią one tem od siebie, iż w olejach europejskich przeważają węglowodory naftenowe, w amerykańskich zaś alifatyczne, należy przypuszczać, iż to właśnie jest zasadniczą przyczyną dla różnych typów rozmaitej, dla jednego zaś charakterystycznej zmienności lepkości pod wpływem temperatury. Oczywiście, iż może tu również dużą rolę odgrywać i stopień polimeryzacji składników oleju.

Biorąc pod uwagę całokształt własności parafin krajowych i amerykańskiej, podkreślić należy, iż parafiny krajowe nie ustępują wcale amerykańskiemu Nujolowi, pod względem własności fizykochemicznych i wykazują większą zgodność z normami farmakopej, obowiązujących u nas. Wydaje się też absolutnie zbędnem zastępowanie ich produktami zagranicznemi.

---

[1]). Arch. d. Pharm. **272,** 765 (1934).


LEPKOŚĆ (w CENTIPOISE)
350
300
250
200
100
50
0
10
20
30
40
50
t°
A
B
C

Rys. 1

Bardziej obszerne badania lepkości omawianych parafin ciekłych oraz okolicznościowe zapoznanie się z literaturą, dotyczącą ujęcia zależności pomiędzy tą własnością cieczy a temperaturą, wywołały zaciekawienie i chęć rozpatrzenia badanego zjawiska lepkości w płaszczyźnie czysto matematycznej. Aktualnem przeto stało się zagadnienie: 1. Według jakiego równania zmieniają się lepkości poszczególnych parafin zależnie od zmian temperatury i 2. Czy i w jaki sposób ująć się da matematycznie dostrzeżone podobieństwo charakterystyk temperaturowych lepkości dla olejów jednego typu oraz różnice pomiędzy niemi dla typów rozmaitych. Zrozumiałem jest, iż tę część pracy rozpoczęto od zbadania możliwości stosowania dla parafin badanych wzorów, znanych dla innych substancyj ciekłych. Najpoważniejszy z tego rodzaju wzorów, bo uzasadniony termodynamicznie, wzór Karrera-Nutinga [1]:

$$ln \frac{l}{\eta} = A - \frac{Q}{RT}$$

w którym A oznacza pewną stałą, charakterystyczną dla danej cieczy, R-stałą gazową, Q-ciepło molowe kohezji i T-temperaturę bezwzględną, — nie mógł być brany pod uwagę z racji braku danych co do ciepła kohezji. Rozpatrzono natomiast wzór Andrade'a[2]:

$$\eta = A.e^{b/T}$$

(A i b przedstawiają pewne stałe, e-liczbę naturalną). Podstawiono więc doń znalezione wartości na η i T i rozwiązano szereg równań względem A i b dla wązkich i zahaczających się wzajemnie interwałów temperaturowych. „Bieg" (ciągły wzrost, względnie spadek) wyliczonych wartości A i b wskazywał na brak związku pomiędzy tym wzorem i krzywemi lepkości olejów badanych.

W podobny sposób przekonano się, iż wzory Poiselle'a [3]:

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \alpha t + \beta t^2}$$

---

[1]). *Karrer, Berl u. Umstatter.* Z. Phys. Chem. **152,** 284 (1931).
[2]). *E. N. da C. Andrade.* Nature **125,** 309 (1930).
[3]). *Jellinek.* Lehrb. d. phys. Chem. I, 490 (1928).

i Slotte'a [1]:

$$\eta = \frac{c}{a + t} - b$$

a nawet Graetza [1]:

$$\eta = A \frac{a - t}{t - b}$$

w których η_0, α, β, a, b, c i A oznaczają pewne stałe charakterystyczne dla danej cieczy, również nie nadają się dla naszych olejów parafinowych. Wydawało się, iż wzór Graetza zwłaszcza powinien wykazać pewien związek z krzywemi tych olejów, gdyż został sformułowany dla olejów smarnych maszynowych, a więc z racji swego pochodzenia im pokrewnych. W związku z powyższem kwestja matematycznego wyrażenia funkcji $\eta = f(t)$ dla parafin badanych stała się bardziej ciekawą, a rozwiązanie jej z konieczności przybrać musiało charakter oryginalny.

Za podstawę do rozważań przyjęto logiczne zupełnie założenie zależności pomiędzy lepkością w temperaturze 0^0 (η_0) i t^0 (η_t) czyli

$$F = \eta_0 : \eta_t \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

w której F przedstawia pewną funkcję temperaturową. Z założenia tego widać, że funkcja ta nie może nigdy równać się zeru, a ponieważ w matematyczne jej wyrażenie wchodzi zmienna niezależna t, której dowolnie można nadać wartość zero (0^0), przeto musi ona przedstawiać albo pewną sumę algebraiczną jedności i iloczynu stałej γ pomnożonej przez t czyli $(1 + \gamma t)$, albo też potęgę o wykładniku t sumy pewnej stałej α oraz iloczynu ze stałej β mnożonej przez t czyli $(\alpha + \beta t)^t$. Rozwiązanie zatem podjętego zagadnienia polegać musi na obliczeniu wartości F dla dowolnych temperatur i rozłożeniu ich na czynniki najprostsze, zgodnie z opisanem dopiero co rozumowaniem.

Podstawiając więc do równania (1) wartości na η_t i η_0, znalezione doświadczalnie (tabela III), oraz rozwiązując logarytmiczną postać tego równania względem lg F, otrzymano szereg liczb wzrastających ciągle, ale nierównomiernie (Tabela IV, kolumna III pionowa).

---

[1]). *Jellinek.* Lehrb. (l. c.).

TABELA III

Nazwa oleju	Lepkość w 0^0 η_0
Nujol	484,4 cp.
Paraffin. liquid. . .	749,4 „
Homol	945,9 „

Próby potraktowania wielkości F jako pewnych sum o własnościach opisanych wyżej zawiodły, nie sposób bowiem było dobrać wartości stałej γ tak, aby zadość uczynić równaniu (1). Przyjęto więc drugą ewentualność i potraktowano je jako potęgi sumy: $\alpha + \beta t$. $\sqrt[t]{F}$ Wyciągnięcie pierwiastków o wykładniku t dało liczby $\sqrt[t]{F}$ bardzo blizkie siebie (kolumna V pionowa tabeli IV). Badając teraz różnice pomiędzy sąsiadującemi z sobą wartościami (patrz tabl. IV), przypadające na 1^0, stwierdzono wyraźną ich stałość. Domniemana więc postać wyrażenia matematycznego funkcji F, jako potęgi sumy została tem samem potwierdzona. Na poszczególne zatem wartości $\sqrt[t]{F}$ składają się: pewna stała α oraz iloczyn βt, w którym β równa się liczbowo średniej wartości

$$\frac{\sqrt[t_{n-1}]{F} - \sqrt[t_n]{F}}{t_n - t_{n-1}} = \frac{\Delta \sqrt[t]{F}}{1^0} \quad \text{(tabl. IV).}$$

Odwracając teraz całe powyższe rozumowanie, łatwo dojść już do poszukiwanego równania, które będzie miało postać:

$$(\alpha + \beta t)^t = \frac{\eta_0}{\eta_t}$$

lub:

$$\eta_t = \eta_0 (\alpha + \beta t)^{-t} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

W celu znalezienia liczbowej wartości stałej α iloczyn βt dodano do tej wartości $\sqrt[t]{F}$, która różni się od sąsiedniej o wielkość, przypadającą na 1^0, równą wzgl. bardzo blizką wartości β. W danym wypadku mamy to spełnione dla interwału temperaturowego 29^0—32^0, zatem obliczenie α przedstawi się następująco:

$$\alpha_1 = 1{,}071315 - 0{,}000437 \times 29 = 1{,}083988$$
$$\alpha_2 = 1{,}07000 - 0{,}000437 \times 32 = 1{,}083986$$

Stąd

$$\alpha_{śr} = 1{,}083987$$

TABELA IV

t^0	ηt	$lg\ F$	$lg \sqrt[t]{F}$	$\sqrt[t]{F}$	$\Delta\sqrt[t]{F}$	$\frac{\Delta\sqrt[t]{F}}{1^0}$
10,0	226,0	0,33120	0,033120	1,079250		
					0,001322	0,000529 [1]
12,5	189,63	0,40739	0,032591	1,077928		
					0,000128	0,000051 [1]
15,0	157,63	0,48756	0,032504	1,077700		
					0,001220	0,000488
17,5	133,53	0,55962	0,031978	1,076460		
					0,001160	0,000464
20,0	113,40	0,63059	0,031530	1,075300		
					0,001275	0,000428
23,0	93,75	0,71323	0,031010	1,074025		
					0,001352	0,000450
26,0	78,19	0,79205	0,030464	1,072673		
					0,001358	0,000453
29,0	65,71	0,86757	0,029916	1,071315		
					0,001315	0,000438
32,0	55,58	0,94028	0,029380	1,070000		
					0,001240	0,000413
35,0	47,13	1,01190	0,028911	1,068760		
					0,001680	0,000420
39,0	38,52	1,09951	0,028192	1,067080		
					0,001907	0,000476
43,0	32,07	1,17910	0,027421	1,065173		
					0,001630	0,000408
47,0	26,78	1,25739	0,026753	1,063543		
					0,001658	0,000415
51,0	22,67	1,32975	0,026074	1,061885		
					0,001590	0,000400
55,0	19,35	1,39852	0,025428	1,060290		

$$\beta = \left[\frac{\Delta\sqrt[t]{F}}{t_n - t_{n-1}}\right] \text{ średn.} = 0{,}000437$$

W sposób podobny stwierdzono, iż funkcję temperaturową lepkości pozostałych dwu olejów można również przedstawić równaniem (2) ze zmienionemi oczywiście wartościami α i β, które przedstawiają się następująco:

[1]). Te dwie wartości pominięto przy obliczeniu β, jako zbyt odbiegające od pozostałych wartości $\frac{\Delta\sqrt[t]{F}}{1^0}$

	α	$10^6.\beta$
Homol	1,098325	—556
Paraffin. lig.	1,096000	—556
Nujol	1,083987	—437

Obliczając według znalezionego wzoru lepkości dla rozmaitych temperatur i porównując je (tabl. V) z wartościami otrzymanemi na drodze doświadczalnej, zauważyć łatwo, iż pełną wartość przy obliczonych α i β wzór ten posiada jedynie dla określonego interwału temperaturowego. Odnośnie do Nujolu dla temperatur od 10^0 do 50^0 obliczyć się daje lepkość z dokładnością poniżej 0,5% w stosunku do lepkości oznaczonej doświadczalnie, dla Parafinum liquidum z dokładnością do 1,5%, dla Homolu do 3%. Dla tego ostatniego w granicach temperatur od 19^0 do 50^0 zgodność podwyższa się do 1%. Bardziej wyczerpująco zgodność sformułowego wzoru (2) z krzywemi doświadczalnemi ilustruje rysunek 1. Linje przerywane przedstawiają tam lepkości obliczone, ciągłe zaś — znalezione doświadczalnie.

TABELA V

Temp.	Nujol		Temp.	Paraffin. liquid.		Temp.	Homol	
	η znal.	η oblicz.		η znal.	η oblicz.		η znal.	η oblicz.
10^0	226,00	225,20	11^0	287,60	290,70	12^0	321,54	330,30
$12{,}5^0$	189,63	188,30	$13{,}5^0$	236,20	238,50	15^0	252,75	259,70
15^0	157,63	158,23	15^0	211,44	212,50	17^0	217,04	222,40
$17{,}5^0$	133,53	133,60	17^0	181,73	182,70	20^0	176,00	177,70
20^0	113,40	113,52	20^0	147,32	146,90	23^0	142,39	142,00
23^0	93,75	93,93	23^0	120,54	119,20	26^0	116,13	116,50
26^0	78,19	78,27	26^0	98,88	97,61	29^0	95,10	95,70
29^0	65,71	65,71	29^0	81,54	80,72	32^0	79,06	79,32
32^0	55,58	55,59	32^0	68,63	67,63	35^0	66,57	66,38
35^0	47,13	47,35	35^0	57,24	56,71	38^0	56,04	56,04
39^0	38,52	38,71	38^0	49,02	48,43	41^0	47,78	47,79
43^0	32,07	32,04	41^0	41,86	41,40	44^0	41,00	41,14
47^0	26,78	26,88	44^0	36,25	35,85	47^0	35,64	35,74
51^0	22,67	22,85	47^0	31,46	31,36	50^0	31,04	31,34
55^0	19,37	19,64	50^0	27,68	27,68	53^0	26,96	27,63
—	—	—	53^0	24,29	24,67	55^0	24,94	25,72
—	—	—	55^0	22,31	22,96	—	—	—

Okoliczność, iż krzywe lepkości badanych parafin płynnych pozwalają się ująć jednem równaniem ogólnem (2), wskazuje na wyraźne ich wzajemne pokrewieństwo. Zgodne to jest z faktem, iż wszystkie te parafiny stanowią mieszaniny węglowodorów alifatycznych i naftenowych o rozmaitej zawartości pierwszych lub drugich, zależnie od pochodzenia oleju. Nawiązując do wspomnianego wyżej charakterystycznego układu krzywych parafin europejskich względem parafin amerykańskich, można powiedzieć, iż ma to związek z wartościami stałych α i β. Podobieństwo krzywych lepkości olejów krajowych warunkuje więc bardzo blizkie siebie wartości tych stałych, odmienny nieco zaś przebieg krzywej lepkości Nujolu wiąże się znowu z niższemi ich wartościami od wartości α i β olejów krajowych.

Dział Chemji
Państwowego Zakładu Higjeny

Zusammenfassung

STANISŁAW JURKOWSKI

Über polnisches flüssiges Paraffin zum innerlichen Gebrauch

Es wurden zwei innländische flüssige Paraffine untersucht: Homol von der Firma Karpaty und Parraffinum liquidum von der Firma Galicja, sowie ein amerikanisches Paraffin, Nujol, der Firma Nobel, Die chemischen Untersuchunchen wurden nach der schweizerischen Pharmakopoe (1933) durchgeführt. Deren Resultate sind in der Tabelle 1 angegeben. Von den physikalichen Eigenschaften wurde das spezifische Gewicht pyknometrisch und mit der Mohr'schen Wage, der Refraktionsindikator mit dem Abbé'schen und Butterrefraktometer, die normale Destillation, sowie Viskosität mittels des Höppler'schen Viskosimeters bestimmt. Ausführlicher wurde die Viskosität behandelt, da dieselbe hochgradig für die Anwendung der flüssigen Paraffine in der Heilkunde massgebend ist. Diese Eigenschaft wurde bei verschiedener Temperatur bestimmt un auf Grund der Ergebnisse dieser Bestimmungen (Tabelle II. III und IV) wurden die Viskositätskurven gezeichnet. (Abb. 1): A für Homol, B für Parraffinum liquidum und C für Nujol. Im Ergebnis der gesammten Untersuchungen wurde festgestellt, dass innländische Paraffine hinsichtlich ihrer physikalisch — chemischen Eigenschaften dem amerikanischen Nujol keineswegs nachstehen und überdies mit der bei uns obligatorischen Pharmakopoe mehr übereinstimmen.

Ferner ist untersucht vorden, welchem mathematischen Gesetze die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur unterliege. Im Ergebnis

ist festgestellt worden, dass zwischen der Viskosität der untersuchten flüssigen Paraffine und den mehr bekannten mathematischen von Poisselle, Andrade, Graetz und Slott angegebenen Viskositätsformeln kein Zusammenhang bestehe und wurde für dieselben folgende Formel hergeleitet:

$$\eta_t = \eta_0 (\alpha + \beta t)^{-t}$$

in welcher α und β gewisse, für das diesbezügliche flüssige Paraffin charakteristische Merkmale darstellen.

Chemische Abteilung
des Staatl. Hygiene-Instituts

AKADEMIA MEDYCZNA
BIBLIOTEKA
W ŁODZI

TREŚĆ TOMU II

			Str.
1.	**Domański T. i Suszko J.:**	O trzeciej zasadzie tlenkowej, pochodnej chinidyny	205
2.	**Dominikiewicz M.:**	Oznaczanie glinu w roztworach octanu glinowego	64
3.	„	Studja nad budową sześciometyleno-czteroaminy	78
4.	„	Trójmetyleno-trójallilo-trójamina oraz jej pochodne rtęciowe	160
5.	**Fiedziuszko J. i Suszko J.:**	Przegrupowanie alkaloidów kory chinowej do epizasad	139
6.	**Gryszkiewicz-Trochimowski E.:**	O kilku nowych C-pochodnych kwasu barbiturowego podstawionych w azocie	1
7.	„ „	Synteza chlorowodorku hydrastyniny w skali technicznej . .	148
8.	**Jurkowski S.:**	Analiza solanki gorzkiej ze Zdroju Bonifacego w Morszynie	41
9.	„	Polska parafina do użytku wewnętrznego . . .	247
10.	**Just J. i Szniolis A.:**	Nowa metoda oznaczania chemicznego małych ilości srebra w wodzie	170
11.	**Krakowski M.:**	O zjawisku tautomerji wśrod wytworów kondensacji aldehydów aromatycznych z kwasem barbiturowym	164
12.	**Ludwiczakówna R. i Suszko J.:**	Z badań nad przegrupowaniem hydrocynchoniny metodą dwustopniowej esteryfikacji . . .	196
13.	**Łaszkiewicz A.:**	Krystalografja i struktura salicylanu sześciometyleno-czteroaminy	219
14.	**Markuze Z.:**	Zawartość witamin w miodzie	175
15.	**Ołolski S.:**	Otrzymywanie inozytu ze związków inozytofosforowych	61
16.	**Rausch A.:**	Badanie porównawcze zdolności chłonnej węgli z punktu widzenia potrzeb lekarskich	182
17.	„	W sprawie przyrządzania roztworów chlorku cynkowego	237
18.	**Sporzyński A.:**	O pewnych β-chlorowcopochodnych estrów kwasów siarkowych	243
19.	**Stoll A.:**	Glukozydy nasercowe naparstnicy czerwonej i wełnistej	129
	Suszko J.:	zob. pod Nr. 1, 5, 12.	
20.	**Ścisłowski Cz.:**	Działalność naukowa i techniczna Pana Prezydenta, Prof. dra h. c. Ignacego Mościckiego . .	71
21.	**Welento J.:**	Odróżnianie makro- i mikroskopowe najczęściej spotykanych w lecznictwie nasion strofantowca . . .	9
22.	**Wiertelak J.:**	Własności i przeróbka chemiczna słomy lnianej .	27

AKADEMIA MEDYCZNA BIBLIOTEKA ŁÓDZI

CHEMICZNO-FARMACEUTYCZNE
ZAKŁADY PRZEMYSŁOWO - HANDLOWE

ASMIDAR

SP. Z O. O.

WARSZAWA — GRZYBOWSKA 88

Polecają
własnej produkcji

BITUOL

ammonium sulfo-bitumicum, naturalny przetwór
otrzymany z łupków bitumicznych

KLEROL

preparat przeciwreumatyczny
w postaci maści i płynu do kąpieli

FEMINAL

Magistra WIENIEWICZOWEJ
środek dla osobistej higjeny kobiet

w przygotowaniu

GLICEROFOSFORANY — wapnia i magnezu