

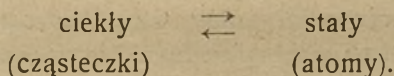
## Mechanizm tworzenia kryształów.

(Le mecanisme de la formation des cristaux)

*K. Hrynakowski.*

Krystalizacja ma ogromne znaczenie nietylko dla nauki, ale i dla przemysłu. Przy otrzymaniu technicznego produktu kwestją pierwszorzędną jest nietylko jego czystość, lecz i forma, gdyż zależnie od niej ma produkt to lub inne zastosowanie. Dostatecznie zwrócić się do cukrownictwa, gdzie nad krystalizacją pracowano i pracuje się już kilkadziesiąt lat i można śmiało powiedzieć, że z chwilą otrzymania pierwszego kryształu cukru powstał prawdziwy przemysł. Dziś cały szereg patentów z tej dziedziny przemawia za tem, że kwestja krystalizacji jest jedną z najaktualniejszych i tylko wyjaśnienie naukowe przebiegu zjawiska może w przyszłości pozwolić zastosowywać ten lub inny system krystalizacji, zmieniając odpowiednio koncentrację, ciśnienie i temperaturę i szybko otrzymać produkt odpowiedniej wielkości i czystości.

Zjawisko krystalizacji jest to przejście materji ze stanu cząsteczkowego — ciekłego w stan stały atomowy.



Mechanizm zjawiska składa się z kinetyki t. j. określenia szybkości, z którą zachodzi przetwarzanie jednej postaci materji w drugą, i dynamiki, która rozpatruje siły, pod których wpływem cząsteczki ciekłe przekształcają się w kompleksy atomów, czyli jednostki krystaliczne, z których zbudowany jest kryształ stały.

### *Kinetyka krystalizacji roztworów przesyconych.*

Kinetyka krystalizacji była przedmiotem dociekań wielu badaczy. Rozpatrywano naogół zjawisko krystalizacji jako jeden z przypadków równowagi układów niejednorodnych i zastosowując do tego zjawiska prawo działania mas, dążono do określenia ściśłego związku między szybkością krystalizacji, a zmianą koncentracji roztworów przesyconych w postaci równań różniczkowych.

Niestety zadanie to nie było wypełnione, ponieważ badacze przyszli do zupełnie przeciwnych wywodów co do samej reakcji.

Nie zostało nawet wyjaśnione, czy zjawisko krystalizacji jest zjawiskiem czysto chemicznym. Badania jednakowoż wykryły, że zjawiska roztwarzania i krystalizacji nie są odwracalne. Punkt ciężkości leży w tem, że dla zwyczajnych reakcji trudno jest jednocześnie ująć ich przebieg i dyfuzję powstających przetworów. Równanie pierwszej lub drugiej potęgi w zależności od tego, czy reakcja jest jednocząsteczkowa, czy wielocząsteczkowa nie jest w możności ująć całokształtu zjawiska, jak to już wykazał Nernst.

Szereg teoretycznych prac Ferencza Juttnera (*Zeitschr. für Matem. u. Phys.* 1910 „Die chemische Reaktionskinetik und eine neue Painlévésche Transcedente“) uwzględniają dyfuzję, wprowadzając jeszcze równanie Ficka  $\frac{dc}{dx} = D \frac{d^2 c}{dx^2}$  ( $D$  współczynnik dyfuzji) do równań i za pomocą transcendentalnych funkcji usiłują przynajmniej dać ogólny wzór dla tego zjawiska.

Tych równań uwzględniających zjawisko dyfuzji jednakowoż nigdy nie stwierdzono pracami eksperymentalnymi, co widać z późniejszych prac Le Blanca, Ritzla, Marka i innych. Zamiast tego starano się usunąć wpływ dyfuzji na przebieg krystalizacji za pomocą energicznego mieszania. Ale nie mogło to w zupełności wyeliminować wpływu dyfuzji (co było zamiarem autorów) i wywołało, bodaj czy nie większe jeszcze zawikłanie, gdyż powstające przez działalność mieszadeł prądy mogą tylko zmienić kierunki dyfuzji. Oprócz tego niebezpiecznymi są w czasie krystalizacji prądy konwekcyjne, powstające wskutek różnic temperatury w układzie, głównym więc zadaniem jest utrzymać stałą temperaturę układu. Co się tyczy mieszadeł to najlepiej (jak to robił Wulf) obracać bardzo powoli krystalizator z szybkością równą szybkości dyfuzji, lub obracać sam kryształ bardzo powoli, jak to robił autor tej pracy. Trzeba utworzyć warunki, w których dopływ materiału w czasie budowy kryształu odpowiadałby najbardziej tym warunkom, w jakich idealnie zbudowany kryształ samorzutnie powstaje.

Innemi słowy nie należy zmieniać za szybko tych kierunków, w których dopływa do powierzchni kryształu substancja macierzysta. Oprócz tego dużo przemawia za tem, że samo zjawisko krystalizacji nie zależy tylko od dyfuzji i różnicy przesyceń, ale i od przewodnictwa ciepła w roztworze nasyconym oraz w samym kryształu. Na podstawie swych badań nad krystalizacją R. Mark

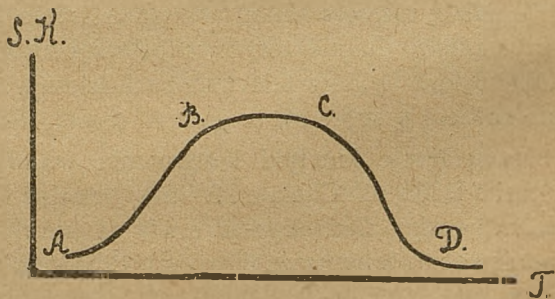


ī Schmidt twierdzą, że w zjawisku tem odgrywa pewną rolę adsorbacja, ale wyniki ich badań nie pozwalają wysnuć ogólnych wniosków, gdyż stwierdzili oni tylko, że błona powierzchniowa kryształu adsorbuje barwniki i różne inne związki (skrobia, cukier, białko). Oprócz tego prace Le Blanca, Andrejewa, Ritzla, Wulffa, Weiberga i innych ustaliły fakt, że szybkość wzrostu nie jest jednakową dla różnych ścian jednego i tego samego kryształu. Badania wyżej wymienionych badaczy przyprowadziły na pierwszy rzut oka do paradoksalnych wywodów: Szybkość krystalizacji dla różnych płaszczyzn jednego i tego samego kryształu nie jest jednakowa. Lehmann zwrócił uwagę na to i zaprzeczył możliwości istnienia tego zjawiska, jako niezgodnego z drugim prawem termodynamiki. Ale twierdzenie Lehmana jest niestuszne, ponieważ można przedstawić zjawiska krystalizacji, opierając się na prawach termodynamiki i wprowadzając, jak to już zrobił Gibbs, energję powierzchniową. Zastosowując te poglądy, można twierdzić, że różne powierzchnie mają energję niejednakową, a sam fizyczny układ tylko dąży do równowagi, której warunkiem jest zachowanie minimum ogólnej energii powierzchniowej. Przy badaniu dynamiki krystalizacji do tej teorii jeszcze powrócimy.

*Kinetyka krzepnięcia stopów przechłodzonych.*

Znane ogólne zjawisko przechłodzenia stopów wskazuje, że niektóre stopy można utrzymać w stanie ciekłym w temperaturze znacznie niższej od temperatury krzepnięcia. Gdy będziemy mierzyli szybkość krzepnięcia, czyli

jak to zwykle nazywamy, szybkość linjowej krystalizacji ( $SK. mm/sec.$ ), to zauważymy, że szybkość ta nie jest proporcjonalną do tempe-



Rys. 1.

ratury przechłodzenia, więc nie przedstawia się zwyczajną prostą linją w układzie: temperatura, szybkość krystalizacji, lecz ma zupełnie inny wygląd: rys. 1.





jakąś stałą  $K$ , to jest równoznaczne temu, jak gdyby wogóle szybkość krzepnięcia była od powierzchni niezależną.

Badania nad kinetyką krzepnięcia stopów pozwalają przypuszczać, że stopy zawierają zależnie od przebiegu krystalizacji czasami jednolity układ cząsteczek, czasami zaś, jak to ma miejsce w przypadkach cieczy anormalnych—niejednolity, t. j. cząsteczki jednej i tej samej substancji, ale polimeryzowane.

Tammann orzekł, iż na podstawie badania stanu cząsteczkowego stopów, a mianowicie współczynnika asocjacji, można podzielić stopy na normalne, czyli niepolimeryzowane i anormalne, czyli polimeryzowane, których krzywe szybkości krystalizacji będą miały niejednakowy charakter. Ale badania autora wykazały, że anomaljom w szybkości krystalizacji ulegają zarówno stopy polimeryzowane jak i niepolimeryzowane.

### *Dynamika krystalizacji.*

Przejdziemy teraz do dynamiki krystalizacji, czyli do określenia tych sił, za pomocą których tworzy się kryształ odpowiedniego kształtu. Jakie siły odgrywają rolę w budowie formy kryształów i jaki mają kierunek te siły?

Curie, który pierwszy postawił tę kwestję na prawdziwe tory, twierdził, iż kryształ powinien posiadać taką formę, przy której jego całkowita energia powierzchniowa jest najmniejszą. Każdej ścianie czyli płaszczyźnie odpowiada stała energia powierzchniowa, która jest czynna na pograniczu warstwy kryształku i cieczy.

Energja powierzchniowa jest to praca, którą trzeba zużyć, żeby zwiększyć powierzchnię kryształku o jej jednostkę.

Jeżeli  $k, k_1, k_2, \dots, K_n$  są wielkości tych stałych dla odpowiednich ścian  $s, s_1, s_2, \dots, S_n$ , to dla równowagi potrzeba, żeby

$$SK + S_1K_1 + S_2K_2 \dots + S_nK_n \geq 0.$$

Dominującą formą ze wszystkich innych będzie ta, dla której stała energii włoskowatej jest najmniejsza.

Curie obliczył na podstawie geometrycznej stosunki tych stałych dla różnych płaszczyzn, biorąc za podstawę wielkość płaszczyzny dla jednej i tej samej masy kryształku, ale istniejącej w różnych formach. Wywody Curie eksperymentalnie udowodnił Wullf, krystalizując sól Mohra w odpowiednich warunkach i za

pomocą dowcipnej metody był w możności znaleźć szybkość wzrostu płaszczyzn.

$$20\bar{1}, 110, 001, 111, 111, 011.$$

Jako przykład mogą przytoczyć, że szybkość wzrostu płaszczyzny o indeksach  $20\bar{1}$ , była w 2,77 razy mniejsza niż szybkość płaszczyzny  $011$ .

Teoria Gibbsa była ogłoszona w Ameryce o 7 lat wcześniej, niestety w prowincjonalnym naukowym piśmie (Transactions Connecticutal Akademii Vol. III), Curie więc mógł o niej nie wiedzieć. Teoria Gibbsa stawiała sprawę znacznie szerzej i była oparta na podstawach termodynamiki.

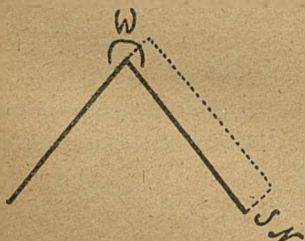
Zanim do niej przystąpię, przytoczę niektóre uwagi, dotyczące się użytych przez Gibbsa terminów oraz ich symboli. Gibbs wprowadził nowe pojęcie swobodnej energii, bez którego nie można zgłębić zjawisk termicznych, t. j. tak zwana funkcja  $\psi$ .

$$\psi = \epsilon + t\eta.$$

$\epsilon$	. . . . .	całkowita energia ciała
$t$	. . . . .	temperatura
$\eta$	. . . . .	entropja
$\gamma$	. . . . .	ciężar właściwy
$l$	. . . . .	długość krawędzi
$\psi$	. . . . .	jest miarą tej pracy, którą

może układ wykonać w stałej temperaturze.

$\left(\frac{\partial \psi}{\partial m}\right)_{t,v} = \mu$  pochodna swobodnej energii wzięta po masie w stałej temperaturze i przy niezmienniej objętości.



Rys. 2.

Rozpatrzmy w przecięciu krawędź kryształu. Niech  $\delta N$  oznacza przyrost substancji macierzystej i  $l$  jest prostopadłą do powierzchni rysunku,  $w$  jest miarą kąta.

W takim razie wzór termodynamiczny dla krystalizacji będzie:

$$(\epsilon - t\eta - \mu\gamma + p)s \cdot \delta N + \quad (1)$$

$$\Sigma (\sigma l \operatorname{cosec} w - \sigma l \cot w) \delta N \geq 0.$$

To jest jedyne w swoim rodzaju ujęcie całokształtu zjawiska krystalizacji, ale nie dające, niestety, żadnej możliwości eksperymentalnego stwierdzenia. Pod względem teoretycznym jest ono bez zarzutu i pozwala robić wnioski oraz drogą uboczną zmierzać do wyświetlenia zjawiska.



Mianowicie rozpatrzyć należy ten przypadek, kiedy równanie nie jest zachowane, t. j. zmienia się temperatura. Powstają tak zwane deformacje, które nazwiemy termicznymi, skutkiem czego nastąpi zmiana twardości kryształów. Możemy określić pojęcie twardości zupełnie precyzyjnie.

Oznaczmy twardość przez  $R$

$$R = \frac{dX_{y_1}}{d \frac{dx}{dy_1}} \quad \text{czyli } R \text{ jest granicą stosunku zmiany składowej siły } X_{y_1}, \text{ działającej na płaszczyźnie w kierunku do osi wskazanej znaczką } y_1, \text{ do zmiany odpowiadającej współczynnikowo deformacji.}$$

Stosunek tej deformacji do ciepła jest następujący:

$$\left| \frac{\frac{\partial t}{t}}{\partial \left( \frac{\partial x}{\partial y_1} \right)} \right|_m = \frac{\partial X_{y_1}}{t \partial \eta_v} \quad \text{czyli} \quad \left| \frac{\partial lgt}{\partial \left( \frac{\partial x}{\partial y_1} \right)} \right|_m = \frac{\partial X_{y_1}}{dQ}$$

Czyli zmiana  $lgt$  po współczynniku deformacji  $\frac{dX}{dy_1}$  dla procesu adiabatycznego i przy niezmienieniu się innych parametrów, równa się zmianie siły  $x_y$ , wziętej po ilości ciepła  $dQ$  przy niezmienności innych parametrów.

Więc można wnioskować, że przy zwyżce temperatury przez dodanie do układu ciepła zmienia się siła  $\frac{\partial x_y}{\partial \left( \frac{\partial x}{\partial y_1} \right)}$  i może nastąpić

deformacja kryształu i nawet w razie, jeżeli będzie przekroczona granica prężności, nastąpi rozpad kryształu.

Żeby stwierdzić te zjawiska, wziąłem dobrze sformowany kryształ alunu chromowego, pomieściłem w przesyconym roztworze i nagrzewałem cały ten układ w termostacie ostrożnie w ciągu kilku dni, wciąż podnosząc temperaturę i obserwując zjawisko. W temperaturze  $58^\circ$ , nastąpił prawidłowy rozpad kryształu. Można



Rys. 3.

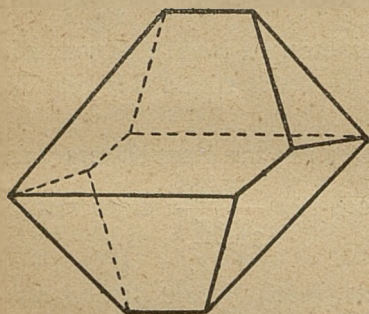
widzieć, że kierunki deformacji związane są z symetrią kryształu.

Badając deformację kryształów pod wpływem ciepła i obserwując je, przyszedłem do przekonania, że teorii krystalizacji nie można opierać jedynie na dyfuzji, gdyż istnieje cały szereg zjawisk, których za pomocą samej tylko dyfuzji wytłomaczyć niepodobna. Zjawiska zaś jak niżej opisane, mogą być wytłomaczone przez dyfuzję.

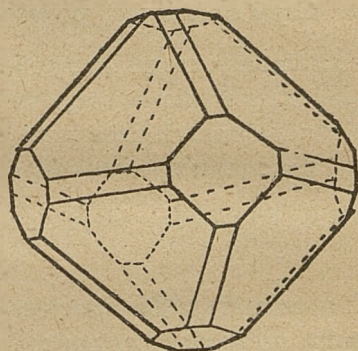
Jeżeli podczas wzrostu kryształu pierwotna jego postać ulegnie zmianom, przyczem ilość i położenie ścian nie zmienia się, a tylko ich obszary, to takie zjawisko można jeszcze wytłomaczyć dyfuzją. Mianowicie widzimy, że warstwy cząsteczek na jednej ścianie układają się prędzej niż na innej. Ilość i położenie ścian na większym kryształku są te same i tylko dzięki niejednakowej szybkości układania się warstw, jedne z nich straciły, drugie zyskały na swym obszarze, skutkiem czego powstała nawet nowa krawędź.



Rys. 4-a.



Rys. 4-b.



Rys. 4-c.

Ale nigdy dla kryształów alunu chromowego, krystalizującego z przesyconego roztworu nie spostrzeżemy powstania nowych ścian o innych krystalograficznych wskaźnikach, jak np. ścian dwunastościanu (Rys. 4-c). Możemy wywołać ich utworzenie, jak stwierdziłem to, drogą termicznych deformacji lub przez zmianę koncentracji.

*Teoria powstania krystalicznych form osnuta na zjawisku przewodnictwa cieplnego roztworu i pogranicznej warstwy kryształów.*

Dla wytłomaczenia wzrostu kryształów trzeba przyjąć, jak widzieliśmy, pod uwagę i temperaturę. Prawdopodobnie, że dla



różnych płaszczyzn t. j. mających odmienne krystalograficzne wskaźniki istnieją odrębne warunki równowagi termicznej (mogą się od siebie nie wiele różnić). Ogólnym warunkiem dla prawidłowej krystalizacji jest stałość temperatury układu. Sam przebieg krystalizacji możemy przedstawić tak: Na powierzchni pogranicznej w układzie: kryształ i roztwór nasycony, o temperaturze stałej istnieje równowaga termiczna, którą przedstawiłem we wzorze Gibbsa. (1) Przy krystalizacji (przesycenie winno być bardzo nieznaczne) układ oddaje ciepło i na pograniczu kryształu i roztworu temperatura podwyższa się, zmierzając do punktu topnienia kryształu. Twierdzenie to opiera się na teoretycznych danych Tammana, stwierdzonych eksperymentalnie dla stopów przez Nackena przy krystalizacji benzofenonu i salolu.

Na pogranicznej więc powierzchni mamy pewną ilość ciepła, którego część dąży do stopienia świeżo powstającej warstwy kryształu, albo zależnie od budowy atomów, tylko orjentuje je, część odchodzi przez roztwór i kryształ.

Uchodzenie ciepła od tej powierzchni będzie zależeć od współczynników przewodnictwa ciepła kryształu i roztworu. Za pomocą teorii przewodnictwa ciepła możemy znaleźć kierunek powstających przy tym prądów ciepła oraz w przybliżeniu obliczyć granicę kątów, pod którymi one odchodzą od powierzchni.

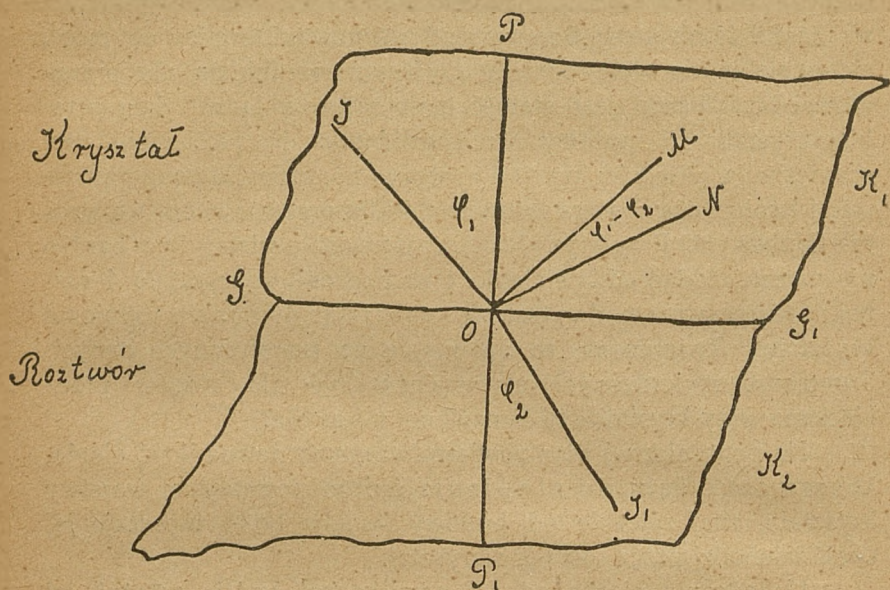
Dla ułatwienia badania będziemy rozpatrywać dwie graniczące powierzchnie, jako cienkie blaszki, chociaż warstwy graniczne kryształu i roztworu będą istotnie mieć inną budowę. W tym przypadku ciepło rozprzestrzenia się w dwóch kierunkach, równoległych do powierzchni blaszek, więc temperatura jest funkcją tylko dwóch zmiennych:  $t = f(x, y)$ .

Zamiast izotermicznej powierzchni będziemy mieli linje temperatur stałych czyli izotermy. Przyjmiemy teraz, że blaszki te są izotropowe, więc przez to określimy kierunek prądu cieplnego, który jak wiadomo jest w tym przypadku prostopadły do linii stałej temperatury (izotermy).

Na rysunku podajemy kierunek izotermy oraz powstających prądów cieplnych.

---

*Uwaga:* Przypuszczenie podkreślam umyślnie, gdyż nie jest ono tak paradoksalne. Za pomocą tego przypuszczenia objaśniam połysk kryształów (szklisty). Stwierdzono, że w niektórych przypadkach, jak np. tłusty połysk siarki, tłumaczy się, że obok krystalicznej siarki istnieją cząsteczki w postaci koloidalnej.



Rys. 5.

$K_1$  — przewodnictwo ciepłe kryształu.

$K_2$  — przewodnictwo ciepłe roztworu.

$OM$  — kierunek prądu cieplnego.

$ON$  — kierunek prądu cieplnego.

$JO J_1O$  = linja temperatury stałej.

$PP_1$  — prostopadła do powierzchni granicznej kryształu i roztworu ( $GG_1$ ).

$$\frac{\operatorname{tg} \varphi_1}{\operatorname{tg} \varphi_2} = \frac{k_1}{k_2} = \gamma$$

$$\mu = 180 - (\varphi_2 - \varphi_1); \operatorname{tg} \mu = s$$

$$s = -\frac{\operatorname{tg} \varphi_2 - \gamma \operatorname{tg} \varphi_1}{1 + \gamma \operatorname{tg}^2 \varphi_2}$$

Granice dla  $\gamma$ , a stąd i dla  $\mu$  możemy znaleźć, ponieważ leżą one, jak wykazały badania między znaczeniami:

$$1 + 2S^2 - 2|S|\sqrt{1+S^2} \quad \text{i} \quad 1 + 2S^2 + 2|S|\sqrt{1+S^2}$$

Tym sposobem możemy znaleźć kierunek, w którym odchodzi ciepło od powierzchni kryształu i które przyjmuje pewien udział w orientacji cząsteczek w czasie wzrostu kryształu.



Jednocześnie mogą istnieć układy niestacjonarne:

$$t = f(x, y, z, \tau), \text{ gdzie } \tau = \text{czas,}$$

t. j. w razie gdy mamy dopływ ciepła do układu lub odwrotnie. Wtedy już na istniejących płaszczyznach powstają nowe o innych krystalograficznych wskaźnikach, znacznie różniących się od zwykłych, — to znaczy płaszczyzny wicinalne. Co to jest płaszczyzna wicinalna? Płaszczyzną wicinalną nazywamy taką płaszczyznę, która nie podlega prawu Gayi, t. j. prawu, że wskaźniki są to racjonalne proste liczby.

Naprzykład zwyczajne płaszczyzny mają wskaźniki nie przekraczające nigdy liczby 10.

Płaszczyzny wicinalne mają wskaźniki czasem takie:  $P$  332, 1011, 927 i t. d. Płaszczyzny te powstają czasem w wielkiej ilości. Oprócz tego w układach niestacjonarnych powstaje t. zw. bruzdkowość. Brzdki te mogą być prążkami kombinacyjnymi lub też bliźniaczymi.

Ponieważ udało mi się sztucznie wywołać te zjawiska, zmieniając odpowiednio temperaturę przesyconego roztworu, więc mechanizm ich powstania tłumaczę tem, że dopływ ciepła do powierzchni kryształu wywołuje odpowiedni nowy prąd cieplny, działający wspólnie z istniejącym już prądem, wytwarzającym się wskutek krystalizacji, którego kierunek może być określony na podstawie ciepłoprzewodnictwa roztworu i kryształu.

Żeby sprawdzić ostatecznie, że powstające nowe prądy zmieniają powierzchnie kryształu, powziąłem myśl wykrystalizowania kryształu o powierzchniach nie krystalograficznych. Wiadomo jest, jak trudno otrzymać wielkie sztuczne kryształy soli kamiennej. Zwykle otrzymujemy je wielkości kilku milimetrów; kryształy te najczęściej dają t. z. zrostki w postaci schodków. Według teorii podanej wyżej tłumaczę to tem, że w roztworze nasyconym powierzchnia nie może osiągnąć temperatury topnienia ( $813^{\circ}$ ). Nawet niewielkie kryształy soli mają powierzchnie matowe i zawierają cząsteczki w stanie koloidalnym, co wskazuje, że w czasie krystalizacji powierzchnia zaadsorbowała cząsteczki polimeryzowane, które nie zostały jeszcze zorjentowane na stan atomokrystaliczny.

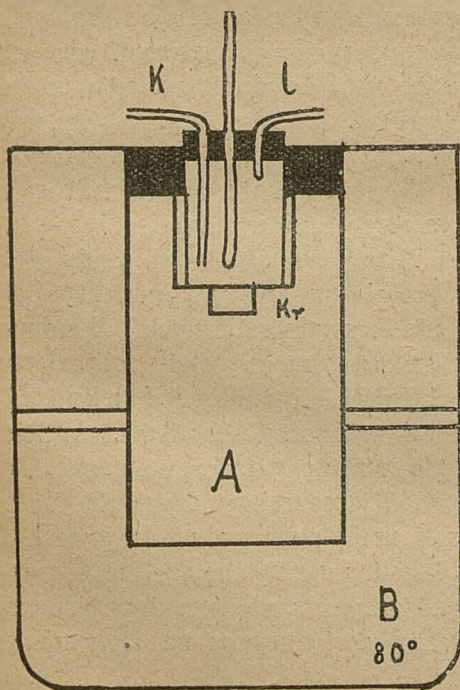
Jeżeli istotnie prądy te odgrywają rolę im przezemie przypisywaną, więc można za pomocą niestacjonarnego układu otrzymać kryształ nowej budowy, lub przynajmniej zmusić go krystaliz-

zować się w odpowiednim kierunku. To byłoby *experimentum crucis* dla teorii.

Żeby możliwie więcej zredukować działanie dyfuzji, przeprowadziłem badanie w roztworach żelatynowych. Przedtem stwierdziłem, że krystalizacja w roztworach żelatynowych nie zmienia istoty krystalizacji.

Wziąłem 30% rozczyń żelatyny i przesyconego roztworu soli i prowadziłem badanie w warunkach następujących:

W termostacie *B* pojemności około 2,5 litrów za pomocą mieszadła i termoregulatora utrzymywałem temperaturę stałą ( $80^{\circ}$ ); żeby zredukować wyparowywanie, był dodany olejek rycynowy. 30% żelatynowo-wodny roztwór soli był umieszczony w naczyniu ze szkła w termostacie do połowy, jak to widać z rysunku i to w tym celu, żeby zmniejszyć wpływ prądów konwekcyjnych i mieć górną połowę rozczyń w stanie stałym.



Rys. 6.

W naczyniu *A* za pomocą zwyczajnego korka był umocowany pusty walec mosiężny, izolowany za pomocą walca ze szkła. Przez rurki *K* i *L* dopływała woda o temperaturze stałej ( $20^{\circ}$ ). Dla kontroli temperatury służył termometr w granicach  $0,5^{\circ}$ . Na płaszczyźnie walca *C* był przymocowany za pomocą kitu (morski klej) niewielki kryształ sześciangu soli. Trzykrotne badania, z których każde trwało około 72 godz., wykazały, że w tych warunkach powstają kryształy soli formy piramidalnej i płaszczyzny powstające nie należą do płaszczyzn sześciangu piramidalnego, syngonii prawidłowo-

leżą do płaszczyzn sześciangu piramidalnego, syngonii prawidłowo-



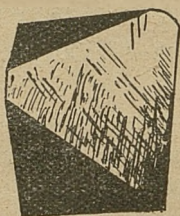
wej. Długość kryształów wynosiła około 60—50 *mm* i forma ich zbliżała się do ściętej piramidy.

Więc sprawdziłem możliwość otrzymania nowych powierzchni. Oprócz tych badań przeprowadziłem badania nad krystalizacją ałunu chromowego w roztworach stężonych, poddając je działaniu ciepła. Warunki, w których badałem powstanie prążkowatości oraz nowych płaszczyzn, wywołanych działaniem prądów cieplnych są opisane w rozprawie ogłoszonej w 1912 r. (Żurnal ruskiego fiziko-chemicznego towarzystwa XLIV. 802—818).

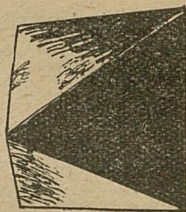
Obserwując prążkowatość i powstanie nowych płaszczyzn przyszedłem do przekonania, że te zjawiska przy krystalizacji można wytłómaczyć działalnością powstających i odpowiednio zorientowanych prądów cieplnych.

Muszę tu zaznaczyć, że przyjęcie istnienia na pograniczu

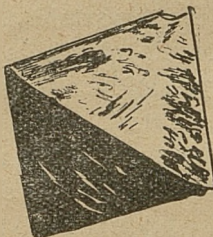
1



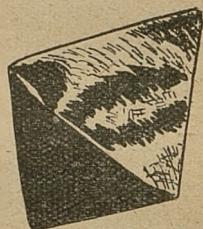
2



3

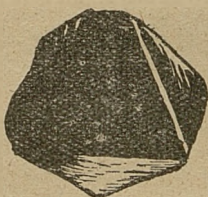


4



Powstawanie nowych płaszczyzn i załamane się kantów.

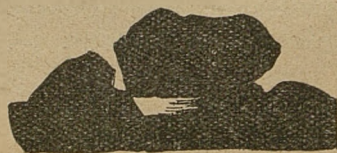
Prążkowane zagłębienia i początek powstawania nowych płaszczyzn.



1



2



3

kryształu i roztworu błony izotropowej, w której cząsteczki są w stanie zupełnie odmiennym niż te, z których zbudowany został cały kryształ, jest oparte na niektórych teoretycznych i eksperymentalnych podstawach.

Tak Nernst i Noyes przedstawiają mechanizm krystalizacji za pomocą osmozy, odbywającej się przez półprzepuszczalną błonę na powierzchni kryształów. Wewnątrz tej błony zachodzi przetwarzanie się ciekłych cząsteczek na stałe (jakby zjawisko polimeryzacji), przyczem szybkość tego przetwarzania się zależy tylko od różnicy koncentracji między nasyceniem i przesyceciem.

Cpierając się na pracach R. Marka, można stwierdzić, że istnieje błona graniczna na powierzchni kryształów, budowy odmiennej od budowy wnętrza kryształów, gdyż istotnie błona ta adsorbuje koloidy i naogół nie adsorbuje krystaloidów. Adsorbacji ulegają tylko atomokrystaloidy substancji jednopostaciowych lub takich, które mogą stwarzać rzędy kryształów mieszanych. Autor pracy stwierdził eksperymentalnie, że rozpuszczalność błony krystalicznej jest inna, ponieważ udało się w odpowiednich warunkach otrzymać szkielety kryształów, których wnętrze było rozpuszczone i pozostawała tylko błona. Na podstawie tego można uważać, że cząsteczki koloidalne na powierzchni kryształów istnieją tylko przejściowo, przetwarzając się w stan atomokrystaloidalny, gdyż w samym kryształcie istnieją one już w stanie atomów, jak o tem sądzimy dziś na podstawie badań Bragg'ów, starszego i młodszego.

Ujmując całokształt mechanizmu krystalizacji, możemy przedstawić go, składającym się z dwu procesów:

- 1) pierwszy proces jest to orjentacja cząsteczek za pomocą prądów cieplnych, wytwarzających się wskutek wyłonienia się ciepła krystalizacji. Dla układu stacjonarnego kierunek tych prądów zależy tylko od ciepłoprzewodnictwa roztworu i kryształu, przyczem powstają powierzchnie zwykłe. Dla układu niestacjonarnego kierunek prądów cieplnych zależy nietylko od ciepłoprzewodnictwa roztworu i kryształu, lecz odchyła się skutkiem działania prądów konwekcyjnych;
- 2) drugi proces, to jest przekształcanie cząsteczek ciekłych w atomokrystaloidy, zależny jest od budowy błony granicznej; w razie jej uszkodzenia przebieg krystalizacji zostaje naruszony.



Oprócz tego kryształ może być rozpatrywany jako przestrzenny model równowagi termicznej. W układzie normalnym czyli przy krystalizacji w temperaturze niezmiennej powstają krystalograficzne powierzchnie, których kierunek wzrostu może leżeć w granicach:

$$1 + 2(S)^2 - 2(S)\sqrt{1+S^2} \quad \text{i} \quad 1 + 2(S)^2 + 2S\sqrt{1+(S)^2}.$$

W razie gdy krystalizacja przebiega w warunkach nienormalnych, czyli temperatura zmienia się, kierunki powstających prądów cieplnych, ujętych wyżej wymienionymi granicami, są naruszone, skutkiem czego powstają płaszczyzny wicinalne.

### Resumé.

D'après les travaux de R. Mark, on peut admettre qu'il existe à la surface des cristaux une „pellicule limitante“. Cette pellicule possède une structure différente de la structure intérieure des cristaux, elle adsorbe les colloïdes et n'adsorbe pas en général les cristalloïdes.

L'adsorption ne se produit qu'avec des atomocristalloïdes des cristaux isomorphes ou de ceux qui peuvent former des cristaux mixtes.

L'auteur démontre expérimentalement, que la solubilité de la pellicule cristalline est autre que celle de la masse intérieure du cristal. L'auteur a réussi à dissoudre la masse intérieure du cristal, en ne conservant que la pellicule limitante (squelette) du cristal. Par suite, on peut admettre que les particules colloïdales sur la surface des cristaux n'existent, que dans un état de transformation et forment dans la masse même du cristal une structure cristalline atomique, ainsi que démonstration en a été faite par Bragg. Ainsi le mécanisme de cristallisation se compose de deux stades:

1) La première transformation consiste en l'orientation des molécules causée par les courants de convection dans la solution, qui sont le résultat de la chaleur développée par la cristallisation.

Dans le cas du système stationnaire, la direction de ces courants dépend de la conductibilité thermique de la solution et du cristal, ce qui forme des surfaces ordinaires. Un cristal est en quelque sorte un modèle d'équilibre thermodynamique à 3 dimensions.

Dans un système normal, c'est à dire dans le cas de cristal-

lisation à la temperature constante, il se forme ordinairement des plans cristallographiques.

Dans le cas d'un système astationnaire, la direction des flux calorifiques dépend non seulement de la conductibilité du cristal et de la solution, mais aussi elle se dévie à cause de l'action des courants de convection. Cette direction se dévie dans les limites :

$$1 + 2S^2 - 2(S)\sqrt{1 + S^2} \text{ et } 1 + 2S^2 + 2(S)\sqrt{1 + S^2}.$$

2) Le deuxième cas de la transformation des molécules dissoutes en atomes cristalloïdes dépend de la structure de la pellicule limitante du cristal et, si cette structure est changée, le processus de cristallisation change également.

## Kauczuk Guayule z *Parthenium argentatum*.

Mag. Farm. *Jan Muszyński*  
Z Prof. Farmakognozji  
Uniwersytetu Stefana Batorego.

W czasie wielkiej wojny europejskiej, gdy niezmiernie podróżował kauczuk, poczęto gorliwie poszukiwać roślin kauczukowych, które możnaby hodować w klimacie umiarkowanym, albowiem wszystkie znane dotychczas rośliny kauczukodajne wymagają klimatu zwrotnikowego i o zaprowadzeniu hodowli tych roślin w klimacie Europy i krajów ościennych nie można było nawet marzyć. Pracując naówczas w Petersburgu i korzystając z bogatych zbiorów cesarskiego Ogrodu Botanicznego, napisałem tę pracę, ilustrując ją oryginalnymi rysunkami z własnych preparatów, o mało znanym jeszcze do dziś dnia w Europie, chociaż spotykanym już na rynku wszechświatowym kauczuku „guayule“. Kauczuk ten otrzymuje się z rośliny zwanej guayule (*Parthenium argentatum*), wytrzymującej doskonale klimat umiarkowany i nadającej się do hodowli w pasie śródziemnomorskim, w Turkiestanie i stepach nadkaspjskich.

Ze względów odemnie niezależnych praca ta pozostawała w rękopisie do chwili obecnej. Dziś wypuszczając ją w świat, mam nadzieję, iż jako pierwsza, obszerniejsza polska praca o tym nowym gatunku kauczuku, przyniesie ona choć niewielką korzyść nauce ojczyściej<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Po niemiecku istnieje anatomiczna praca o *Parthenium argentatum* H. Ross'a, w *Berichte d. deutsch. botan. Gesellsch.* 1908, XXVIa, p. 260.



O istnieniu substancji zwanej kauczukiem dowiedziała się Europa wkrótce po odkryciu Nowego Świata przez Kolumba. Już w dziele Torquemady „Monarquia Indiana“ (Madрид 1615 r. T. 2. p. 663) znajdujemy opis tego ciała, wraz ze wzmianką, że otrzymuje się takowe z soku drzewa, zwanego przez azteków „Ulequahuitle“<sup>2)</sup>. Wtedy jednak nie zwrócono uwagi na tę substancję, bez której nie mógłby istnieć współczesny rower i automobil. Dopiero gdy Condamin, który w roku 1735 robił pomiary południka ziemskiego w Ameryce południowej i przywiózł z Peru różne wyroby kauczukowe i wygłosił we Francuskiej Akademii Nauk odczyt o kauczuku, Europa zainteresowała się tym ostatnim i kauczuk zyskał prawo obywatelstwa na rynku. Przez długi czas jednakże nie znajdowano dlań innego zastosowania, jak na gumki do wycierania napisów ołówkowych<sup>3)</sup>.

Dopiero po odkryciu przez Lüdersdorf'a w roku 1835 sposobu t. z. wulkanizacji kauczuku stał on się materiałem cennym i poszukiwanym.

Poniższa tablica przywozu daje najlepsze pojęcie o rozwoju przemysłu kauczukowego w jednej chociażby tylko Anglii.

W roku 1830 przywieziono do Anglii 23,5 tonny kauczuku

„	1840	„	„	„	337,3	„	„
„	1850	„	„	„	385,5	„	„
„	1870	„	„	„	7626	tonn	„
„	1879	„	„	„	7752	„	„

W roku 1910/11 wszechświatowa produkcja kauczuku wyniosła 74082 tonn (I. Wiesner, Rohstoffe d. Pflanzenreiches, 1914 r. T. I. p. 464). Z tej ilości około 30000 tonn zużywano na fabrykacje opon i kiszek samochodowych, 15000 tonn na kalosze, a resztę dopiero do innych celów. Wraz z rozwojem automobilizmu ceny na kauczuk wzrastały i już w roku 1910 doszły do 6 rubli za funt. W miarę zwiększającego się popytu na kauczuk wynajdywano coraz to nowe rośliny kauczukowe.

I. Wiesner (Rohstoffe d. Pflanzenreiches 1914, I, 438 — 453) cytuje 267 gatunków roślin, które dają substancje kauczukowe. Faktycznie ilość roślin, zawierających w swych sokach mlecznych

<sup>2)</sup> Do jakiego gatunku botanicznego odnosi się ta nazwa dotychczas nie wiadomo, przypuszczalnie jednak mogła to być *Castilloa*.

<sup>3)</sup> Stąd pochodzi angielska nazwa kauczuku „rubber“ — od czasownika „to rub = trzeć.

kauczuk, jest znacznie większa, ale nie każda roślina nadaje się do technicznej eksploatacji i nie wszystkie gatunki kauczuku posiadają jednakowe zalety. Zupełnie osobliwe miejsce w kolekcji znanych dotychczas gatunków kauczuku zajmuje produkt zwany „Guayule“.

Historja. Na wystawie w Filadelfji w r. 1876 wśród eksponatów meksykańskich był „kauczuk z Durango“ wraz z okazami jakiejś rośliny meksykańskiej zwanej „Guayule“, która go dostarcza. Naówczas nikt się nie interesował tym produktem, lecz w dziesięć lat później, gdy ceny na kauczuk wzrosły, zwróciła nań uwagę pewna firma amerykańska (Mechanical rubber Cie, Passaic. New Jersey) i sprowadziła z Durango około 50 tonn rośliny „guayule“. Pierwsze jednak próby były widocznie niepomyślne i dopiero w roku 1900 zjawiała się na rynku Hamburgskim pierwsza niewielka partja nowego kauczuku. Wtedy nowym kauczukiem zainteresowali się niemieccy kapitaliści i założyli w Meksyku w San Luis Potosi pracownię do badań kauczuku guayule, a w 1902 roku już otworzyli wielką fabrykę w Jimulco (czyt. Chimumulko). W rok potem ukazała się pierwsza większa praca o guayule (Endlich, Guayule und seine wirtschaftliche Bedeutung, Tropenpflanzer 9. p. 233, 1903 r.)

Obecnie istnieją już następujące towarzystwa, trudniące się eksploatacją nowego kauczuku:

- 1) Compania Exploatadora de Caucho Mexicano.
- 2) Manhattan Rubber Companie.
- 3) Continental Mexican Rubber Comp. (Torreon).
- 4) Texas Rubber Comp. (Marathon).

Towarzystwa powyższe mają swoje fabryki w San Luis Potosi, Saltillo, Montersey, Gomez Palacio, Torreon, Jimulco i Cedros.

Gatunek Roślina z której, otrzymuje się ten gatunek kauczuku-rośliny. ku nazywa się *Parthenium argentatum* A. Gray — Compositae-Helianthaeae. Opisana ona została po raz pierwszy przez A. Gray'a w r. 1859 (Torrey, Botany of the Boundary U. S. and Mexic. Boundary Survey, p. 86, 1859).

Gatunki Rodzaj *Parthenium* obejmuje według Engler'a pokrewne. (Syllabus d. Pflanzenfamilien) 9 gatunków, z pośród których *Parthenium incanum* H. B. K.  
 „ *Hysterophorus* L.  
 „ *lyratum* A. Gr.  
 „ *tomentosum* D.C. napotyamy w tych samych miejscowościach, co i *P. argentatum*.



Nazwy ludowe rośliny  
Etymologia nazwy.

Najbardziej popularna nazwa tej rośliny w Meksyku jest „guayule“; w Pasaje i Durango *P. argentatum* zowie się „yerba de hule“, a w Zacatecas i Chihuahua — wprost „hule“ albo „yule“. „Hule“ (wym. ule) oznacza po hiszpańsku gumę i ceratę, yule to tylko kiepska pisownia tegoż wyrazu. Nazwę „guayule“ Seller (Tropenpflanzer 1905 p. 233) wyprowadza od wyrazów z narzecza azteków „quahu“ (drzewo, krzew) i „oli“ (guma); że roślina „guayule“ znana była aztekom dowodzi obfitość opalonych resztek *P. argentatum* koło starych indyjskich pieców hutniczych.

Morfologia  
*Parthenium argentatum*.

*Parthenium argentatum* jest to krzew, dochodzący zaledwie do 1 metra wysokości, o bardzo powolnym wzroście. W drugim roku życia roślina dosięga zaledwie 10—20 ctm wysokości, a dziesięcioletni krzew waży 2 do 4 funtów; tylko stare trzydziestoletnie krzewy ważą jakieś 10—12 funtów.

Chociaż „guayule“ jest krzewem, jednakże ma wzór roślin zielnych, z a k w i t a już w pierwszym roku życia (rzadziej w drugim dopiero). W następnych latach łodyga zaczyna się krzewić, dzięki czemu po szeregu lat powstaje szerokolejkowaty krzew, jak to widać na rysunku (Nr. 1).

Liście wąskie, lancetowate, od 2 do 10 mm szerokie i 20 do 80 mm długie całobrzegie lub z rzadką i niesymetrycznie i grubo ząbkowane, czasem nawet wycinane. (Rys. Nr. 2).



Rys. 1. *Parthenium argentatum* A. Gr.

Liście i młode pędy gęsto są pokryte włoskami, nadającymi roślinie srebrzysto-szary wygląd. Liście zebrane są tylko na wierz-



Rys 2. Kształt liści. *Parthenium argentatum*



Rys. 3. Koszyczek kwiatowy  
*P. argentatum*  
s — łuski okrywy  
l — kwiaty języczkowe  
t — „ rurkowe

chołkach łodyg. Ze środka takiego pęczka liści wychodzi głąbik kwiatowy zakończony okwiatem baldaszkogronowym o 5—10 promieniach. Koszyczki kwiatowe, kuliste od 2 do 4 mm średnicy, okrywa ich składa się z 5-ciu łusek (rys. 3, s) i zawiera pięć żółtawych kwiatków języczkowych (rys. 3, l) i 15 do 20 rurkowych obupciowych (rys. 3, t), zajmujących środek koszyczka. Owociki tworzą tylko kwiatki języczkowe; owoc—czarna, włosista klinowata niełupka, mająca około 2, 5 mm długości i 1,8 mm szerokości.

Przy dojrzewaniu cały koszyczek rozsypuje się w sposób następujący. Każda z 5 niełupek, uwieńczona trzema ostrymi ząbkami (rys. 4, d) i zaschniętą koroną (rys. 4, l) wypada wraz z przylegającą łuską łożyska kwiatowego (rys. 4, r) i dwoma najbliższymi bezpłodnymi kwiatkami rurkowatymi (rys. 4, f), do których przy-czepione są ich łuski z dna kwiatowego (rys. 4, t); niełupka połączona jest z temi dwoma kwiatkami rodzajem wiązadła (rys. 4, n). Znajdujące się wewnątrz koszyczka pozostałe bezpłodne kwiaty rurkowate zsychnają się i wypadają z koszyczka przy dojrzewaniu w postaci jednej bryłki. To co otrzymujemy pod nazwą nasion

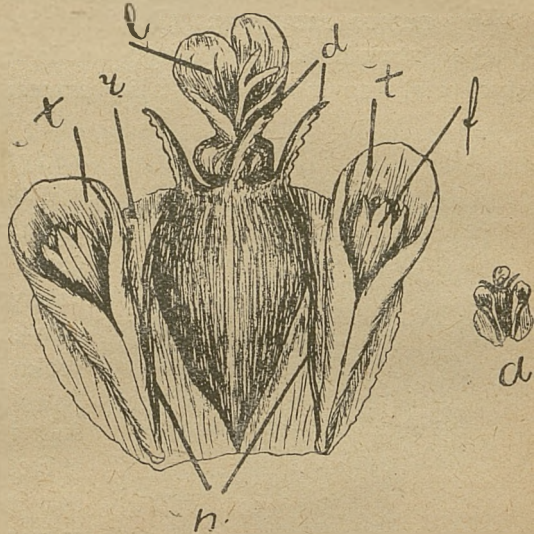


„guayule“ składa się z dojrzałych niełupek połączonych z łuskami łożyska i zeschniętych kwiatków rurkowatych.

Kwitnienie *P. argentatum* zaczyna się w końcu maja i trwa do sierpnia, przyczem wonne kwiatki tej rośliny nęcą do siebie masę owadów.

Badanie anatomiczne *P. argentatum*.

Prawie wszystkie znane dotychczas gatunki karczuku otrzymuje się z soku mlecznego różnych drzew i pnączy. Sok ten znajduje się wroślinie w osobliwych rurkach mlecznych. Otrzymuje się ów sok mleczny z nacięć



Rys. 4. *P. argentatum*

- a — wielkość naturalna
- l — zeschnięta korona jęczyczkowa
- d — ząbki na niełupce (w ilości 3)
- r — łuska niełupki
- f — kwiatki rurkowate
- t — ich łuski
- n — wiązadła

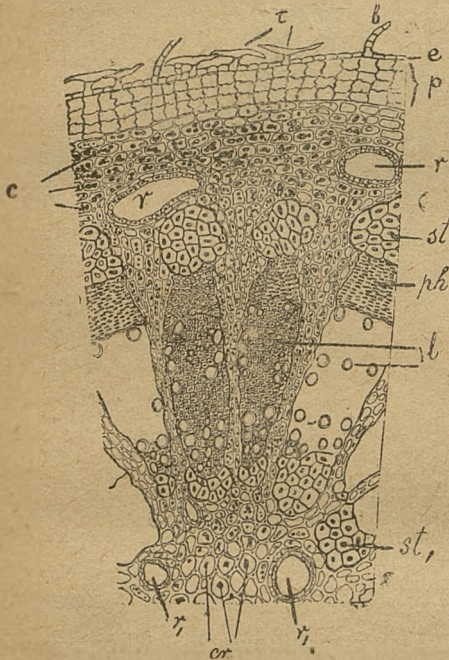
robionych na korze i pniach drzew karczukowych. Chociaż w rodzinie złożonych znajduje się dużo roślin posiadających sok mleczny w specjalnych rurach, to jednak są to wszystko gatunki należące do grupy *Liguliflorae*<sup>1)</sup>, a zaś grupa *Tubuliflorae*, do której należy rodzaj *Parthenium* nie posiada zupełnie rur mlecznych. Jeśli na próbę zrobimy nacięcia na łodydze „guayule“, to nie ujrzymy występującego soku mlecznego, ranka pozostanie suchą, a wreszcie zasklepi ją po paru tygodniach żywica, lecz nie karczuk.

Jest to niezmiernie rzadki i ciekawy wypadek w państwie roślinnym, że u „guayule“ karczuk znajduje się w komórkach mięksiszowych korzeni, łodyg i liści; w roślinie tej nie spotykamy

<sup>1)</sup> Najbogatszem w sok mleczny jest podplemię *Lactucinae*; ja sam osobiście otrzymałem w Ogrodzie Botanicznym Dorpackim próbki dobrego karczuku z *Sonchus oleraceus* i *Mulgedium caelialaeifolium*, a określeniem ilości karczuku w *Lactuca viminea* zajmował się V. Grafe (Zeitschr. f. Landw. Versuchstat. in Oesterreich 1909, p. 126.

osobliwych zbiorników kauczuku, lecz takowy w postaci kropelek i grudek znajduje się we wszystkich tkankach parenchymatycznych.

**Budowa łodygi.** Na przekroju poprzecznym łodygi widzimy następujące szczegóły: (Rys. Nr. 5). Skórka składa się z jednej warstwy komórek i pokryta jest dwoma rodzajami włosów: prostych wielokomórkowych (5, b) i poprzecznych, mających kształt



Rys. 5. Poprzeczny przekrój łodygi. parth. argent.

- b — Włosy proste
- t — włosy w kształcie T
- e — skórka
- p — tkanka korkowa
- r — zbiorniki żywiczne
- st — pęki włókien łąkowych w korze

liter T (5, t). W drugim roku życia zaczyna się tworzenie tkanki korkowej (5, p) i skórka powoli zostaje zrzuconą. W komórkach mięszczywycy kory pierwotnej napotyamy liczne grudki kauczuku (rys. 5, c); ten ostatni powstaje tam bardzo wczesnie i możemy go wykryć w tych tkankach już u dwumiesięcznych siewek. W miarę wzrostu łodygi powstają komórki kauczukowe i w korze wtórnej.

Na granicy pierwotnej i wtórnej kory wprost wiązek siatkowych widzimy pęki włókien łąkowych (5, st); także pęki włókien znajdują się na wewnętrznej stronie wiązek drzewnych (5, St<sub>1</sub>). W tkance rdzennej zarówno jak i w korze pierwotnej napotyamy spore zbiorniki żywiczne (r i r<sub>1</sub>), których smolista żółta zawartość roz-

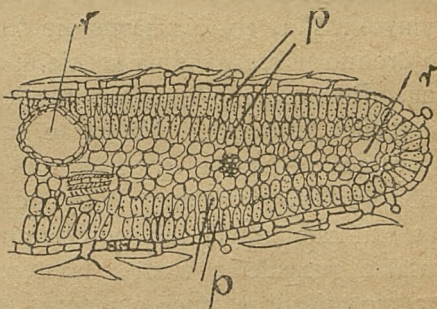
puszcza się w alkoholu i eterze; komórki wyściełające te zbiorniki t. z. warstwa smołotwórcza (resinogene Schicht) zawierają drobne kuleczki kauczuku. Dodać jeszcze należy, że w dość grubościennych komórkach rdzenia zawierających kauczuk widzimy tu i owdzie szczawian wapnia bądź to w postaci kryształów pojedynczych, bądź też w postaci gruzłów (rys. 5, cr). Kauczuk, jak wspomniano



wyżej, znajduje się w komórkach rdzenia, promieni rdzeniowych i kory; w tej ostatniej jest go najwięcej i dlatego gałązki o stosunkowo grubej korze są surowcem najcenniejszym.

**Budowa korzenia.** Budowa anatomiczna korzenia, zwłaszcza starego, w którym miazga tworzy prawidłowy pierścień, nie różni się zasadniczo od budowy łodygi.

**Budowa liści.** Tu przedewszystkiem muszę sprostować niedoładność, której dopuścił się F. Lloyd w swej pracy o roślinie *Guayule*<sup>1</sup>, przypisując tym liściom budowę grzbiecistą (dorsiventralną). Otóż u wszystkich egzemplarzy *Parthenium argentatum*, które miałem możność zbadać, dwuwarstwowa tkanka palisadowa (rys. 6 p) znajdowała się na górnej i dolnej powierzchni liścia, a zatem liście te należą do typu obustronnego (izolateralnego). Powierzchnia liści pokryta jest obficie włosami kształtu litery T, przyczem ich ramię poprzeczne leży równoległe do podłużnej



Rys. 6. Poprzeczny przekrój liścia *Parth. argentatum*.

p — Dwuwarstwowa obustronna tkanka palisadowa, zawierająca grudki kauczuku  
r — Zbiorniki żywicowe

osi liścia (na załączonym rysunku w celu uwidocznienia ich kształtu włoski są narysowane równoległe do poprzecznego przekroju liścia, co faktycznie nie odpowiada ich właściwemu układowi). Włosek tych jest bardzo dużo na powierzchni liści i one nadają właśnie ów srebrzysty wygląd roślinie. Tu i owdzie w tkance śródliścia widzimy zbiorniki żywicowe (rys. 6, r). Kauczuk w postaci drobniutkich grudek znajduje się w komórkach warstwy palisadowej i w warstwie komóreczek wyściełających zbiorniki żywicowe (warstwa smołotwórcza).

**Technika otrzymywania kauczuku guayule.** Jak uczą nas przekroje, ziele guayule nie posiada jak inne rośliny osobliwych zbiorników (t. z. rur mlecznych) kauczuku; ten ostatni przy nacięciu łodygi nie wypływa w postaci soku mlecznego, lecz jest zamknięty w komórkach mięksiszowych całej rośliny i może

<sup>1</sup>) F. Lloyd — The guayule 1911 r. Washington.

być stamtąd wydobyty jedynie po zniszczeniu ścian komórkowych.

Techniczny więc sposób otrzymywania kauczuku guayule różni się zasadniczo od znanych dotychczas sposobów otrzymywania tego produktu.

Na kauczuk bierze się całą roślinę z korzeniami, łodygą i liśćmi. Zebrany materiał najpierw myje się starannie, aby go uwolnić od kurzu i przyschniętej ziemi i piasku. Jest to niezmiernie ważna operacja, albowiem te domieszki ziemiste zmieszane z kauczukiem zmieniąby jego ciężar gatunkowy i uniemożliwiły następnie mechaniczne oddzielenie kauczuku od tkanek roślinnych. Wymyte rośliny zostają następnie drobno skrajane w sieczkarniach lub drobno poszarpane na specjalnych młynach o zębatych walcach. Rozdrobione guayule rozciera się następnie na miazgę w młynach kulowych. Młyny te są to wielkie stalowe cylindry obracające się na osi, wyłożone wewnątrz płytami kamiennymi lub grubą warstwą porcelany. W cylinder taki nakłada się do  $\frac{1}{3}$  objętości kul kamiennych lub porcelanowych i nalewa się do połowy proszku guayule z wodą. Następnie zaśrubowuje się otwór i nadaje cylindrowi ruch obrotowy (około 30 obrotów na minutę) Przewracające się kule kamienne rozcierają tkanki guayule na drobną miazgę, dzięki czemu ścianki komórek zawierające kauczuk zostają rozerwane i kauczuk uwolniony z komórek. Po upływie dwu godzin wylewa się otrzymaną papkę z cylindra, miesza się ją z 10-krotną ilością wody w dużych kadziach i pozostawia w spokoju na 2 — 3 dni. Kauczuk jako gatunkowo lżejszy pływa na powierzchni, a na dno opadają napęczniałe tkanki roślinne. Tę kauczukową „śmietanę“ zbiera się czerpakiem i miesza energicznie i długo z nową ilością wody, aby oddzielić jeszcze te komórki roślinne (korek i włókna łubowe), które dzięki zawartym w nich pęcherzykom powietrza, również wznoszą się wraz z kauczukiem na powierzchnię wody. Po tygodniu zwykle elementy te pęcznieją i opadają na dno, a względnie czysty kauczuk tworzy gęsty kożuch na powierzchni płynu. Drugi sposób oczyszczania surowego kauczuku polega na gotowaniu go z 2% roztworem ługu sodowego, w którym dobrze się rozgotowują tkanki roślinne, a prócz tego zmydla się część żywicy znajdującej się w kauczuku w ten sposób otrzymanym. Jak widzieliśmy na przekrojach, zarówno liście jak i łodygi *Parthen. argentatum* zawierają liczne zbiorniki żywicy i przy otrzymywaniu kauczuku żywica staje się nieuniknioną cho-



ciaż wielce niepożądaną domieszką, stanowiącą jedną czwartą część wagi kauczuku. Przez gotowanie z ługiem można ilość żywicy zmniejszyć z 25% do 16%, zupełnie jednak uwolnić kauczuk od tej smolistej domieszki w praktyce się nie udaje. Oczyszczony w ten lub inny sposób kauczuk guayule przerabia się w specjalnych maszynach t. z. gniotownikach, wyłacza się następnie w cienkie płyty, suszy i w tej postaci wypuszcza na rynek. Gotowy towar ma kształt żółtawo-szarych elastycznych płyt, zawierających jednak jeszcze około 20% wilgoci i 15 do 20% substancji smolistych.

Procentowa zawartość kauczuku w roślinie.	Według Whittelsey'a <sup>1)</sup> zawartość kauczuku w rozmaitych częściach <i>Parthenium argentatum</i> jest następująca:	
	Kora łożyg . . . . .	21,4%
	„ korzeni . . . . .	19,5%
	Gałązki i liście . . . . .	9,7%
	Część drzewna łożyg . . . . .	0
	„ „ korzeni . . . . .	0,2%
	Całe łożygi . . . . .	9,9%
	„ korzenie . . . . .	7,8%
	Cała roślina (łożygi, liście i korzenie)	9,5%

W praktyce jednak otrzymuje się z całych roślin zaledwie 8% kauczuku. Z zestawienia tego wynika, że największą ilość kauczuku zawiera kora i najmniejszą drzewo. Najcenniejszym jest przeto surowiec mocno rozgałęziony, o gałązkach cienkich, t. j. nie posiadających jeszcze dużo drewna.

Wpływ irygacji Ziele Guayule rośnie bardzo powoli, tak iż na wzrost średni roczny przyrost u roślin stepowych wynosi Parth. argent. zaledwie około kilku centymetrów (— 3 do 5 cm).

Przy prawidłowem nawodnianiu rozwój roślin znacznie się wzmacnia i trzyletnie egzemplarze *P. argentatum* dosięgają takich rozmiarów, jak rośliny stepowe dopiero w 10 — 12 roku życia. Jednakże okazało się, że u roślin nawodnianych zwiększa się niekorzystnie ilość drzewnika, niezawierającego, jak wiadomo kauczuku i zmniejsza ilość kory. F. Lloyd, który badał specjalnie wpływ irygacji na *Parth. argentatum*<sup>2)</sup>, stwierdził, że stosunek wagowy kory do drzewa wynosi:

<sup>1)</sup> Whittelsay. Guayule Rubber. — Journ. of Engen. Chem. 1909 Nr. 4

<sup>2)</sup> F. Lloyd. The Responses of the Guayule to Irigation. Science II. 31 1910 r. 434 str.

U roślin stepowych 175 : 100 (drzewo)  
 „ „ nawodnianych 107 : 100 ( „ ); oprócz te-  
 go i absolutna ilość kauczuku w tkance korowej zmniejsza się  
 również, jak widać z następujących danych F. Lloyd'a:

Kora roślin hodowanych i nawodnianych — 3,68% kauczuku

Liście i gałązki „ „ — 3,30% „

Na zasadzie swych licznych badań i obserwacji Lloyd dochodzi do wniosku, że wytwarzanie się kauczuku u guayule jest to wtórny proces fizjologiczny, którego szybkość jest odwrotnie proporcjonalna do szybkości wzrostu (... „the secretion of rubber is a secondary physiological process, its rate of appearance being inversely to the rate of growth“... „the more rapid growth is accompanied by a less rapid secretion of rubber“). Nawet u roślin stepowych dostrzegał Lloyd najobfitsze nagromadzanie się kauczuku ku końcowi okresu suszy. Wiedzą o tym fakcie również i praktycy, którzy zbierają guayule w okresie najsuchszym t. j. w grudniu styczniu.

Zbieranie W tym czasie grupy robotników uzbrojonych  
 roślin. w topory i szpadle wędrują w step i przystępują do  
 zbioru. Najkorzystniej jest brać roślinę z korzeniami, albowiem  
 te ostatnie stanowią 15 do 25% wagi całej rośliny i zawierają dużo  
 kauczuku.

Obecnie jednak stosuje się przeważnie ścinanie roślin nad  
 ziemią, albowiem wtedy na wiosnę z pozostałych korzeni wyrastają  
 nowe pędy i po kilku latach można przystąpić do nowego zbioru.

Zebrane rośliny składa się w stopy i suszy, a następnie trans-  
 portuje na mułach do najbliższej stacji kolejowej. Przy suszeniu  
 guayule traci od 20 do 50% wilgoci, w fabrykach jednak nigdy nie  
 suszą roślin zupełnie, albowiem z bardzo suchego materiału trud-  
 niej izolować kauczuk.

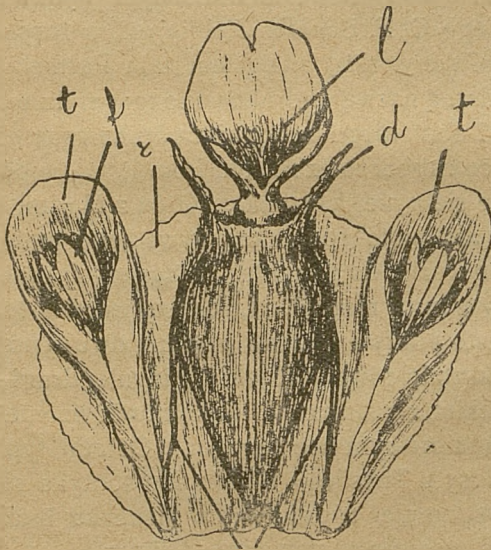
Rozsiedlenie Chociaż guayule spotykamy we wszystkich  
 geograficzne. miejscowościach wyżyny środkowo-meksykańskiej  
 i teren tej rośliny zajmuje około 290000 klm. kwadratowych<sup>1)</sup>,  
 jednak już po upływie 10 lat eksploatacji guayule jego zapasy na-  
 turalne zaczęły się szybko wyczerpywać. Przyczyny tego zjawiska  
 są następujące. 1) *Parthenium argentatum* posiada niewielkie  
 rozmiary tak, iż nawet stosunkowo duże rośliny ważą zaledwie

<sup>1)</sup> Północną granicę rozmieszczenia stanowi fort Stockton w Texas  
 wchodnią 101-y południk, a ośrodkiem jest pustynia Chiguagua.



10—15 funtów, a średnie ważą około 5 funtów; na 1 tonnę kauczuku przeto trzeba zniszczyć od 5000 do 10000 roślin. 2) Guayule rośnie bardzo powoli, dosięgając zaledwie w 15 — 20 ym roku od 50 do 90 ctm wysokości i 5 do 8 funtów wagi. 3) Guayule nie tworzy gęstych i obszernych zarośli, lecz rośnie wysepkami wśród innych zbiorowisk roślinnych. Gatunki spotykane najczęściej wśród zarośli guayule są następujące.

Agave lecheguilla	— nazwa ludowa —	Lecheguilla
Covillea mexicana	— " "	Gobernadora
Samuella carnerosa	— " "	Palma Samandoca
Dasylirion cedrosanum	— " "	Sotal
Acacia Farnesiana	— " "	Huisache
Jatropha spathulata	— " "	Sangre de Drago
Opuntia megalartra	— " "	Rastrero
" microdasys	— " "	Segador
Salvia chamaedryoides	— " "	Engorda Cabra
Parthenium incanum	— " "	Mariola.



Rys. 7. Owoc. *Parthenium incanum*.

- a* — wielkość naturalna owocu  
*l* — zeschnięta korona języczkowa owocu  
*tt* — łuski kwiatków rurkowatych  
*f* — kwiaty rurkowane połączone wiązadłami z owocem (niełupka)  
*d* — ząbki na niełupce (w ilości 2)  
*r* — łuska niełupki.

Najniebezpieczniejszym konkurentem życiowym guayule jest Lecregilja (*Agave lecheguilla*), której twarde rozety zajmują duże przestrzenie gruntu i służą jako pułapki dla nasion guayule. Dla fabrykantów kauczuku jednak bardziej niepożądanym konkurentem jest *Mariola* (*Parthenium incanum*), którą meksykanie zowią żeńskim guayule (*hembra de guayule* = *guayule samica*). Jest to roślina należąca do tegoż rodzaju (*Parthenium*), co i guayule, o podobnych zupełnie kwiatach, lecz niezawierająca kauczuku. *Mariola* stanowi często umyślną lub nieumyślną, lecz wielce niepożądaną domieszkę do prawdziwego guayule i dlatego fabrykańci ogromnie nie lubią tej rośliny. Z powodu że owocki *Marioli* są bardzo podobne do owoców guayule, (rys. 7) różniąc się jedynie obecnością dwu (u guayule mamy 3) ząbków (rys. 7 d) na wierzchołku niełupek <sup>1)</sup>, przeto w spotykanych w handlu amerykańskim nasionach guayule znajdujemy zawsze większą lub mniejszą domieszkę nasion *Marioli*. Tu muszę sprostować pewien błąd, który prawdopodobnie przedostanie się do literatury naukowej. Przeglądając w Petersburskim Ogrodzie Botanicznym wydawany przez uczonego angielskiego C. F. Baker'a *Zielnik roślin gospodarczych* (*Economic plants of the world*), znalazłem tam *Parthenium incanum*, którego popularną nazwę wydrukowano tam mylnie „*Variola*“ zamiast „*Mariola*“ i obok niego następującą drukowaną wzmiankę: „in Northern Mexico rubber is extracted from it.“... (w północnym Meksyku otrzymuje się z niej kauczuk). Otóż z *Marioli* kauczuku się nie otrzymuje i roślina ta spotykana bywa jako podobna lecz bezwartościowa domieszka do guayule. Załączony rysunek (Nr. 8) przedstawia ogólny pokrój rośliny. Liście są lirowate lub pierzasto-klapowane i gęsto pokryte białymi włosami dwu typów. Jeden typ — to włosy w kształcie litery T, jak u guayule, drugi — włosy jednorzędowe o krótkim, złożonym z 3—5 komórek trzonie i długim biczowatym jednokomorowym wierzchołku. Ostatni typ włosów, przypominający włosy u *Tussilago Farfara* nie spotyka się u guayule. Należy tu wspomnieć również, że w Meksyku ludność mylnie nazywa czasami guayule następujące rośliny:

*Chrysactinia mexicana* — Gramineae

*Euphorbia misera* — Euphorbiaceae

*Encelia farinosa* — Compositae.

<sup>1)</sup> Istnieją jednak, lub może mieszańce, posiadające szczątkowy trzeci ząbek.



Hodowla guayule. Z powodu, że produkcja kauczuku guayule dosięgła już przed dziesięciu laty setek tonn, co spowodowało wyćpienie naturalnych zarośli guayule, wielkie fabryki zajęły się hodowlą guayule. Największe plantacje znajdują się w okolicach Cedros. W tym celu przeprowadzono irygację na olbrzymich przestrzeniach pustyni i zaprowadzono tam racjonalne plantacje *Parth. argentatum*.

Jak wspomniałem już wyżej obfite nawodnienie przyspiesza pięciokrotnie przyrost guayule, lecz jednocześnie dwu lub trzykrotnie zmniejsza ilość kauczuku w tkankach. Dalsze badania wykazały, że zmniejszając w późniejszych latach ilość wody i nie dając roślinom zupełnie wody w ostatnim roku przed żniwami można je wzbogacić w kauczuk i dziś ten system jest powszechnie stosowany.



Rys. 8. *Parthenium incanum* Mariola.

Rozmnażanie guayule. Rozmnaża się guayule dwoma sposobami: 1) przy pomocy nasion i 2) sadzonkami korzeniowymi.

Nasiona, a właściwiej mówiąc te osobliwe owocki (patrz rys. 4), zasiewa się w maju lub początkach czerwca (okres dżdżysty) na gruntach wapnistrych. W sierpniu lub wrześniu tegoż roku zasiewy wschodzą; kiełkuje dobrze zaledwie 30% nasion. Po trzech latach, jeżeli zwłaszcza irygacja jest prawidłowa, rośliny dosięgają 15 — 20 ctm wysokości, zaczynają kwitnąć i owocować.

Wycina się rośliny wtedy dopiero, gdy osiągną 2 — 3 funtów wagi, a to ma miejsce dopiero około 10 roku życia.

Droższy lecz zato dający szybsze plony sposób rozmnażania odbywa się przy pomocy „retonos“, t. j. sadzonek korzeniowych. Jeśli ściąć krzaczek guayule, to wkrótce wychodzą z korzeni liczne pędy wokół dawnego krzaczka. Przy zbiorze guayule w grudniu — styczniu, pierwsze „retonos“ wychodzą z ziemi w maju, a następnie przez cały rok następny. Po upływie 3 miesięcy pędy te dochodzą 12 ctm wysokości i zaczynają kwitnąć, a po upływie 5 — 6 lat tworzą krzaczki wagi 2 — 3 funtów. Obecnie zbieracze guayule po ścięciu rośliny kopią motykami ziemię naokoło krzaczka. Wkrótce liczne pędy korzeniowe pokrywają całą powierzchnię i po 5—8 latach otrzymuje się nowy zbiór. O ile trzeba plantację przenieść, to w czasie pory dżdżystej wykopuje się takie młode pędy z kawałkami korzenia, obcina się  $\frac{2}{3}$  pędów liściowych i przesadza na nowe miejsce.

Oprócz obfitego podlewania, innej opieki rośliny nie wymagają.

Oдноśnie gleby Parth. argentatum nie jest rośliną wymagającą i nawet na czarnoziemach rośnie gorzej niż na gruntach wapiennych. Co się tyczy wymagań klimatycznych, to z pośród wszystkich eksploatowanych roślin kauczukowych guayule jest najwytrzymalszą, albowiem zarośle guayule spotyka się w Meksyku na wysokości 6000 stóp nad powierzchnią morza, a w Texasie i Aryzonie roślina wytrzymuje według Lloyd'a piętnasto-stopniowe mrozy.

Biorąc to pod uwagę, trzeba przyznać, że guayule, choć nie daje kauczuku najlepszego gatunku, jest jednak jedyną bodaj rośliną kauczukową, którą możnaby hodować w Europie południowej, w Afryce północnej, na Kaukazie i w Turkiestanie. Dla biologa zaś jest to niezmiernie ciekawy okaz rośliny, u której kauczuk w postaci grudek, znajduje się we wszystkich prawie komórkach miękiszowych i jest najwygodniejszym objektem do badań nad powstawaniem kauczuku w roślinie<sup>1)</sup>.

*Wilno w grudniu 1921 r.*

<sup>1)</sup> Można tu wspomnieć, że w Ameryce probowano otrzymywać kauczuk z rośliny również z rodziny złożonych — *Actinella Cooperi* A. Gray jednak bez skutku. (Endlich, TROPENPFLANZEN IX p. 237).

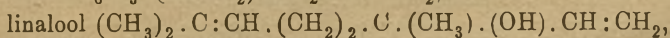
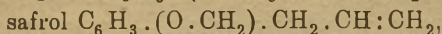
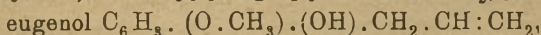


## REFERATY Z CZASOPISM OBCYCH.

Wykrycie alkoholu metylowego w nalewkach i wyskokach za pomocą guajakolu i apomorfiny. Oficjalnie przyjęty w Niemczech sposób wykrywania alkoholu metylowego za pomocą morfiny, Feudlera i Mannicha, w zastosowaniu do nalewek i wyskoków częstokroć daje pozytywne wyniki nawet w wypadkach, gdy badane objekty alkoholu metylowego nie zawierają. Przyczyna tego zjawiska tkwi w rozmaitych substancjach lotnych, jak aldehydy, olejki eteryczne i wyższe alkohole, które przechodzą z nalewek i wyskoków do destylatu i w ten lub inny sposób przeszkadzają reakcji. Bardzo często naprz. dodanie (zgodnie z metodą Feudlera i Mannicha) skoncentrowanego kwasu siarkowego wywołuje już na tyle intensywne zabarwienie, że dalsze wykrycie alkoholu metylowego za pomocą barwnej reakcji staje się niemożliwem. Zjawiska te wywołują związki aromatyczne, które przy utlenieniu nadmanganianem nie rozkładają się całkowicie, lecz wytwarzają połączenia (fenolu), łatwo reagujące z powstającymi przy utlenieniu form — i acetaldehydem lub ich pochodniami.

Przeszkodzie tej można zapobiedz, dodając do utlenionego roztworu kwas siarkowy nie bezpośrednio, a zmieszany uprzednio z roztworem morfiny, aby reakcje kondensacji formaldehydu przynajmniej częściowo zachodziły ze współudziałem odczynnika.

Dalej zauważyć należy, że niektóre olejki lotne przy utlenianiu nadmanganianem mogą odszczepiać łańcuchy boczne, i same wytwarzać formaldehyd. Bliższe badanie wykazało, że własności te szczególnie właściwe są związkom, zawierającym grupę —  $\text{CH}=\text{CH}_2$ , jak np.:



wchodzącym w skład olejków, znajdujących się w następujących nalewkach i wyskokach: Tinctura amara, Tinctura Aurantii, Tinctura Chinae composita, Spiritus Melissa compositus i Spiritus coeruleus.

Próby wydzielenia olejków eterycznych za pomocą wytrząsania i wysalania nie dały zadawalających rezultatów, natomiast nadspodziewanie dobre wyniki otrzymano przy zastosowaniu ziemi okrzemkowej: dodana do destylatu ( $1 \text{ cm}^3$ ), rozcieńczonego  $4 \text{ cm}^3$  20%-ego kwasu siarkowego, ziemia okrzemkowa po odsączeniu daje płyn zupełnie klarowny i wolny od olejków eterycznych. W wielu wypadkach wystarcza zresztą zwykajne rozcieńczenie destylatu kwasem siarkowym i następnie odsączenie oleistej warstwy, wydzielającej się przy ochłodzeniu wodą lodową.

W charakterze odczynnika na formaldehyd, względnie alkohol metylowy, zastosowano, ze względu na prawo, ograniczające użycie morfiny w laboratorjach chemicznych w Niemczech, apomorfiny i guajakol. Guajakol, w nieobecności alkoholu metylowego, daje zaledwie słabożółte zabarwienie, w obecności— wyraźne ciemnoczerwone; apomorfina w pierwszym wypadku— słabe szarofioletowe, w drugim— ciemne szarofioletowe i prócz tego po pewnym przeciągu czasu wytwarza osad w postaci pierścienia.

Zważywszy to wszystko B. Pfyl, G. Reif i A. Haumer, chemicy laboratorjum Państwowego Urzędu Zdrowia w Niemczech, zmodyfikowali sposób wykrycia alkoholu metylowego Feudlera i Mannicha i wypróbowali swoją metodę ze wszystkimi nalewkami, wyskokami farmakopei niemieckiej i przeważającą liczbą preparatów analogicznych, umieszczonych w tomie uzupełniającym tej farmakopei. We wszystkich wypadkach, z wyjątkiem Tinctura ferri chlorati aetherea i Spiritus Aetheris nitrosi, otrzymano wyniki tak wyraźne i pewne, że równoległe wykonanie reakcji porównawczej (z dodaniem alkoholu metylowego) było zbytecznem. Żadnych wątpliwości nie nasuwało wykrycie alkoholu metylowego nawet w takich nalewkach i wyskokach, jak Tinctura Aurantii, T. amara, T. Chinae composita, Spiritus Angelicae compositus, Sp. coeruleus, Sp. Juniperi, Sp. Melissae compositus, Sp. Menthae piperitae, Sp. saponatocamphoratus, których badanie metodą Feudlera — Mannicha zwykle dawało wyniki niepewne lub też nie wykrywało 0.5 do 2% alkoholu metylowego. Zawdzięczać to należy wydzieleniu olejków z destylatów eterycznych za pomocą ziemi okrzemkowej. Nie wymagają użycia ziemi okrzemkowej: Tinctura Absinthii, T. Aconiti, T. Aloës, T. Aloës composita, T. Arnicae, T. aromatica, T. Asae foetidae, T. Benzoës, T. Calami, T. Cantharidum, T. Capsici, T. Catechu, T. Chinae, T. Cinnamomi, T. Colchici, T. Colocynthis, T. Convallariae majalis, T. Digitalis, T. Gallarum, T. Gentianae, T. Ipecacuanhae, T. Lobeliae, T. Myrrhae, T. Opii benzoica, T. Opii crocata, T. Opii simplex, T. Pimpinellae, T. auillajae, T. Rathanhiae, T. Scillae, T. Strophanthi, T. Strychni, T. Tormentillae, T. Valerianae, T. Veratri, T. Zingiberis, Spiritus camphoratus, Sp. Cochleariae, Sp. dilutus, Sp. e. Vino, Sp. Lavandulae, Sp. Saponis kalini, Sp. saponatus, Sp. Sinapis.

T. Ferri chlorati aetherea i Sp. Aetheris nitrosi, czasami dają odnośne zabarwienie nawet w nieobecności alkoholu metylowego i wobec tego wymagają wykonania reakcji porównawczej z dodaniem 0.5% alkoholu metylowego.

Sposób badania dla wszystkich nalewek i wyskoków jest następujący:



10  $cm^3$  nalewki lub wysokości wlewa się do 25—50  $cm^3$  kolbki połączonej z odbieralnikiem, szczelnie dopasowanym korkiem i rurką szklaną, długości 75  $cm$  dwa razy wygiętą pod prostym kątem (25 + 20 + 25), i w środkowej części nieco nachyloną w stronę odbieralnika. Destylację prowadzi się wolno, na świecącym się płomieniu tak, aby nie nagrzewać części rurki, połączonej z odbieralnikiem. Odbieralnikiem służy mały cylinder miarowy, ochładzany wodą lodowatą, w który rurka destylacyjna winna być pogrążona możliwie głębiej. Z 10  $cm^3$  płynu oddestylowuje się 1  $cm^3$ . Destylat przelewa się do epruwetki i rozcieńcza 4  $cm^3$  20% kwasu siarkowego, którymi jednocześnie spłukuje się cylinder miarowy. Jeżeli po dodaniu kwasu siarkowego płyn nie mętnieje, to dalej może być użyty bezpośrednio, w przeciwnym razie dodaje się na końcu noża (0.3—0.5  $g$ ) ziemi okrzemkowej, ochładza w ciągu 10 minut, często wstrząsając, poczem filtruje przez suchy sączek. Otrzymany w ten sposób zupełnie klarowny roztwór utlenia się 1  $g$  drobno sproszkowanego nadmanganianu potasu, dodając go wolno, w 4—5 porcjach i każdorazowo silnie wstrząsając i ochładzając wodą lodowatą. Proces utleniania winien trwać najmniej 1 kwadrans. Jeżeli uprzednio dodana była ziemia okrzemkowa, wskutek czego przez filtrowanie zmniejszyła się objętość płynu, to odpowiednio należy zmniejszyć i ilość użytego dla utlenienia nadmanganianu potasu; np. jeżeli otrzymano zamiast 5 tylko 4  $cm^3$  przesączu, to nadmanganianu potasu należy użyć nie 1  $g$ , a 0.8  $g$ . Po odfiltrowaniu wydzielającego się przy utlenianiu dwutlenku manganu przesącz, zabarwiony zwykle na słabo różowo, należy pozostawić w zwykłej temperaturze do zupełnego odbarwienia. W przygotowanym w powyższy sposób płynie wykrywa się alkohol metylowy za pomocą otrzymania barwnej reakcji z guajakolem i apomorfiną w następujący sposób:

0.5  $cm^3$  dobrze ochłodzonego roztworu 0.02  $g$  guajakolu lub 0.02  $g$  apomorfiny w 10  $cm^3$  czystego skoncentrowanego kwasu siarkowego, ściśle odmierzonych pipetą, nalewa się na szkiełko zegarkowe, umieszczone na białym papierze, przyczem rozczyzn apomorfiny winien być przygotowany *ex tempore*, rozczyzn zaś guajakolu nie wcześniej, jak na 3 dni przed tem. Następnie również ściśle odmierza się pipetą 0.1  $cm^3$  dobrze ochłodzonego i zupełnie bezbarwnego badanego płynu i wolno, kroplami, dodaje w sam środek roztworu guajakolu lub apomorfiny. W razie obecności formaldehydu rozczyzn guajakolu przyjmuje zupełnie wyraźne dość stałe czerwone zabarwienie, w przeciwnym razie zabarwia się zaledwie na słabo żółto. Apomorfina w pierwszym wypadku daje ciemne szarofioletowe zabarwienie, w drugim — tylko słaby odcień tej barwy; prócz tego w obec-

ności formaldehydu apomorfiną wytrąca osad. Aby przyspieszyć otrzymanie osadu, nie wcześniej, jak po 1 godzinie do znajdującego się na szkiełku płynu kroplami dodaje się możliwie w sam środek, odmierzone pipetą  $0.5\text{ cm}^3$  wody i pozostawia w spokoju, nie mieszając. Zwykle po 2 godzinach wytrąca się osad, który szczególnie widoczny jest w dniu następnym i przybiera kształt pierścienia. Intensywność zabarwienia i ilość wytrąconego osadu zależą od ilości formaldehydu resp. alkoholu metylowego. W szczególnych wypadkach należy postępować w następujący sposób:

1. Przy Sp. aethereus destylacja jest zbyt ciężka. Dla utlenienia bierze się bezpośrednio  $1\text{ cm}^3$  płynu.

2. Przy T. Valerianae aetherea  $10\text{ cm}^3$  płynu oddestylowuje się na kąpeli wodnej i dla próby bierze  $1\text{ cm}^3$  otrzymanego w ten sposób destylatu.

3. Przy T. Jodi jod wiąże się skoncentrowanym roztworem tiosiarczanu sodu i następnie destyluje.

4. Przy Sp. Formicarum kwas mrówkowy neutralizuje się ługiem sodowym.

5. Przy Sp. coeruleus i Sp. russicus amonjak neutralizuje się nadmiarem rozcieńczonego kwasu siarkowego (około  $1\text{ cm}^3$ ).

6. Przy T. Ferri chlorati aetherea do  $10\text{ cm}^3$  próby dodaje się  $1.5\text{ g}$  taniny, nie filtrując, oddestylowuje  $3\text{ cm}^3$ , rozcieńcza  $4\text{ cm}^3$  20%-ego kwasu siarkowego i w małej parownicze wydmuchuje eter, a następnie utlenia zwykłym sposobem.

7. Przy Sp. Aetheris nitrosi do  $10\text{ cm}^3$  próby dodaje  $1\text{ g}$  ługu potasowego w pałeczkach (dla zmydlenia estru), płyn pozostawia w spokoju w ciągu 12 godzin i nie filtrując, destyluje.

W dwóch ostatnich wypadkach koniecznym jest wykonanie reakcji porównawczych z próbami, do których dodano 0.5% alkoholu metylowego. (B. Pfyl, G. Reif i A. Heumer, Pharm. Zentralhalle, 14, str. 193, r. 1922).

St. Kosmalski.

**Odróżnianie hydrocelulozy od oksycelulozy.** Nie znamy dotąd dobrego sposobu odróżniania oksycelulozy od hydrocelulozy. Hydrocelulozę otrzymujemy drogą hydrolizy — oksycelulozę drogą utleniania. Należy przypuszczać, że hydroceluloza jest mieszaniną celulozy z produktami odbudowy, zawierającymi wolne grupy aldehydowe. Oksyceluloza jest podobną mieszaniną, ale może zawierać prócz pochodzących z resztek cukrowych — grup aldehydowych, jeszcze dalsze grupy  $=\text{C} < \begin{matrix} \text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$ , utlenione na grupy aldehydowe lub ketonowe. Grupy aldehydowe są prawdopodobnie



utlenione na grupy karboksylowe. W rzeczywistości całkowita kwasowość oksycelulozy jest znacznie większa od kwasowości hydrocelulozy.

Jakościowe odróżnianie hydrocelulozy od oksycelulozy udało się osiągnąć w następnym sposobie. Preparat wyklóca się wodą; dodaje 1 kroplę oranżu metylowego; większość preparatów zabarwia się na żółto, tylko mocno kwaśne oksycelulozy na czerwono-pomarańczowo. Dodając kilka  $cm^3$  stężonego roztworu soli kuchennej, płyn z hydrocelulozą i celulozą barwy nie zmienia, — z oksycelulozą zabarwia się na czerwono, wygląda jak mocno przetytrowany roztwór oranżu metylowego. W ten sposób oksyceluloza daje się łatwo jakościowo odróżnić. Na niektórych preparatach przeprowadzono tę reakcję ilościowo.

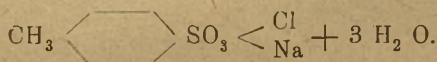
(Karl Schwalbe i Ernst Becker, Ber. d. d. Chem. Ges. 54, str. 545, r. 1921).

*Dr. M. Grabowska.*

**O nowym środku antyseptycznym „Mianin“.** Poglądy na środki antyseptyczne ulegają z postępem czasu i wiedzy znacznym zmianom. Jak wielkie przemiany nastąpiły w tym kierunku od czasu wojny z 1870/71 r. a nawet i wojny narodów z 1914—1918 roku!

Jodoform został prawie w zupełności zastąpiony jodem, który podczas ostatniej wojny jednogłośnie został uznany, jako najskuteczniejszy i najlepszy środek dezynfekcyjny; jod zmniejsza ból i powstrzymuje ropienie daleko skuteczniej aniżeli jodoform. Lecz jest on bardzo drogi. Dlatego też oddawna zwrócono uwagę na chlor, którego związki stanowią także bardzo cenne dla antyseptyki — zdołbycze.

Najbardziej znanym i rozpowszechnionym tego rodzaju związkiem jest podchloryn sodowy. Ujemną stroną preparatów zawierających podchloryn sodowy, jest ich stosunkowo znaczna nietrwałość; wprawdzie przez dodanie alkaliów można je uczynić bardziej stałymi, lecz przez to stają się one mniej podatnymi do opatrywania ran. Tak zwany „Mianin“ ma podobno rozwiązywać kwestję racjonalnego używania związków chloru do dezynfekcji. Mianin jest p—toluolsulfochlorkiem sodowym o wzorze



Związek ten jest krystaliczną substancją, lekko rozpuszczającą się w wodzie o odczynie obojętnym. Mianin zabija roztworze wodnym w ciągu 10 min.

rozcieńczony	1 : 34000	— Streptokki
„	1 : 30000	— Bacyle dyflerytyczne
„	1 : 22000	— Pneumokki
„	1 : 22000	— Bacyl. dysenterii
„	1 : 20000	— Bacyl. tyfusowe

rozcieńczony 1 : 18000 — Bacyl. Coli

„                    1 : 16000 — Staphylokoki

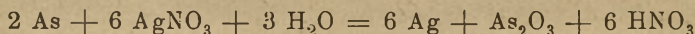
„Mianin“ więc nie ustępuje pod względem własności bakterjobójczych sublimatowi, a posiada nad nim tę wyższość, że jest zupełnie nietrującym i nie czerni metalowych naczyń; od chinosolu działa on dwa razy energiczniej, od karbolu 21 razy. Substancja ta dzięki swej zupełnej nieszkodliwości dla organizmu, może być także z powodzeniem zastosowana do dezynfekcji wody do użytku wewnętrznego.

(Pharm. Zentrallhalle, rok 1922, zeszyt 32.)

*Dr. M. Ruszkowski.*

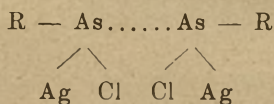
**Argento-salvarsan**, wynaleziony przez Ehrlicha i Karrera posiada wybitne działanie spirochaetobójcze, nieproporcjonalnie silne w stosunku do ilości arsenu i srebra, które zawiera. Podczas gdy na 1 *kg* żywej wagi zwierzęcia potrzeba 0,01 *g* salvarsanu, aby usunąć krętki w przeciągu 72 godzin, już 0,004 argentosalvarsanu działa w tym kierunku całkiem radykalnie w przeciągu 24 godzin. Z punktu widzenia czysto chemicznego działanie soli srebra na salvarsan jest bardzo interesujące.

Zastanawia bowiem już sam fakt, że substancja zawierająca 2 cząsteczki HCl, nie daje osadu z azotanem srebra. Jaką pozycję w budowie nowego związku zajmują różne jony: Ag, Cl, NO<sub>3</sub>? Czy zachodzi utlenienie arsenobenzolu w sensie następującego wzoru:



lub też czy utlenienie posuwa się jeszcze dalej i daje jako produkt pewien kwas arsinowy (mian. kwas amino-oksyfenylo-arsinowy). Wreszcie jeżeli utlenienie zachodzi faktycznie, czy przyczynia się ono do połączenia obu pierścieni i uformowania łańcucha oksazynowego (utlenienie aminofenolu)? Oto problemy, które Binz, Bauer i Hollstein próbują rozstrzygnąć.

Według Karrera funkcje — As = As —, a nawet AsO i AsH<sub>2</sub> zdolne są zatrzymać srebro przez swe wolne wartościowości, dając np. kombinacje następującego typu:

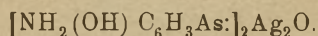


Jednak prawdopodobnie reakcja jest o wiele bardziej skomplikowana; ulega ona, jak zdaje się, zmianom zależnie od natury wchodzącego w grę związku arsenawego, co dowodziłoby, że interwenjują tu również inne funkcje oprócz — As = As —.

Gdy zadamy haloidkowe związki srebra z salvarsanem — zasadami,



np. węglanem sodu, oswobodzimy zasadę, zawierającą srebro o wzorze następującym :



Jeżeli zastosujemy sodę w nadmiarze, ta zasada roztwarza się dzięki swej funkcji fenolowej. Reakcja ta potwierdza hipotezę Karrera. Jednakże, gdy dodamy do zasady kwasu solnego, to zamiast otrzymać roztwór identyczny z poprzednim, otrzymujemy roztwór bardzo ciemny, który nie daje się przejaśnić za pomocą zwykłych środków redukujących; stąd wypływa wniosek, iż tlenek srebra jest tu związany bardzo silnie. Hipoteza Karrera wzbudza pewne zainteresowanie z punktu widzenia chemiczno-terapeutycznego; w istocie, jeżeli ją przyjąć, to arsen stawałby się pięciowartościowym i, według Ehrlicha i Kollego, cząsteczka tego związku wywierałaby działanie słabsze, aniżeli cząsteczka salvarsanu. Podsumowując powyższe nie można jeszcze dać ścisłego wzoru argentosalvarsanu.

(Ber. d. deut. chem. Gesell. 53, str. 416).

*Święcki.*

**Chemja witaminów.** Krótki przegląd kwestji witaminów; określenie własności; istnienie trzech wybitnie charakterystycznych rodzajów: a) witamin antyneurtyczny, rozpuszczalny w wodzie; b) witamin wywołujący wzrost, rozpuszczalny w lipidach; a) witamin przeciwskorbutowy. Autor robi następnie przegląd metod mających na celu izolowanie witaminów, lub przynajmniej prób w tym kierunku: osadzanie fosforowolframowe, dialyza, absorbowanie za pomocą ziemi okrzemkowej.

Następnie rozpatruje autor fizjologiczną stronę: a) próba działania preparatów na zwierzęta chore (szczury, gołębie); b) próba działania tychże preparatów na wzrost drożdży.

Na zakończenie autor bada sam sposób działania enzymów.

(Seidell, J. industr. engin chem. rok 1921, str. 72).

*Święcki.*

O hydrolitycznem odczepianiu kwasów fenylokarbonowych z ich soli bizmutowych. Wychodząc z założenia, iż preparaty bizmutowe, jak naprz neutralny zasadowy benzoan i salican bizmutowy oraz sole bizmutowe kwasów protokatechugallusowego i cynamonowego, działanie swe przejawiają dzięki hydrolitycznemu rozszczepieniu, Perline sam spreparował możliwie czyste wyżej wyszczególnione związki, zrobił dokładną analizę takowych i następnie poddał działaniu wody w różnej temperaturze ze wstrząsaniem substancji lub bez takowego.

Analizy soli dały następujące rezultaty:

Neutralny benzoan bizmutu o wzorze $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3\text{Bi}$ —tlenku bizm.	40.49%
Zasadowy           "           "           " $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOBiO})_6\text{Bi}_2\text{O}_3$ "   "	73.09%
Neutralny salicylan   "   "   " $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_3\text{Bi}$ "   "	37.39%

Zasadowy	„	„	$C_6H_4OHCOOBi(OH)_2$	„	„	58.36%
Neutralny protokatech,			$(C_6H_3(OH)_2COO)_3Bi$			34.79%
Zasadowy	„		$(C_6H_3(OH)_2COOBi)OH$			58.59%

Badacz podaje również wyniki analizy dla węgla i wodoru dla wszystkich powyższych związków oraz zestawienie, jak dużą w każdym z wyszczególnionych związków jest reszta kwasowa, jaki procent jej ulega odzepieniu, wreszcie jaki procent ostatecznie związany z bizmutem tworzy związki, które pod działaniem wody prawie zmianie nie ulegają.

(Perline, Ber. d. deut. pharm. Gesel. 1921, Grudzień). *Dr. Garczyńska.*

O fenacylowych i dioksyfenacylowych pochodnych teofylliny i teobrominy oraz o odpowiednich drugorzędowych alkoholach. Myślą przewodnią w tej pracy było otrzymanie substancji, w których podniecające działanie kofeiny na system nerwowy zostałyby usunięte, natomiast wzmocnionem by było działanie na serce.

Badacze otrzymali na drodze syntetycznej fenacylteofylinę—produkt kondensacji kofeiny z acetofenonem oraz Dioksy (3.4) fenyloteofyllino—(2) äthanol (1) produkt kondensacji, który z jednej strony mógłby być jako kofeina, z drugiej zaś jako adreualina rozpatrywany. Obydwie te substancje terapeutycznie nie wykazały pokładanych w nich nadziei.

(Mannich i Kroll, Ber. der deutsch pharm. Gesellschaft 1921 Wrzesień).

*Dr. Garczyńska.*

O Lupaninie. Gösta Molander mając do rozporządzenia dużą ilość wyjściowego produktu, otrzymanego przy próbie odgorzknienia łubinu przeprowadził szereg prac nad otrzymywaniem czystej lupaniny i jej pochodnych.

Otrzymano w stanie czystym i badano następujące związki:

Chlorek lupaniny, Lupaninę, Metoksylupaninę, produkt działania bromu na lupaninę. Stwierdzono również, iż lupanina jest bardzo na chemiczne odczynniki odporna.

(Ber. der deuts. pharm. Gesell. 1921, Wrzesień) *Dr. Garczyńska.*

O utlenianiu alifatycznych węglowodorów za pomocą dwutlenku azotu. Utleniając parafinę badacze otrzymali produkt utlenienia, z którego udało się wyodrębnić nasycony kwas o 22 atomach węgla. Skontatowali również obecność wyższych oksykwasów w znacznej ilości.

(Ch. Gränacher i P. Schaufelberger. Helvetica Chimica Acta. Vol. V, zeszyt IV, str 392).

*Dr. Garczyńska.*

O przygotowywaniu miedzi katalitycznej. Piccard i Lassen wynaleźli sposób przygotowywania miedzi, której własności katalityczne są bezpośrednio wyższe od tak zwanej miedzi naturalnej „C“, otrzymywanej w fabryce Kahlbauma. Miedź taką przygotowuje się w następujący sposób:



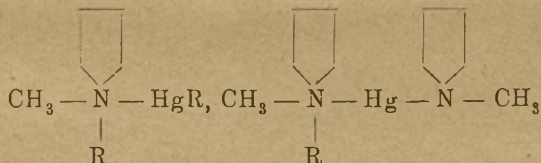
Do balonu 3 litrowego wrzuca się 600 g cynku w granulkach, następnie 190 g dwuchromianu potasu lub jeszcze lepiej odpowiednią ilość dwuchromianu sodu. Do tej mieszaniny dodaje się przez mały lejek 1300  $cm^3$  stężonego kwasu solnego. Reakcja zachodzi bardzo energicznie. Płyn sączy się przez szklaną watę do kolby napełnionej uprzednio dwutlenkiem węgla. W trakcie filtrowania należy na sączek skierować prąd dwutlenku węgla.

Z drugiej strony trzeba przygotować roztwór 120 g siarczanu miedzi w 700  $cm^3$  wody. Do tego roztworu dodaje się, silnie mieszając, wyżej przygotowany roztwór chlorku chromawego.

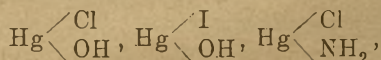
Redukcja miedzi jest momentalna. Miedź przemywa się zapomocą dekantacji pięciokrotnie wodą destylowaną, następnie alkoholem zwykłym, potem absolutnym, wreszcie benzolem. O ile chcemy trzymać produkt w stanie suchym, należy do benzolu dodać trochę waseliny. Można również konserwować miedź w alkoholu. Ważną jest nadzwyczajnie w przygotowywaniu tego preparatu niska temperatura. Im bardziej będą oziębiane obydwa roztwory przed ich zmieszaniem, tem otrzymana miedź będzie subtelniejszą.

(Helvetica Acta Chimica, Vol. V, zeszyt I, str. 147). *Dr. Garczyńska.*

O niektórych kombinacjach antipiryny z rtęcią. Antipiryna daje dwa typy połączeń z chlorowcami rtęci zależnie od tego, czy się działa w obecności lub nieobecności odpowiedniego kwasu chlorowcowodorowego. Przepuszczają że są to jony złożone:

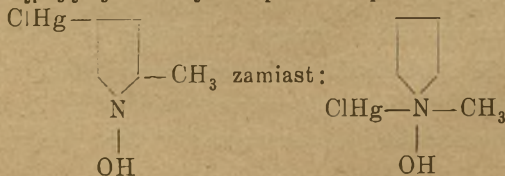


E. Oliveri dowodzi, że antipiryna zdolna jest dawać związki z następującymi grupami niestałymi:



a nawet z mokrym tlenkiem rtęci.

Przyjmując wzór Knorr'a, Oliveri skłonny jest w tym wypadku do przypisania następującej budowy kompleksowi powstałemu z  $\text{HgClOH}$ :



Piramidon działa, jak antypiryna na chlorek rtęciowy, ale nie łączy się ani z tlenkiem rtęci mokrym, ani z tlenochlorkiem, ani z amidochlorkiem rtęci.

Grupa N ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>, odróżniająca piramidon od antypiryny zdaje się pozbawiać cząsteczkę pierwszego tej ruchliwości, tak charakterystycznej dla cząsteczki ostatniej.

(Gazz. Chim. Ital. 1921, T. 51, № 3, str. 125). *St. Święcki.*

**Ekstrahowanie siarczanu atropiny z Datura Stramonium** Rozmieszczenie alkaloidu w roślinie kwitnącej przedstawia się w sposób następujący:

Nasiona: 0,45%

Liście: 0,414%

Zastosowanie handlowe Datura Stramonium stało się możliwe, gdy Lloyd dowiódł w 1913 r., że w pewnych warunkach ziemia folarska absorbuje alkaloid z rozcieńczonych roztworów jego soli. Oto sposób postępowania w celu otrzymania alkaloidu. Roślinę zebraną w czasie między połową lipca i październikiem miazdzy się i wyciąga wodą, zawierającą 0,2% kwasu siarkowego i 0,5% formaliny. Maceruje się przez 3 dni, a następnie urządza się w ten sposób, aby każdego dnia wypompuwać 300 litrów płynu z basenu o pojemności całkowitej 4000 litrów. Następnie dodaje się mikstury Lloyd'a w ilości określonej w poprzednich próbach. Zostawia się do odstania osadu po uprzednim żywym skłóceniu. W zlanym z nad osadu płynie zwalnia się alkaloid z jego soli za pomocą amonjaku i wyciąga atropinę eterem lub alkoholem.

(H. W. Rhodehamel aud E. H. Stuart. I. industr. engin. Chem. 1921. T. 13, № 3, str. 218). *St. Święcki.*

**Sposób katalitycznego preparowania aldehydu mrówkowego.** Synteza bezpośrednia aldehydu mrówkowego według odczynu Gattermanna, zmodyfikowanego przez wykluczenie chlorku glinu, a mianowicie, przez reakcję tlenku węgla, wodoru i kwasu solnego na gorąco w obecności katalizatora złożonego z soli miedzianej i przenośnika redukującego (miedź, żelazo, nikel i t. p.).

Reakcja zaczyna się w 200° i trwa między 230° — 250°.

(H. Church France. B. F. № 519.649. Patent udzielony we Francji 27 stycznia 1921). *Święcki.*

**Sposób preparowania sacharyny.** Ramsen w 1875 r. napróżno starał się utlenić o. toluolosulfamid za pomocą mieszaniny siarkowo-chromowej. Zastosowując  $\text{KMnO}_4$ , otrzymał on wraz z Fahlberg'iem imid kwasu sulfobenzoesowego (sacharynę). Otóż przy odpowiednich



warunkach, mian. w roztworze kwasu siarkowego o stężeniu 50 — 75% można otrzymać sacharynę za pomocą mieszaniny chromowej z dobrą wydajnością.

(Société chimique des usines du Rhone, France B. F. № 523.440 Patent udzielony we Francji 21 kwietnia 1921). *St. Święcki.*

**O istocie katalitycznego działania przy zmydłaniu tłuszczów.** Briner i Trampler zastanawiając się nad istotą działania katalizatorów, wynalezionych przez Twitschella i Pertoffa, przy których zastosowaniu można zmydlać zapomocą wody pod zwykłym ciśnieniem i w temperaturze wrzenia substancji, przytaczają wyjaśnienia Twitchella, iż w kwasie sulfofenylostearynowym, albo w kwasach sulfonaftenowych, działanie polega z jednej strony na silnej jonizacji, jaką posiadają kwasy sulfonowe, z drugiej zaś na wprowadzeniu do układu kwasowej grupy tłuszczowej.

Wychodząc z założenia, iż możebnem jest również wzmocnienie katalitycznego działania przez obecność grupy pokrewnej, badacze przeprowadzili doświadczenia nad zmydłaniem eteru octowego, używając jako katalizatora produktu otrzymanego przez sulfonowanie kwasu fenyl-octowego. Doświadczenia te doprowadziły jednak do skonstatowania, iż wprowadzenie kwasowej grupy tłuszczowej zatamowało reakcję. Działanie więc sulfokwasów używanych do zmydłania olejów i tłuszczów jest tylko zrównoważone bardzo dodatniem działaniem teje grupy na czynnik czysto fizyczny, mianowicie na wzajemną rozpuszczalność dwóch faz systemu.

(*Helvetica Chimica Acta*, Vol. V, zeszyt I, str. 18). *Dr. Garczyńska.*

**Syntetyczne krystaliczne garbniki.** Zmydlając trójłavoglucosan zapomocą ługu sodowego w warunkach, jakie E. Fiszer przy syntezie sztucznych garbników podaje, Karrer i Harry Salomon otrzymali trzy krystaliczne nowe garbniki, a mianowicie:  $\alpha$  *Trigalloyl-lävoglucosan*, który rozkłada się w 350°—370°, daje reakcje na garbniki, jest w zimnej wodzie nierozpuszczalny, w gorącej mało rozpuszczalny, w gorącym alkoholu nieźle, w zimnym mało rozpuszczalny.

$\beta$  *Trigalloyl-lävoglucosan*, który daje reakcje na garbniki rozkłada się 270°—320°, prawie nierozpuszczalny w zimnej, źle w gorącej wodzie. W gorącym alkoholu mało, w zimnym prawie zupełnie nierozpuszczalny.

*Digalloyllävoglucosan*, który rozkłada się w 220° — 270°, daje reakcje na garbniki, w zimnej źle, w gorącej wodzie dobrze rozpuszczalny, w gorącym alkoholu łatwo, w zimnym dosyć dobrze rozpuszczalny. Ciekawą jest okoliczność, iż  $\alpha$  i  $\beta$  *Trigalloyloglukosany* dopóki nie są czyste rozpuszczają się w alkoholu, w acetonie bardzo łatwo. Po oczyszczeniu

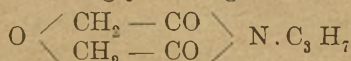
rozpuszczalność ich jest minimalna. To samo zachodzi przy rozpuszczalności w wodzie Digalloyl lävoglucosanu. Można z tego wyprowadzić wniosek, iż sztuczne garbniki łatwo w wodzie i alkoholu rozpuszczalne, są wszystkie mieszaninami.

Nasuwa się także wobec tego przypuszczenie, czy otrzymane takąż drogą przez słabe zmydlenie cukrów acetylo galloylowych przez E. Fiszera syntetyczne niekrystaliczne garbniki nie są właściwie takimi mieszaninami. To samo może i ma miejsce w naturalnych garbnikach charakteru tanniny. Powyższe prace nad garbnikami dają wskazówki, jak bardzo trzeba być ostrożnym pracując w chemią garbników ze stawianiem wniosków dotyczących substancji bezkształtnych, których własności zupełnie się przy oczyszczaniu zmieniają.

(Helvetica Chimica Acta, Vol. V, zes. I, str. 108). *Dr. Garczyńska.*

O cyklicznych imidoeterach kwasu dwuglikolowego. Badacz przytacza cały szereg otrzymanych alkyloimidoeterów kwasu dwuglykolowego i opisuje szczegółowo ich fizyczne i chemiczne własności.

Z tych badań wynika, iż maximum słodkiego smaku posiada eter propyloimidowy kwasu glykolowego



Zastosowania jednak praktycznego pomimo bardzo dodatnich smakowych własności mieć nie może, a to z powodu łatwego rozkładu w roztworze wodnym, powodującym rozszczepienie pierścienia.

W przeciwstawieniu do alkyloimidoeterów kwasu dwuglykolowego posiadających smak mniej lub więcej słodki, aryloimidoetry tego smaku zupełnie nie posiadają.

Jeżeli przeprowadzimy analogję pomiędzy imidem kwasu dwuglykolowego a sacharyną i weźmiemy pod uwagę związek zachodzący pomiędzy budową przetworu a jego smakiem, to dojdziemy do pewnych sprzeczności, a mianowicie: sacharyna przez zamianę z azotem związanego wodoru grupą alkylową lub arylową traci zupełnie smak słodki, podczas gdy imidoeter kwasu dwuglykolowego przez alkylowanie te własności nabywa i maximum słodczy posiada w normalnym eterze propyloimidowym.

Wyprowadzenie więc ogólnej zasady zyskiwania lub tracenia smaku słodkiego wskutek wprowadzenia grup alkylowych lub arylowych zamiast wodoru w grupie imidowej nie da się na te związki rozciągnąć.

(Ber. d. deutsch. Pharm. Gesel. 1921, marzec). *Dr. Garczyńska.*



Statystyka zmiennych jako pomocnicza wiedza farmakognozji. Rosenthaler konstatuje fakt, iż zawartość alkaloidów w nasionach strychniny zależy w dużej mierze od tego, skąd dany towar sprowadzony został. Rezultaty paruset analiz brane porównawczo z nasion strychniny jednego pochodzenia doprowadziły do ustalenia zależności pomiędzy procentową zawartością alkaloidów z jednej a wielkością i wagą nasienia z drugiej strony. Przyczem najdrobniejsze nasiona wykazały największą procentową zawartość alkaloidów.

Przeprowadzając analogiczne badania nad zawartością alkaloidów (koffeiny, theobrominy) w nasionach Coli, badacz doszedł do wniosku iż najczęściej spotyka się zawartość alkaloidów od 1,5% do 1,75%. Co się tyczy zależności pomiędzy procentową zawartością alkaloidów a wagą i wielkością nasienia i to w większości wypadków lżejsze i mniejsze ziarna posiadały większą zawartość alkaloidów.

(Ber. d. deutsch. Pharm. Gesel. 1921, listopad). *Dr. Garczyńska.*

Rozróżnienie chlorku kokainy, od nowokainy i stowainy. Rozpuszczalność tych trzech ciał nie daje podstaw do ich rozróżnienia; dają one wiele reakcji jednakowych (działanie sody,  $HgCl_2$ , jodu roztworzonego w KI,  $AgNO_3$  i  $HgCl$ , reakcje natomiast wskazane w tabelicy poniżej pozwalają je z łatwością rozróżnić.

Własności fizyczne	Chlorek nowokainy	Chlorek kokainy	Stowaina
	Igły bezbarwne, bezwonne, słabogorzkie	Kryształy bezwonne, bezbarwne, gorzkie, bez woni	Proszek krystaliczny, biały, bezwonny, gorzki, reakcja kwaśna
Rozpuszcz. w wodzie	Rozpuszczalny w 1 części wody	Rozpuszczalny w 0.75 cz. wody	Rozpuszczalna w 2 części wody
„ w alkoholu	Rozpuszczalny w 30 cz. alkoholu	Rozpuszczalny w alkoholu 60°, trudno rozpuszcz. w alkoh. absolut.	Rozpuszczalna, mniej rozpuszczalna w alkoholu bezwodnym
„ w chloroformie	Trochę rozpuszcz.	Rozpuszczalny	Rozpuszczalna
„ w eterze	Nierozpuszczalny	Nierozpuszczalny	Nierozpuszczalna
„ w dwusiarczku węgla	„	Prawie nierozp.	Bardzo mało rozp.
„ w benzolu	„	Nierozpuszczalny	„ „
Punkt topienia	t. 156°	183°	175°
Światło spolaryzow.	Bez działania	Lewoskrętne	Bez działania
Reakcja na lakmus	Neutralna	Neutralne	Kwaśna
„ z azotynem sodu + HCl + β naftol	Osad czerwono-szkarłatny	Bez działania	Bez działania
Reakcja z rezorcyną +	Zabarwienie	„ „	„ „

+ kwas azotowy dymiący	silnie czerwone		
Reakcja z fenolem	Zabarwienie czerw. pomarańcz.	" "	" "
" z $\text{KMnO}_4$	Odbarw. szybkie	Odbarwienie bardzo powolne	Odbarw. powolne
" z $\text{H}_2\text{SO}_4$ + woda	Nie daje zapachu estru, ani kryształ.	Woń estru metylobenzoesowego i kryształy kwasu benzoesowego	Kryształy kwasu benzoesowego i zapach estru benzoesowego
" z $\text{HNO}_3$ + $\text{KOH}$	Nie daje woni estru benzoesoweg.	Woń estru benzoesowego	Woń estru benzoesowego
" z $\text{NH}_3$	Bardzo nieznaczny osad zjawiający się po kilku minutach, płyn opalizujący	Kryształy dobrze uformowane, płyn przezroczysty	Płyn przyjmujący niezwochnie barwę mleczną
" z $\text{KOH}$	Osad oleisty przechodzący w kryształiczny	Osad biały	Osad biały oleisty
" z baraksem	Nie daje osadu	" "	Osad biały mniej rozpuszczalny aniżeli osad kokainy
" z forforan. sodu	" " "	Słaba opalescencja ze stężonym rostw.	Osad biały mleczny
" z żelazicjankiem potasowym	Osad niebieski	Nie daje osadu	Osad po dłuższym czasie
" z $\text{K}_2\text{CrO}_4$	Nie daje osadu	Daje osad dopiero po dodaniu $\text{HCl}$	Osad oleisty przed dodaniem $\text{HCl}$
" z chlorkiem złota	Osad brunatny	Osad jasno-żółty	Osad jasno-żółty
" z $\text{Cl}$ iz chlorkiem Palladium	Rostwór czernieje od samego $\text{Cl}$ , nie daje osadu czerw.	Osad czerwony, jeżeli ilości nie są zbyt małe	Lekkie zabarwienie czerwone, nieco silniejsze na oko od tego, które daje odczynnik w ślepej próbie
" z kwasem azotowym dymiącym	Mieszanina zapala się spontanicznie pozostawiając węgiel bardzo gąbczasty	Mieszanina nie zapala się	Mieszanina nie zapala się

W rezultacie Batta i Genot dochodzą do następujących wniosków:

1. Trzy badane środki znieczulające dają się odróżnić z łatwością jeden od drugiego, gdy są w stanie czystym albo w roztworze wodnym, za pomocą różnych reakcji powyżej wskazanych. Autorzy polecają specjalnie



reakcję z rezorcyną i  $\text{HNO}_3$ , która pozwala odróżnić z łatwością nowokainę od chlorku kokainy i od stowainy, i reakcję z fosforanem sodu, za pomocą której można rozróżnić stowainę od dwóch pozostałych środków znieczulających. Reakcja nowokainy z rezorcyną ma również znaczenie w toksykologii (czułość dla doz poniżej 0,0001 g tego środka znieczulającego).

2. Przy badaniu mieszanin z dwóch powyższych środków, jest się w stanie wykryć obecność poniżej 0,5% nowokainy w chlorku kokainy i w stowainie za pomocą reakcji z  $\beta$ -naftolem i z rezorcyną.)

Reakcją z fosforanem sodu pozwala wykryć obecność poniżej 10% stowainy w nowokainie lub w chlorku kokainy; reakcje z boraksem i z  $\text{H}_2\text{SO}_4$  umożliwiają wykrycie poniżej 10% kokainy w nowokainie.

3. Mieszanina 50% stowainy z 50% nowokainy nie różni się od mieszaniny chlorku kokainy – nowokainy w reakcjach z  $\beta$ -naftolem, fenolem, rezorcyną, żelazicyankiem potasowym, chlorkiem złota i nadmanganianem potasu; obie mieszaniny dają jednakowo kryształy kwasu benzoowego i woń estru benzoowego. Pierwsza różni się od drugiej:

- 1) przez swój punkt topienia, który wynosi  $144^\circ$ ,
- 2) przez to iż jest optycznie czynną,
- 3) przez reakcję z chromianem (żółty osad w roztworze obojętnym),
- 4) przez reakcję z fosforanem sodu,
- 5) przez kwaśną reakcję na lakmus.

Reakcja z fosforanem sodu pozwala wykryć obecność poniżej 10% stowainy w kokainie i w nowokainie.

(G. Batta i Genot, Journ. de pharm. de Belgique, r. 1921, zeszyt z dn. 3/VII).

*Świącki.*

Obecność kwasu fumarowego i inozytu w taszniku. Przy badaniu tasznika otrzymano z alkoholowego wyciągu piękne kryształy w ilości 0,14% suchego ziela. Kryształy te okazały się solą potasową kwasu fumarowego, co dotąd w rodzinie krzyżowych nie było obserwowane.

Obok tej substancji dało się wyodrębnić inne ciało krystalizujące, chemicznie obojętne o p. t.  $218 - 219^\circ$ , które zdefiniowano, jako i-inozyt.

(Z. Zechmeister i P. Szécsi, Ber. d. D. Chem. Ges. 54, str. 172, r. 1921).

*M. Grabowska.*

Fenolfaleina zalkalizowana, jako odczynnik bardzo czuły na miedź. Roztwór alkaliczny fenolfaleiny, nazwany odczynnikiem Kastle-Meyera, zalecany jest przez Thomasa i Carpentiera w celu wykrycia oksydaz roślinnych, jak również krwi i ropy; ale odczyn otrzymany z krwią nie jest jej tylko właściwy. Mianowicie Labat wskazał, że odczynnik, o którym mowa, daje zabarwienie silnie czerwone w obecności czystej glicery-

ny, zadanej kroplą wodnego roztworu siarczynu miedzi 5% (doświadczenia tego badacza nie objęły roztworów miedzi, bardziej rozcieńczonych).

Thomas i Carpentier stwierdzili, że odczynnik Kastle-Meyera stanowi odczynnik niezwykle czuły na miedź: daje on zabarwienie różowe jeszcze dostrzegalne z roztworem, zawierającym  $10^{-8}$  Cu, czyli 1 część miedzi na sto milionów części wody.

Aby otrzymać ten odczyn należy posługiwać się wodą przekroploną w aparatach szklanych; próbki winny być wymyte kwasami, następnie wodą przekroploną czystą, odczynniki używane winny być czyste i podpane ślepej próbie.

Jeżeli wziąć  $10\text{ cm}^3$  roztworu zawierającego  $10^{-6}$ , czyli jedną milionową część miedzi, i dodać 4 krople odczynnika, potem jedną kroplę wody utlenionej o 5 lub 6 objętościach tlenu, otrzyma się zabarwienie różowe, przechodzące za kilka sekund w jaskrawo-czerwone. Przy rozcieńczeniu  $10^{-7}$  zabarwienie zjawia się po 15—20 sekundach. Przy rozcieńczeniu  $10^{-8}$  zabarwienie zjawia się dopiero po kilku minutach i pozostaje bladym.

Żadnego zabarwienia nie otrzymano przy ślepej próbie z wodą przekroploną czystą nawet po upływie kilku godzin.

Znane są liczne odczyny zalecane w celu wykrycia śladów miedzi; T i C robią ich przegląd krytyczny:

*Żelazocyjanek potasowy* w kwaśnym roztworze — daje charakterystyczne zabarwienie czerwone w obecności  $1/500,000$  miedzi; *hematoksylina* daje zabarwienie niebieskie, wrażliwość według T. i C. nie przekracza  $10^{-7}$  miedzi; badacze ci nie rekomendują tej reakcji z powodu różnic zaobserwowanych w rozmaitych próbkach hematoksyliny i zmienności zabarwienia w zależności od najmniejszych zmian w środowisku odczynu.

*Formaldoksym*, w alkalicznym roztworze daje zabarwienie fioletowe; wrażliwość  $1/3.330.000$  miedzi, zabarwienie jednakże słabnie, o ile dodać za dużo odczynnika. Jak z tego przeglądu widać, odczynnik Kastle-Meyera umożliwia bardzo znaczne odsunięcie granicy rozcieńczenia do jakiej można jeszcze wykryć miedź. Przytem według T. i C. żaden inny metal nie daje jednakowego z miedzią odczynu w środowisku czysto mineralnym. Badacze ci obiecują w przyszłości wyjaśnić sposób reagowania żelaza w obecności fenoltaleiny alkalicznej. Zjawia się pytanie, czy liczne sygnalizowane przez różnych badaczy błędy w zastosowaniu tego odczynnika do poszukiwania żelaza (krwi) nie należy przypisać wszechobecności śladów miedzi, zarówno w odczynnikach stosowanych jak i w wodzie

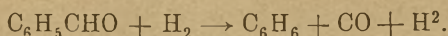


przekroplonej, tak zw. „czystych“ zważywszy że najczęściej aparaty faktycznie są skonstruowane z miedzi, a produkty „czyste“ bywają przekryształizowane w wodzie przekroplonej zawierającej również ślady miedzi.

(Comptes rendus de l'Academie des sciences du 28 novembre r. 1921).

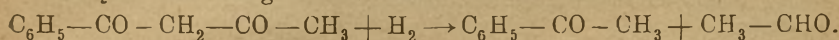
*St. Świącki.*

**Redukcje katalityczne z miedzią.** P. Sabatier stosuje Cu fioletową, lekką, wygotowaną przez redukcję wodorem w 200° czarnego wodorotlenku miedziowego. Dla aldehydu benzoowego  $T > 350^{\circ}$ , główna reakcja przebiega jak następuje:



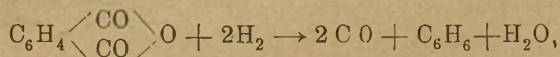
W tym samym czasie powstaje trochę  $C_6H_5 \cdot CH_3$ .

Acetofenon w 350° redukuje się na etylo-benzol. Benzoilo-propanon redukowany w 200° daje butylo-benzol i w 350° aceto-fenon przez rozbitcie cząsteczki według wzoru:



Benzo-chinon w 300° daje hydro-chinon.

Bezwodnik ftalowy daje przez rozpadnięcie się:



następnie ftalid stały.

(Sabatier, C. R. 172, str. 733). *Świącki.*

**Oddzielanie i poszukiwanie kwasów arsenawego i arsenowego.** Oddzielenie kwasów arsenawego i arsenowego może być uskutecznione za pomocą działania na ich sole srebra ługiem sodowym odpowiedniego stężenia. Ług 0,5 do 1,5 n. rozpuszcza arsenian i zostawia arsenin; ług bardziej stężony działa także powoli na arsanin. Metodą tą można wykryć 4 mmg As. z kwasu arsenawego lub arsenowego w 450 mmg mieszaniny.

(G. W. Sears, Am. chem. Soc. t. 43 p. 466-470; 3. 1921)

*Świącki.*

**Oznaczanie liczby kwasowej i zmydlanie w ciemno zabarwionych olejach, tłuszczach i t. p.** 1) Badana substancja rozpuszcza się łatwo w alkoholu i nie zawiera żywicy.

Dla określenia liczby kwasowej bierze się 1 do 1,5 g substancji, umieszcza się ją w kolbie o 200 cm<sup>3</sup> pojemności i rozpuszcza przez nagrzewanie na kąpeli parowej w 30 cm<sup>3</sup> alkoholu.

Następnie dodaje się 1 g octanu sodu, i po wolnem zagotowaniu w ciągu pięciu minut, wlewa się do mieszaniny nadmiar alkoholowego roztworu chlorku wapnia, o obojętnym odczynie, gotuje przez czas krótki, i studzi: przytem osadzają się na dnie sole

wapnia kwasów tłuszczowych i inne, nierozpuszczalne na zimno, związki.

Kolbę dopełnia się do znaczkę destylowaną wodą o odczynie obojętnym, filtruje mieszaninę przez suchy filtr i mianuje 100  $cm^3$  przesącza dziesięcio normal. wodnym roztworem ługu.

Dla oznaczenia liczby zmydlenia gotuje się 1 do 1,5 g badanej substancji z 50  $cm^3$  dziesięcio-normaln. alkoholowego roztworu wodzianu potasu w ciągu 3 do 4 godzin w objętościowej kolbie na 200  $cm^3$  z chłodnicą.

Po upływie tego czasu dodaje się do kolby nieco więcej jak 50  $cm^3$  dziesięcio normal. alkoholowego roztworu kwasu octowego i alkohol. roztworu chlorku wapnia; zawartość kolby gotuje się czas krótki, studzi i postępuje dalej jak przy oznaczaniu liczby kwasowej.

2) Badana substancja rozpuszcza się w alkoholu bardzo trudno, lub zawiera żywicę.

W tym wypadku należy postępować jak w przypadku № 1 z tą różnicą, że zamiast 30  $cm^3$  alkoholu należy wziąć 20  $cm^3$  alkoholu i 20  $cm^3$  benzolu, następnie do napełnienia kolby do znaczkę użyć nie wodę, lecz alkohol o obojętnym odczynie; dopiero po przefiltrowaniu i odpipetowaniu 100  $cm^3$  mieszaniny, należy dodać do niej około dwóch części wody o odczynie obojętnym, odparować przez ostrożne nagrzewanie benzolu i mianować dziesięcio norm. ługiem na gorąco. Mianowanie mieszaniny gorącej umożliwia dozowanie kwasów, które rozpuszczają się w benzolu, a nie są rozpuszczalne w zimnej wodzie.

Do oznaczenia liczby zmydlenia należy dodać do alkoholowego roztworu benzolu i dalej postępować jak w przypadku № 1. (Schorr, Pfaff, Berndt, Chem. Umschau 23, 177). *Dr. M. Ruszkowski.*

**Diagnostic chimique, microscopique et parasitologique.** Czwarte wydanie dzieła, napisanego przez *prof. Guiarta i L. Grimberta*, profesorów chemii biologicznej na wydziale farmaceutycznym uniwersytetu paryskiego, opuściło prasę w r. b. Dzieło to, nagrodzone przez Instytut nauk, bogato ilustrowane objaśniającymi rycinami, podaje na 1000 stronicach druku metody analizy klinicznej, czyniąc pomiędzy rozlicznymi znanymi metodami trafny wybór, oparty na praktyce autorów.

Rzecz ta wyszła nakładem księgarni J. Lamarre, Editeur, w Paryżu, rue Antoine Dubois 4; cena we Francji 46.50 franków; przy wysyłce zagranicę 48 franków, franco.



Związki aromatyczne arsenu. Przez działanie  $\text{AsCl}_3$  na dwufenylamin, przygotowuje się chlorek fenarsazyny  $\text{NH} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix} \right\rangle \text{AsCl}$ , o własnościach zbliżonych do tychże chlorku dwufenylarsyny. Pomiędzy pochodnymi należy wymienić wodorochlorek chlorku p-aminofenarsazyny  $\text{HCl} \cdot \text{NH} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2) \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix} \right\rangle \text{AsCl}$ , który posiada godne uwagi własności drażniące. *Chlorek fenarsazyny* (181 g  $\text{AsCl}_3$ , 169 g dwufenylaminu gotuje się dopóki nie przestanie wydzielać się  $\text{HCl}$ , poczem dodaje się 1 litr ksylołu i poddaje krystalizacji przez ochłodzenie) przedstawia się pod postacią igieł zielonych, żółknących przy rozcieraniu. *Tlenek fenarsazyny* ( $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NAs}_2\text{O}$ ), są to łuski bezbarwne, dające octan, *esteryfikuje* się z alkoholami i fenolami. *Trójenarsazynamin*  $\left[ \text{HN} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix} \right\rangle \text{As} \right]^3\text{N}$  (chlorek i  $\text{NH}_3$  w obecności ksylołu bezw.) nie hydrolizuje się w stanie stałym. *Fenarsazyna*  $\text{AS} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix} \right\rangle \text{N}$  otrzymuje się z estru metylowego, powyżej cytowanego, w roztworze w 10 części. metyldwufenylaminu, gotując aż do przekroplenia, z 2  $\text{cm}^3$   $\text{CH}_3\text{OH}$  i przemywając kryształki za pomocą  $\text{C}_6\text{H}_6$  bezwodu; kryształki pomarańczowe, trudno rozpuszcz. w ksylołu, absorbujące w takim roztworze tlen z powietrza, przyczem tworzy się tlenek.

Otrzymano dalej *Chlorek N-metylfenarsazyny*  $\text{ClAs} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix} \right\rangle \text{NCH}_3$ . Chlorki: p.p.-dwnitrofenarsazyny, o-nitrofenarsazyny, p-nitrofenarsazyny. *Kwas* fenyloarsazynowy  $\text{NH} (\text{C}_6\text{H}_4)_2 \text{AsO}_2\text{H}$ , *kwas* o-amino i kwas p-amino-fenarsazynowy, *wodorochlorek chlorku p-amino fenarsazyny*, igły zielono-żółtawe drażniące silnie błony śluzowe, z którym nie można mieć do czynienia bez maski odwanianiającej; *kwas* p. p. *dwuamino fenarsazynowy*, *wodorochlorek chlorku m-amino fenarsazynowy*. Wreszcie zostały przygotowane następujące pochodne arsantrolu: *kwas arsantrolowy* czyli *kwas bisfenyleneo-o-dwuarsinowy*:

$\text{AsO}_2\text{H} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix} \right\rangle \text{AsO}_2\text{H}$  (utlenienie na wodn. kąp. dwochlorku arsantrolu za pomocą 10 części  $\text{HNO}_3$ , dodanie równej objętości wody, filtrowanie i krystalizacja w  $\text{HNO}_3$  o c. g. = 1,2, nakoniec przemyć wodą). *Kwas* dwufenylarsinowy — o-arsinowy:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{As}(\text{O}_2\text{H}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2$  daje połączenie m-nitrowe, redukujące się przez  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  na m-amin odpowiedni, który z kolei przeobraża się pod działaniem  $\text{SO}_2$  na *wodorochlorek dwuchlorku m-aminoarsantrolu*.

(Wieland i Rheinheimer, Ann. Chem. 1921 r.). Świąćki.

O alkiwowanym i acetylowanym kwasie barbiturowym. Nie posiadamy dobrego sposobu otrzymywania kwasu barbiturowego. Najprościej go dotychczas otrzymywano z alloksantyny przez ogrzewanie z kwasem siarkowym. Przy stosowaniu sposobu Grimaux z kwasu malonowego, mocznika i tlenochlorku fosforowego, wydajność też nie była duża. H. Biltz i H. Wittek opisują sposób, który posiada ogólne znaczenie. Podobnie jak i Grimaux działają oni kwasem malonowym na mocznik, lecz zamiast niewygodnego tlenochlorku fosforu używają, jako środek kondensacyjny, bezwodnika kwasu octowego, i dodają go stopniowo do rozpuszczonej w kwasie octowym mieszaniny kwasu malonowego i mocznika. Należy przytem unikać nadmiaru mocznika.

Badacze ci opisują otrzymywanie kilkunastu pochodnych kwasu barbiturowego.

(Ber. d. d. Chem. Ges. 54, str. 1035).

*M. Grabowska.*

Dobywanie siarczanu atropiny w *Datura stramonium*. Rhodanel i Stuart ekstrahują roślinę w perkolatorze wodną mieszaniną, zawierającą 0.2<sup>o</sup>/<sub>o</sub> kwasu siarkowego i 0.5<sup>o</sup>/<sub>o</sub> aldehydu mrówkowego, następnie otrzymany perkolat traktują ziemią okrzemkową (Fuller's earth), po odstaniu zbierają utworzony osad i po wysuszeniu w 50<sup>o</sup> C., ekstrahują go alkoholem, dodawszy tlenku wapnia do alkalicznego odczynu. Otrzymany alkoholowy roztwór zakwaszają kwasem octowym i odparowują pod zmniejszonym ciśnieniem do 2<sup>o</sup>/<sub>o</sub> początkowej objętości.

Po tej operacji całkowita ilość hyoscyaminy zostaje przemienioną na atropinę. Do roztworu dodaje się amoniaku do alkalicznego odczynu, następnie neutralizuje się go kwasem siarkowym i wyparowuje do konsystencji syropu; — wtedy do gorącego jeszcze roztworu dodaje się acetonu prawie aż do zupełnego opadnięcia osadu. Po ostudzeniu krystalizuje się siarczan atropiny, który oczyszcza się przez powtórna krystalizację.

(Journ. Ind. and. Eng. Chem. 1921, 218).

*Dr. Ruszkowski.*

Nowe estry benzylove. Macht dowiódł, że działanie przeciwkuczowe alkaloidów makowca przypisać należy pierścieniowi benzylowemu w zasadach grupy papaweryny. Związki bardziej proste zawierające pierścień benzylove odznaczają się tym samym działaniem. Tak np. alkohol benzylove, niektóre z jego estrów, aldehyd benzoesowy, posiadają własności przeciwkuczowe.

W tym też celu otrzymano estry alkoholu benzylovego z kwasami: laurynowym, myrystynowym, palmitynowym, stearynowym, oleinowym, mle-



kowym i aminobenzoesowym, a mianowicie, za pomocą działania chlorków kwasowych w roztworze eterycznym — na alkohol benzyłowy.

Wszystkie te estry wyższych kwasów tłuszczowych są pozbawione smaku, woni, są to płyny lub też ciała stałe o niskich punktach topienia, posiadające własności przeciwkurdzowe. Pod działaniem lipazy hydrolicują się nie szybciej, aniżeli estry benzyłowe kwasów aromatycznych. Chlorek benzyłu działa na sole potasowców z kwasami tłuszczowymi wyższymi, dając ester benzyłowy tych kwasów.

(Shoule i Rhov, J. Amer. Chem. Soc. 43, 361). *Święcki.*

**Przyczynki do problemu rozpuszczalności.** Rozpuszczalność jest pewnego rodzaju zdolnością mieszania się. Dają się 'zmieszać' zwykle ciała posiadające podobieństwo chemiczne. Rozpuszczają się (mieszają) metale w metalach, węglowodory w węglowodorach, siarka w bogatych w siarkę produktach i t. d. Sole rozpuszczają się w wodzie dlatego, że ich jony tworzą solwaty, czyli otaczają się płaszczem wody, przez co stają się zewnętrznie podobne do wody. Jeżeli nierozszczerpioną cząsteczką jest zdolna przyłączyć rozpuszczalnik, to staje się jemu podobna i rozpuszcza się w postaci niezjonizowanej. Połączenia zawierające wodę krystaliczną rozpuszczają się zwykle w wodzie, a wielka ilość soli nierozpuszczalnych nie zawiera wody krystalicznej. Badania nad naturą wartościowości ubocznych wykazały, jak dalece zdolność przyłączania, a zatem i rozpuszczalność, jest zależna od układu budowy cząsteczki. Mały kation otoczony dużymi anionami tworzy cząsteczkę, posiadającą pustą przestrzeń dookoła kationu, która może być wypełniona częściami obojętnymi. Jeżeli ta przestrzeń zostanie wypełniona np. wodą, to cała cząsteczka staje się podobna do wody, a zatem rozpuszczalna. Gdy kation i anion ściśle przylegają do siebie i nie pozostaje miejsca na wodę — sól jest trudno rozpuszczalna. Ciała, których wartościowości uboczne zostały nasycone innymi neutralnymi częściami, nie posiadają już wolnych przestrzeni do przyłączenia wody i nie mogą być rozpuszczalne. Sole, składające się z małego kationu i bardzo dużego anionu są przeważnie łatwo rozpuszczalne. Można jednak mały kation otoczyć powłoką części neutralnych, które zwiększą jego objętość, jednocześnie dopasują do anionu — wtedy mały kation daje reakcję dużego kationu. Jedną z własności dużego kationu jest zdolność tworzenia osadów z kwasem pikrynowym. Pikryniany małych kationów są łatwo rozpuszczalne. Mały kation odziany płaszczem z cząsteczek amoniaku staje się jednak dość duży, żeby dać osad z kwasem pikrynowym.

Z rozważań powyższych wynika, że ciała nawet odmiennej natury chemicznej mogą dawać jednakowe reakcje, o ile mają podobny układ przestrzenny cząsteczki.

Taki podobny układ przewiduje Ephraim w cząsteczkach alkaloidów i metaloamoniaków i wypróbował wszystkie odczynniki, strącające alkaloidy na metaloamoniakach. Żadna reakcja nie zawodzi; wszystko co strąca alkaloidy, strąca i metaloamoniaki; przeciwnie wszystkie reakcje charakterystyczne dla metaloamoniaków zachodzą w ten sam sposób z alkaloidami.

(Fritz Ephraim, Ber. d. D. Chem. Ges. 54, str. 379, r. 1921).

*M. Grabowska.*

Przyczynek do poznania własności chemicznych i fizycznych wodorodtlenku żelazawego i do redukcji azotanu potasowców. O. Baudisch dowodzi za pomocą prostego doświadczenia, że i nierozpuszczalne w wodzie ciało może zredukować saletrę na azotyn

Wolny od tlenu, obojętny roztwór saletry należy skłócić w próżni z ferrum reduct. i po odstaniu się proszku żelaza, zbadać plyn na azotyny. Wszystkie reakcje na azotyny wypadają pozytywnie. Doświadczenie to wykazuje, że metaliczne żelazo redukuje saletrę na azotyny w nieobecności tlenu i na zimno, więc w warunkach, kiedy żelazo nie działa na wodę, czyli nie może być wodoru in statu nascendi.

(Ber. d. D. Chem. Ges. 54, str. 406, r. 1921). *M. Grabowska*

O Alkaloidach znajdujących się w *Lobelia inflata*. W pracy swej Wieland opisuje, iż udało mu się z rośliny *Lobelia inflata* wyodrębnić parę alkaloidów, z których najważniejszy został nazwany Lobeliną. Farmakologiczne badania wykazały, iż alkaloid ten posiada duży wpływ na podniesienie sprawności działania dróg oddechowych. Rezultaty bardzo dodatnie zostały skónstatowane zwłaszcza w chorobach dzieciennych.

Lobelina o wzorze  $C_{23}H_{29}O_2N$  jest pięknie krystalizującą się, bezbarwną jednowasową zasadą, o punkcie topliwości  $128^{\circ}$ — $129^{\circ}$ . Sole jej krystalizują się dobrze i mają odczyn obojętny. Budowa dotąd jeszcze nie zbadana; przy ogrzewaniu z wodą wydziela się w dużej ilości acetofenon. Reakcja ta wykazuje, iż Lobelina nie ma żadnej analogii z alkaloidami dotychczas znanymi.

Poza Lobeliną zostały wyodrębnione jeszcze 3 dobrze krystalizujące się uboczne alkaloidy.

Jeden z nich nazwany Lobelidyną o wzorze  $C_{20}H_{25}O_2N$  posiada punkt topliwości około  $106^{\circ}$ . Budowa jego dotychczas nie wyjaśniona.

(Ber. d. deutsch. Chem. Gesel. 1921. wrzesień). *Dr. Garczyńska*

Otrzymywanie platyny gąbczastej według Löw — Willstättera przez redukcję chlorku platyny za pomocą aldehydu mrówkowego powoduje czasem spore straty.



R. Feulgen proponuje zatem następujący sposób: 5 g chlorku platyny rozpuszcza się w 5 cm<sup>3</sup> wody, dodaje 1 cm<sup>3</sup> 40% roztworu aldehydu mrówkowego, wprowadza chłodząc roztwór 5 g NaOH w 10 cm<sup>3</sup> wody i odstawia na 1/2 godziny. Po upływie tego czasu zanurza się kolbę na kwadrans do łaźni wodnej, ogrzanej na 55°, i wylewa masę do półlitrowej kolbki, napełnionej do połowy wodą, wstrząsa bardzo silnie przez kilka minut, poczem bardzo drobny osad zamienia się na duże, momentalnie opadające płatki, a płyn staje się prawie bezbarwny.

Płyn się zlewa, napełnia kolbkę wodą i zakwasza mocno kwasem octowym. Po silnem wstrząsaniu tworzą się znów duże płatki i metal może być dowolnie przemywany bez obawy utworzenia się koloidalnego roztworu. W końcu się odsąca i suszy zdjęty z sączka osad nad kwasem siarkowym.

Przy wpuszczaniu powietrza do eksikatora trzeba być b. ostrożnym, gdyż wskutek absorbowania tlenu metal może się rozgrzać do czerwoności. Tak otrzymany katalyzator działa bardzo silnie.

(Ber. d. D. Chem. Ges. 54, str. 360, r. 1921). M. Grabowska.

Poszukiwanie tłuszczów roślinnych w tłuszczach zwierzęcych. Gdy poddaje się znydleniu ciała tłuszczowe naturalne, bądź to zwierzęce, bądź roślinne, pewna nieznaczna część substancji nie poddaje się znydleniu; nazwano ją częścią niezmydlającą się. Zawiera ona substancje złożone, które obdarzono ogólnym mianem *steryn*; pod nazwą *cholesteryny* pojmuje się sterynę pochodzenia zwierzęcego, pod nazwą *phytosteryny* — sterynę pochodzenia roślinnego.

Istnieje wiele rodzajów phytosteryn w zależności od natury rośliny, z której pochodzą; ale wszystkie one posiadają funkcję alkoholu, podobnie jak cholesteryna, a więc mogą tworzyć estry, między innymi octany i właśnie na jednej z cech tych octanów oparty jest sposób odróżniania tłuszczów roślinnych od zwierzęcych, opublikowany przez Muttelata; tą cechą odróżniającą jest punkt topienia znacznie wyższy dla octanów phytosteryn (od 124° do 138°), niż dla octanu cholesteryny (114° — 114,3°).

*Wytyczne metody:* składa się na nie szereg operacji prowadzących do przygotowania estrów steryn. Steryny zarówno pochodzenia zwierzęcego, jak roślinnego mają tą własność, że dają w roztworze alkoholowym osad z roztworem również alkoholowym *digitoniny* (jednego z licznych składników naparstnicy; autor poleca digitoninę krystaliczną Kilianiego); ów osad nierozpuszczalny otrzymał nazwę *digitonidy* albo *sterydy*. Otrzymane w ten sposób *sterydy* nierozpuszczalne gotuje się z kwasem octowym,

poczem otrzymane octany oczyszcza się, przekrystalizowując je z alkoholu bezwodn., wreszcie oznacza się ich punkt topliwości.

Następnie autor opisuje szczegóły wykonania tej metody. Muttelet zastosował tą metodę w licznych badaniach; poddał on próbom tłuszcze pochodzące z Francji: różne gatunki masła, szmalcu, łoju czystego, przy czem stale otrzymywał jako P. topienia dla octanu cholesteryny:  $t^{\circ}$  114<sup>0</sup> — 114,3<sup>0</sup>. Punkty topienia octanów phytosteryny wypadają: dla oleju orzachowego (ol. arachidis) 121,5<sup>0</sup>, dla tłuszczu kokosowego 124,3<sup>0</sup>; dla mieszaniny składającej się z 90% szmalcu i 10% oleju orzachy — 121,5<sup>0</sup>; dla mieszaniny 90% masła i 10% tłuszczu kokosowego — 115,5<sup>0</sup>; a więc ostatni wypada nieco wyżej niż p. t. dla octanu cholesteryny.

(M. Muttelet. Annales des falsifications, septembre — octobre r. 1921)

St. Świącki

Oznaczenie kwasu azotowego. 100  $cm^3$  roztworu neutralnego, zawierającego najwyżej 0,05 g i najmniej 0,01 g  $NO_3$  zakwasza się 1  $cm^3$  kwasu octowego, zagrzewa do 60 — 70<sup>0</sup> i zadaje 10  $cm^3$  roztworu 10% jasnego octanu nitronu. Zostawia się na 24 godz. w ciemności w 15 — 20<sup>0</sup>, przesącza osad przez watę w lejku stożkowatym, przemywa 50  $cm^3$  roztworu nasyconego azotanami nitronu, odciągając starannie resztki płynu za pomocą pompy; wreszcie suszy się osad przez 2 — 3 godz. w 100<sup>0</sup>. Obecność  $K_2SO_4$  lub  $KIO_3$  nie stanowi przeszkody przy tym oznaczaniu; w obecności KCl otrzymuje się rezultaty nieco za wysokie.

Świącki.

Stwierdzenie jakościowe tlenu w związkach organicznych. Wycho-  
dząc ze spostrzeżenia, iż jod w substancjach nie zawierających tlenu rozpuszcza się, dając zabarwienie czerwono-fioletowe, w substancjach zaś tlen zawierających, jak w alkoholu, eterze, acetonie roztwarza się dając zabarwienie brązowe, pochodzące ze związku addycyjnego, autor po-  
daje myśl posługiwania się tą reakcją dla wykrycia, czy mamy do czynienia ze związkiem organicznym tlen zawierającym. Nawet w mieszaninach takich jak benzol z zawartością 2% eteru można takowy wykryć używając do doświadczenia długich rurek i dodając znikome ilości jodu.

Można więc tą metodę stosować przy wykrywaniu nawet małych ilości związków organicznych zawierających tlen tembardziej, iż dotychczas nie znamy żadnej innej jakościowej reakcji pozwalającej nam powyższe związki wykrywać.

(Jan Piccard. Helvetica Chimica Acta. Vol. V, zeszyt II, str. 243).

Dr. Garczyńska.



**O składnikach szafranu. O pikrokrocynie.** Z czystego szafranu badacze otrzymali przez ekstrakcję eterem glukosyd, który nazwano pikrokrocyną. Substancja ta krystalizuje się w postaci silnie błyszczących, ładnie sformowanych, prawie bezbarwnych kryształów o punkcie topliwości  $154^{\circ}$ . Przy rozszczepianiu pikrokrocyny za pomocą kwasów otrzymano 54% cukru obliczonego na d-Glukozę i Keton o wzorze  $C_{10}H_{14}O$ . Ten ostatni należy prawdopodobnie do rzędu terpenów; pachnie bardzo silnie szafranem i posiada punkt wrzenia  $93^{\circ}$  pod ciśnieniem 14 mm.

(E. Winterstein i J. Teleczky, *Helv. Chim. Acta* Vol. V zes. III, str. 375)

*Dr. Górczyńska.*

**Oznaczenie jodków zapomocą argentometrii.** J. M. Kolthoff do 25  $cm^3$  roztworu jodku dodaje jako wskaźnik 10  $cm^3$  0,00008 — 0,0001 — *n* — roztworu jodu (jedną kroplę Tinc. jodi na 300  $cm^3$  wody) i 20  $cm^3$  0,2% roztworu krochmalu. Podczas mianowania niebiesko zabarwiony roztwór stopniowo zamienia barwę na zieloną i w końcu na jasno żółtą.

Przy pierwszych próbach dobrze jest mieć dla porównania barwy, mianowany roztwór, zawierający niewielki nadmiar odczynnika; przy pewnej wprawie jest to zbytecznym. Metodą tą można z łatwością mianować jodki z dokładnością do 0,1%.

(*Pharm. Weeckbl.* 1921, Bd. 588, 917). *Dr. M. Ruszkowski.*

**Mianowanie alkaloidów.** Ponieważ przy mianowaniu alkaloidów używano zwykle wskaźniki nie zawsze odpowiadające celowi, Norman Evers doradza stosować dla oznaczenia koncentracji jonów wodorowych przy czystych solach chlorowodowych — błękit bromofenolowy, który zwłaszcza z powodzeniem daje się użyć w oznaczaniu: morfiny, atropiny i obojętnych soli chininy. Przy dozowaniu kwaśnych soli chinowych, radzi stosowanie czerwieni metylowej.

(*Pharm. Journ.* 106, 470). *Dr. M. Ruszkowski.*

**Oznaczenie azotanów w solach bizmutowych.** T. M. Lachlan znajduje sposób oznaczania azotanu w solach bizmutowych, rekomendowany przez farmakopeę angielską, niedokładnym, oznaczenie zaś zapomocą chlorku tytanu kłopotliwym, rekomenduje natomiast następującą metodę, która ma tę jeszcze przewagę, że może być stosowana we wszystkich wypadkach soli bizmutowych z wyjątkiem, kiedy jest obecny amoniak.

5 g soli skłóca się ze 150  $cm^3$  wody destylowanej, dodaje 5  $cm^3$  alkoholu, 50  $cm^3$  ługu potasowego 33%-ego i 8 g stopu Devarda (50% Cu, 5% Zn i 45% Al). Po dziesięciu minutach wodór prze-

staje wydzielać się, wtedy destyluje się amoniak w ciągu pół godziny parą wodną, zbiera 100  $cm^3$  i mianuje kwasem solnym  $n/10$ -ym. Przy użyciu 5 g soli bizmutowej każdy 1  $cm^3$  kwasu odpowiada 0,305% zasadowego azotanu bizmutu w badanej próbce.

(Pharm. Journ. 106, str. 477).

*Dr. Ruszkowski.*

Dla odróżnienia  $\alpha$  i  $\beta$ -naftolów Escaich stosuje azotyn sodowy parę kropli roztworu siarczanu rtęciowego w kwasie siarkowym:  $\alpha$ -naftol daje czerwone zabarwienie obok osadu, przypominającego dwujodek rtęciowy,  $\beta$ -naftol — żółty osad.

(Rep. de Pharm. 2, 44, r. 1921).

*Dr. Ruszkowski.*

Badanie piramidonu na obecność antypiryny. W powyższym celu Escaich (Rep. de Pharm 2, 44, 1921) stosuje otrzymanie nitrosoantypiryny, która przy utlenieniu daje wiśniowo czerwone zabarwienie.

1 g piramidonu rozpuszcza się w 10—20  $cm^3$  wody destylowanej, dodaje jedną do dwóch kropli 20%-ego azotynu sodowego i 5 kropli kwasu siarkowego. Wydzielający się kwas azotowy wytwarza nitrozopoleczenie.

Czeka się, aż zniknie początkowe błękitne zabarwienie, poczem dodaje dwutlenku ołowiu w ilości 0,05 — 0,1 g. W obecności antypiryny zjawia się początkowo fioletowe, a następnie wiśniowo czerwone zabarwienie.

*Dr. Ruszkowski.*

Barwny odczyn na akonitynę. Mallanch w Analyst 1921, 193 podaje odczyn na akonitynę polegający na właściwości tego alkaloidu albo proszku akonitowego, dawania zielonego zabarwienia przy zetknięciu z kryształkiem żelazocjanku potasowego i kroplą kwasu mrówkowego. Odczyn umożliwia wykrycia jeszcze  $\frac{1}{8000}$  g akonityny. Morfina, atropina, digitalina, strychnina, physostigmina i hyoscjamina nie dają tej reakcji.

(Pharm. Weeckbl. 1921, № 50). *Dr. M. Ruszkowski.*

Prosty sposób przygotowania ługu sodowego, pozbawionego węglanów. Należy przygotować z zwykłego Natr. caust. roztwór 1,1 normalny, następnie dodać mleka wapiennego w ilości 50  $cm^3$  na każdy liter roztworu ługu, i w ciągu godziny parokrotnie wstrząsać mieszaniną. Po upływie godziny daje się mieszaninie odstać, dekantuje wierzchnią klarowną warstwę płynu, i zabezpiecza się ją w zwykły sposób od dostępu, zawierającego kwas węglowy, powietrza.

(Pharm. Weeckbl. 1921, № 43). *Dr. M. Ruszkowski.*