

## Études sur la fougère mâle (Résumé)

J. M. Dobrowolski.

L'auteur a soumis la fougère mâle à une étude qu'il présente à l'Institut de Pharmacognosie et de Botanique médicale du Prof. Dr. Wł. Mazurkiewicz à l'Université de Varsovie. Il s'y est occupé particulièrement des poils-glandes extérieurs et intérieurs de cette espèce.

Il a constaté que *les poils-glandes extérieurs* n'apparaissent pas uniquement à la surface du pétiole, des écailles (paleae), et sur les manches des sporanges, comme l'a supposé Tschirch, mais aussi sur l'épiderme du rhizome. Les pois-glandes n'apparaissent pas uniquement sur la base et la faite des écailles (paleae) (ceux—ci sont tout-à-fait différents, le mucus est leur sécrétion; Tschirch), mais aussi à leur bord, et même à leur surface. Les poils, apparaissant sur l'épiderme du rhizome du pétiole, sur les manches des sporanges, ainsi que sur la base et sur le bord des écailles, sont formés de la même manière, dégagent de la même façon une sécrétion jaunâtre sous la cuticule; leurs membranes sont au commencement cellulosiques, ensuite elles ne donnent pas de réaction de la cellulose, probablement elles sont subérifiées.

L'auteur a trouvé à la surface du rhizome très jeune des nombreuses écailles, avec la base formée d'une couche ou de deux couches de cellules; il a trouvé aussi les états de développement des écailles, qui rappellent les poils pluricellulaires protecteurs, ainsi que de longs poils unicellulaires protecteurs (fig. 17), qui se trouvent très rarement.

Les écailles renferment quelquefois dans les cellules de leur partie inférieure des chloroplastides (par exemple sur une plante jeune, qui paraît sur un prothalle) ou des grains d'amidon (des écailles au faite du rhizome). Les membranes des écailles sont au commencement cellulosiques, ensuite après la mort des cellules, elles ne donnent pas de réaction de cellulose.

Les poils-glandes du prothalle ne ressemblent pas ni par leur dimension, ni par leur forme, aux poils-glandes extérieurs

et intérieurs; il paraît que c'est le mucus qui est leur sécrétion. Les poils-glandes du prothale renferment des chloroplastides qui possèdent la fonction d'assimilation du  $\text{CO}_2$ .

*Les poils-glandes intérieurs*, (les cellules de Schacht) se trouvent à l'intérieur du rhizome, du pétiole et du limbe. Ils se forment très tôt, c'est à dire au moment, où les tissus représentent encore des méristèmes; ils représentent au commencement une très petite cellule lentilleuse, qui forme un segment d'une cellule-mère globuleuse.

Les poils du mésophyle sont plus petits, que les autres poils intérieurs; ils ne laissent paraître aucune sécrétion. La sécrétion des cellules de Schacht — il est possible qu'elle renferme une essence — s'amasse sous la cuticule dans la couche résinogène.

Les parois des cellules de Schacht sont au commencement cellulósiques, ensuite, après avoir excrété une sécrétion jaune-verdâtre, elles ne donnent plus de réaction de cellulose; l'auteur suppose, qu'elles sont subérifiées. Les lacunes intracellulaires possèdent une quantité variable des poils-glandes (l'auteur a trouvé jusqu'à 8 poils dans une lacune) et une cuticule excessivement mince.

Si on garde longtemps la préparation microscopique du rhizome dans la glycérine il apparaît sur les parois des lacunes intracellulaires une matière, formée en baguettes, résistante aux réactifs. L'auteur est d'avis que cette matière est une forme cristalline de l'un des phloroglucides.

*Quant à la dislocation des corps actifs du rhizome*, l'auteur constate que la phloroglucine qui est le produit de leur décomposition, apparaît dans les cellules du parenchyme, dans les cellules du leptome et dans le parenchyme du xylème, particulièrement dans leurs membranes. Dans les poils-glandes la réaction de phloroglucine n'apparaît ni dans leurs membranes, ni dans leur contenu, ni dans leur sécrétion. L'auteur suppose, qu'il n'y a pas de corps actifs (phloroglucides) dans les cellules de Schacht, mais qu'elles peuvent en revanche contenir une essence qui augmente l'action des phloroglucides.

L'auteur estime que les poils-glandes intérieurs et extérieurs sont importants comme sauvegarde contre les bolets-



parasites et contre les animaux parasites. Après la mort du limbe les lacunes intra-cellulaires des tissus vivants du pétiole et du rhizome gagnent une communication directe avec l'atmosphère ainsi qu'avec la partie morte du rhizome et du pétiole. Les organismes-parasites pourraient donc pénétrer facilement dans l'intérieur du tissu vivant de l'atmosphère, ou des tissus morts; la sécrétion vénéneuse cependant (l'essence) empêche cette pénétration.

L'auteur décrit la façon par laquelle le pénétration dans les tissus vivants est partiellement arrêtée.

Les poils-glandes du prothale participent non seulement à sauvegarder celui-ci contre les parasites, mais encore ils ont une certaine importance pour la fécondation; particulièrement le mucus, observé par l'auteur (fig. 6 et 7) peut être un substratum, sur lequel les spermatozoides peuvent rester vivants assez longtemps.

---

*Z Zakładu Chemji Farmaceutycznej Uniwersytetu Poznańskiego*

## **Trzeciorzędowy alkohol trójchloro-butyłowy i niektóre z jego estrów**

*(L'alcool tertiaire trichlorbutylique et quelquesuns de ses éthers)*

Absolwent farmacji: *Mieczysław Taffe.*

Trzeciorzędowy alkohol trójchlorobutyłowy jest znany już od r. 1881 <sup>1)</sup>. Do leczenia wszedł pod różnemi nazwami w postaci ciała stałego jako hypnoticum (chloreton, chlorbutan), oraz w postaci płynu jako anaestheticum (aneson, chloroform aceton) <sup>2)</sup>.

Prace dotyczące się trzeciorzędowego alkoholu trójchlorobutyłowego, podają z małemi odmianami, zgodnie, iż produktami

---

<sup>1)</sup> C. Willgerodt: Über die Einwirkung ätzender Alkalien auf halogenierte Verbindungen in Acetonlösungen. Ber. d. D. Ch. Ges. XIV 2451 2468—1881.

<sup>2)</sup> St. Weil: Nowe środki lekarskie. 278—292. 1908.

wyjściowymi do syntezy mogą służyć: ług potasowy i mieszanina złożona z chloroformu i acetonu. Ilościowo jednak powyższej reakcji ująć nie usiłowano.

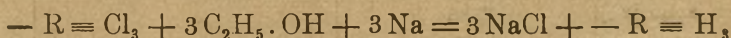
To też pierwszym zadaniem było przestudjowanie stechiometrycznych warunków reakcji otrzymania tego związku. Już pierwsze próby, polegające na wrzucaniu kawałka ługu potasowego do mieszaniny chloroformu z acetonem w zwykłej temperaturze, przekonały, że reakcja polega nie tylko na niszczeniu chloroformu. Zebrane ciało nieorganiczne po odsączeniu od nadmiaru chloroformowo-acetonowej cieczy, zdradzało zapachem kamforowym obecność organicznych produktów reakcji, które przy suszeniu znikaly, pozostawiając tylko ciemno zabarwioną mieszaninę, złożoną z mrówczanu i chlorku potasowego. Przy obniżeniu temperatury działania ługu potasowego na mieszaninę chloroformowo-acetonową do 2—3° i użyciu odpowiedniego mieszadła, udało się otrzymać gęstwą zupełnie bezbarwną o silnym zapachu kamforowo-chloroformowo-acetonowym. Stosunki ciał reagujących na razie wybrano w ilościach cząsteczkowych.

Wodorotlenek potasowy wrzucano kawałeczkami do cieczy poruszanej mieszadłem, czekając do zupełnego zaniku wrzucanego kawałka. Dodawany wodorotlenek stopniowo zmieniał się na biały proszek. Po zupełnym zużyciu wodorotlenku (56.0), całość odsączono na pompie ssącej. Proszek wyczerpano dwukrotnie eterem, a po odpędzeniu go na łaźni wodnej otrzymano ciecz oleistą o zapachu chloroformu i kamfory. Ciecz ta przy wprowadzeniu pary wodnej do kolby destylacyjnej dała w destylacie roztwór chloroformowy białego krystalicznego ciała, obdarzonego zapachem kamforowym, jakoteż i trochę samych igiełkowatych białych kryształków, o tymże zapachu. Płyn otrzymany po odsączeniu na pompie ssącej, poddano destylacji z łaźni wodnej. W temp. około 60—65° otrzymano destylat złożony z niezmięnionej mieszaniny chloroformu i acetonu. Destylację z łaźni wodnej prowadzono w końcu przy jej wrzeniu.

Po usunięciu z łaźni wodnej kolby destylacyjnej, zauważono znaczną ilość słomkowo-żółtawej gęstszej cieczy, która nawet przy znacznym oziębieniu nie krystalizowała się. Ciecz tę poddano destylacji z łaźni piaskowej, zbierając większe frakcje.



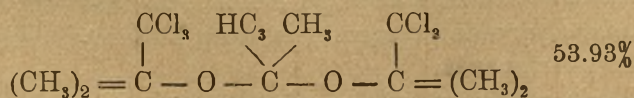
Największą frakcję otrzymano od 160—180°. Przy dwukrotnej destylacji udało się otrzymać płyn o stałym p. wrzenia 171°, w ilości około 3/5 całej frakcji. Płyn ten posiada też aromatyczno-kamforowy, chociaż słabszy zapach. Otrzymany płyn poddano analizie oznaczając chlor metodą Stepanowa, zmienioną przez Bacona<sup>1)</sup>. Metoda powyższa, stosowana przez Stepanowa tylko przy chlorowo-pochodnych aromatycznych, dała tutaj dobre wyniki. Reakcja zachodziła według równania:



Alkoholanu zużyto ilość dziesięciokrotnie większą od obliczonej. Całość gotowano w kolbie pod chłodnicą przez 3 godziny. Następnie rozcieńczono 3 krotną ilością wody i ostrożnie zakwaszono kwasem azotowym. Po strąceniu AgCl oznaczono chlor wagowo w tyglu Goocha.

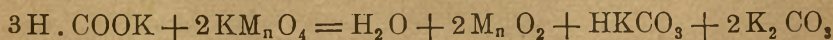
I	Analiza:	Waga substancji:—0.3056 gr		} Srednio
		Ag Cl — 0.6639 "	% Cl — 53.93	
		Cl — 0.1642 "		
II	"	Waga substancji — 0.2634 "		} 53.68 %
		Ag Cl — 0.5719 "	% Cl — 53.70	
		Cl — 0.1415 "		
III	"	Waga substancji — 0.1878 "		}
		Ag Cl — 0.4071 "	% Cl — 53.62	
		Cl — 0.1008 "		

Obliczono chloru ze związku:



Więc płyn o punkcie wrzenia 171° jest dwueterem chloretono acetonowym.

Celem ostatecznego stwierdzenia mechanizmu reakcji poddano substancje wyjściowe badaniu. W tym celu odważoną ilość mieszaniny, wysuszonej, rozpuszczono i mianowano nadmanganianem potasowym. Obliczenia dokonano podług równania



<sup>1)</sup> Stepanow. Ber. 39. 4056. (1906). C. W. Bacon. Journ. Amer. Soc. 31. 49. 1909. Chem. News 99. 6. 1909.

Wyprowadzone stąd liczby pozwoliły wnioskować o stosunku chlorku potasowego do mrówczanu jak 3:1,

Oznaczenie kw. mrówkowego i stosunku mrówczanu do chlorku:

Waga substancji = 0,2386 g.

Przy mianowaniu zużyto 24,3  $\text{cm}^3$   $\frac{11}{10}$   $\text{KMnO}_4$

1  $\text{cm}^3$   $\frac{1}{10}$  n  $\text{KMnO}_4$  odpowiada 0,00252324 g  $\text{KOO} \cdot \text{H}$ .

Znaleziono mrówczanu potasowego:

$$(24,3 \cdot 1,064 \cdot 0,00252324) = 0,06525 \text{ g.}$$

Waga substancji . . . 0,2386 g

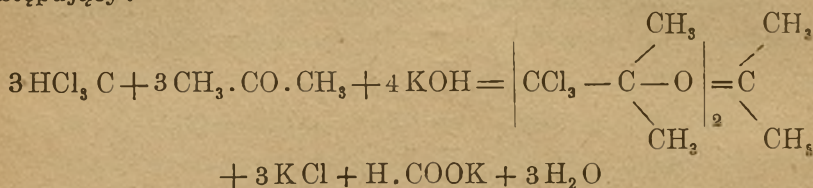
Waga mrówczanu . . . 0,06525 g

Stąd chlorku . . . 0,17335 g.

Iloraz z chlorku przez mrówczan wynosi:  $\frac{0,17335}{0,06525} = 2,657$ .

Iloraz z  $\frac{3 \text{ KCl}}{\text{KOO} \cdot \text{H}} = 2,66$  (teoretycznie).

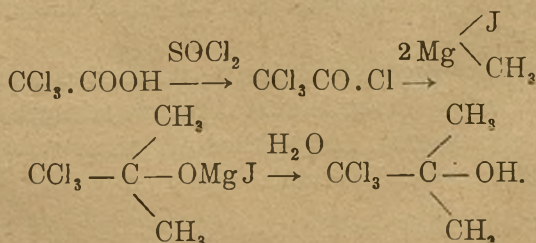
Czyli że przebieg reakcji można przedstawić w sposób następujący:



Stosując powyższe równanie do następnej syntezy przeko-  
nano się, że wydajność alkoholu dochodzi do 50%.

W celu otrzymania alkoholu trójchlorobutyłowego 3 rzędo-  
wego na innej drodze, stosowano syntezę Butlerowa zmodyfiko-  
waną przez Grignarda.

Reakcja przebiega według równania:



Samą reakcję przeprowadzono w sposób następujący:  
5.0 gr. kw. trójchlorooctowego zadano w rurze z jednej strony

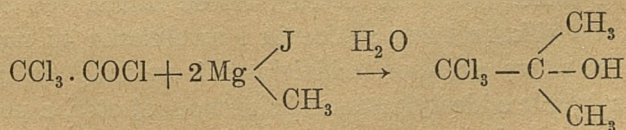


zatopionej (metoda H. Meyera) 15.0 gr. chlorku tionylowego. Po słabym ogrzaniu i ukończeniu wydzielania się HCl i SO<sub>2</sub> rurę zamknięto gumowym korkiem z rurką szklaną pośrodku i połączono całość z pompą ssącą ogrzewając na kąpeli wodnej zawartość do 85° przez godzinę. Zabieg ten zastosowano z założeniem, że p. wrzenia

chlorku tionylowego — 78°

chlorku trójchlorooctowego kwasu — 116° — 118°.

Do tak otrzymanego chlorku kwasu trójchlorooctowego dodano 30 cm<sup>3</sup> eteru bezwodnego i do tej mieszaniny dolewano małemi porcjami jodku magnezowo-metylowego w bezwodnym eterze. Odczynnik Grignarda przygotowany z 1.8 gr. magnezu, 9.0 jodku metyloвого, 30 cm<sup>3</sup> eteru i niwielkiej ilości jodu. Po dodaniu całkowitej ilości eterowego roztworu chlorku kwasowego ogrzewano całość na kąpeli wodnej aż do wrzenia eteru przez godzinę, pod zwrotną chłodnicą. Następnie całość wiano do kolby zawierającej kwas siarkowy rozcieńczony i lód. Po oddzieleniu warstwy eterowej poddano destylacji z łaźni wodnej i do gęstwy otrzymanej po odpędzeniu eteru wprowadzono parę wodną. Otrzymane ciało zapachem i punk. topnienia 97° było identyczne z chloroformowo acetonowym przetworem. Wydajność jednak — obliczona według równania:



wynosiła około 10% wydajności teoretycznej.

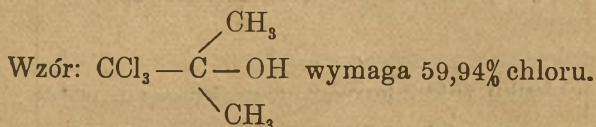
Przy analizie na zawartość chloru, metodą Stepanowa, otrzymano:

*Ciało otrzymane reakcją Grignarda*

I Analiza:	Waga substancji	— 0.2068 g
	AgCl	— 0.4995 "
	Cl	— 0.1236 "
	% Cl	— 59.74 "
II Analiza:	Waga substancji	— 0.1688 g
	AgCl	— 0.4071 "
	Cl	— 0.1008 "
	% Cl	— 59.67 "

## Ciało otrzymane reakcją Willgerodta.

I Waga substancji — 0.2163 g	II Waga substancji — 0.1865
"    AgCl — 0.5213 "	"    AgCl — 0.4491
"    Cl — 0.1289 "	"    Cl — 0.1111
"    % Cl — 59.62 "	"    % Cl — 59.57

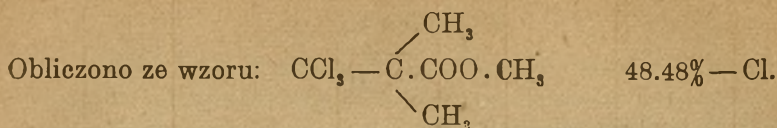


Po skonstatowaniu powyższych zgodności przystąpiono do esteryfikacji otrzymanego alkoholu. Przy otrzymywaniu octanu zastosowano nadmiar chlorku octoilu.

Do kolby wsypano 20,0 gr otrzymanego alkoholu i wiano 4,5 gr chlorku octoilu. Po założeniu chłodnicy zwrotnej całość ogrzano na łaźni wodnej obserwując żywe wydzielanie się chlorowodoru. Po pół godzinie zdjęto kolbę z łaźni wodnej i odpipetowano kilka kropeł jej zawartości (żółtego, oleistego płynu), wlewając je na wodę. Krople płynu, przy zetknięciu z wodą, dały zwykłą reakcję chlorku octoilowego, po której wystąpiła miła, oświeżająca woń utworzonego estru. Próby z 5% roztworem  $\text{NaHCO}_3$  dowiodły, że ester się łatwo nie rozkłada i może być oczyszczony. Dla otrzymania więc czystego przetworu wiano do kolby z estrem 50,0  $\text{cm}^3$  eteru i całość zalano 150  $\text{cm}^3$  5%  $\text{NaHCO}_3$ . Po kilkakrotnem skłóceniu i uwolnieniu od nadmiaru kwasów, warstwę eterową oddzielono i suszono za pomocą  $\text{CaCl}_2$ . Następnie oddestylowano z łaźni wodnej eter, a pozostały płyn zbierano frakcjami co 10<sup>o</sup> z łaźni piaskowej. Od 180<sup>o</sup> do 200<sup>o</sup> prawie cała zawartość przedestylowała. Przy powtórnej destylacji otrzymano około 14,0 gr płynu wrzącego w 190 — 191<sup>o</sup> o owej przyjemnej i odświeżającej woni. Przy oznaczeniu chloru metodą Stepanowa otrzymano:

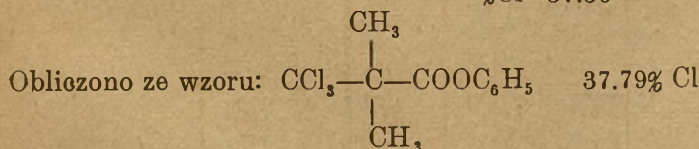
I Analiza: Waga substancji — 0.2918 g
"    AgCl — 0.5667 "
"    Cl — 0.1402 "
"    % Cl — 48.06 "
II Analiza: Waga substancji — 0.2997 g
"    AgCl — 0.5832 "
"    Cl — 0.1443 "
"    % Cl — 48.15 "





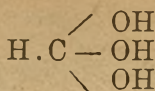
Ester benzoesowy otrzymano, ogrzewając 1/10 cz. gramo-cząsteczki, trzeciorzędowego trójchlorobutyłowego alkoholu z oziębioną mieszaniną, złożoną z 14,5 *gr* chlorku benzoilowego i 20,0 *gr* pirydyny na kąpeli wodnej pod chłodnicą zwrotną przez godzinę. Następnie wylewano stopniowo zawartość kolby do rozcieńczonego kwasu siarkowego, a wydzielony żółty olej wyklócono z roztworem  $\text{NaHCO}_3$ . Po wysuszeniu joddano ów żółty olej destylacji, zbierając prawie całość w granicach 275°—280°. Destylat ten jednak wkrótce skrzepł. Kryształy badane o p. topn. 121° okazały się kwasem benzoesowym. Powtórnie otrzymany ester bez zastosowania destylacji był oczyszczony od chlorku benzoilowego i wysuszony przedstawiał się w postaci jasno żółtego olejku o słabym aromatycznym zapachu. Analiza na chlor wykazała:

I Analiza. Waga substancji	0.2663
AgCl	0.4033
Cl	0.0998
%Cl	37.46
II Analiza. Waga substancji	0.1988
AgCl	0.3003
Cl	0.0743
%Cl	37.36

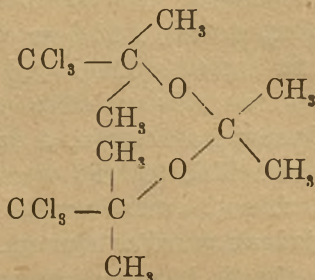


#### REASUMUJĄC POWYŻSZE:

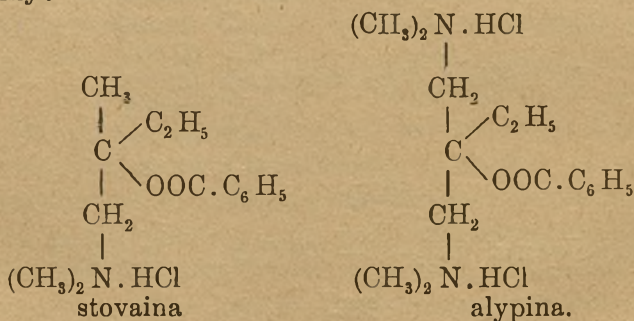
- 1) Zbadano i opracowano stechiometryczne warunki reakcji Willgerodta, polegającej na kondensacji chloroformu i acetonu w obecności wodorotlenku potasowego, stwierdzając, że reakcja przebiega gładko w temp. 2—3°.
- 2) Na podstawie badań nad przetworami rozkładu chloroformu można twierdzić, że mechanizm jej polega na jednoczesnym tworzeniu się przejściowo kwasu orto-mrówkowego:



- 3) Stwierdzono tworzenie się przetworu kondensacji powstającego ciała z rozczynnikiem, o składzie:



- 4) Skonstatowano dodatnie wyniki stosowania reakcji Butlerowa-Grignarda do syntezy.  
 5) Otrzymano estry: acetylowy i benzoilowy.  
 6) Zestawienie budowy estru benzoilowego 3 rzędego trójchlorobutyłowego alkoholu z budową stowainy i alypiny:



pozwała przypuszczać, że estry alkoholu 3 rzędego trójchlorobutyłowego powinny być poddane dalszym badaniom i to w kierunku farmakologicznym.

Niech mi wolno będzie w zakończeniu złożyć serdeczne podziękowanie J. W. P. prof. Konstantemu Hrynakowskiemu, z którego inicjatywy podjąłem badanie niniejsze i z którego światłych rad i wskazówek niejednokrotnie w czasie trwania pracy korzystałem.

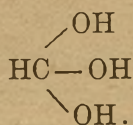
Poznań, dnia 25 września 1923 r.



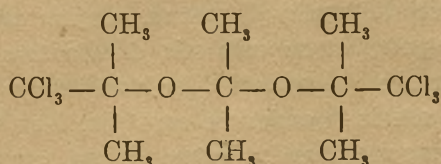
## Resumé.

1. L'auteur examine les données stéchiométriques de la réaction de Villgerodt, c'est à dire de la condensation du chloroforme et de l'acétone en présence de l'hydroxyde de potasse. Il a constaté, que la réaction se fait avec facilité à 2° — 3°.

2. En se basant sur les études des produits de décomposition du chloroforme on peut affirmer, que le mécanisme de cette réaction est fondé sur la formation simultanée du corps intermédiaire — de l'acide ortho-formique :



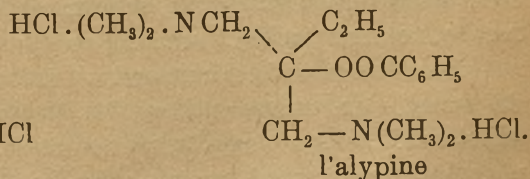
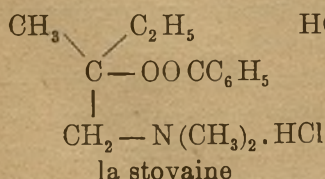
3. On a constaté la formation du produit de condensation du corps naissant avec le dissolvant; il possède la formule



4. On a constaté des résultats positifs en se servant de la réaction Butlerow-Grignard pour la synthèse.

5. On a obtenu les éthers: acétylique et benzoilique.

6. En comparant la structure de l'éther benzoilique de l'alcool tertiaire trichlorbutylique avec la structure de la stovaine et de l'alypine :



on peut admettre, qu'il est intéressant de soumettre à l'étude pharmacologique les éthers de l'alcool tertiaire trichlorbutylique.

*Laboratoire de chimie pharmaceutique à l'Université de Poznan)*

*Z Państwowego Instytutu Farmaceutycznego.*

## **O zastosowaniu kwasu jodowego i dwuwęglanu potasowego do przygotowywania płynów mianowanych.**

*(Sur la préparation des solutions titrées au moyen de l'acide iodique et du bicarbonate de potasse).*

*Dr. M. Ruskowski.*

Dla oznaczania miana roztworu tiosiarczanu, istnieje, jak wiadomo, kilka metod.<sup>1)</sup>

Łatwą do wykonania i dającą dobre rezultaty jest metoda Thana<sup>2)</sup>, oparta na użyciu dwujodanu potasu; jedynym zarzutem, jaki można zrobić tej metodzie jest okoliczność, że dwujodan potasu znajdujący się w handlu nie jest chemicznie czysty, a oznaczanie jego wartości utrudnia i komplikuje pracę.

Niedogodności tej uniknąć można, mojem zdaniem, przez zastosowanie w powyższym celu nie dwujodanu potasowego, lecz kwasu jodowego. Coprawda i ta substancja nie znajduje się w handlu w stanie chemicznie czystym, lecz jej procentowość daje się oznaczyć bardzo łatwo drogą zwykłego mianowania.

Do mianowania kwasu jodowego, jak i innych kwasów najłatwiejszym i najpraktyczniejszym w użyciu jest dwuwęglan potasowy. Związek ten znajduje się w handlu w stanie chemicznie czystym, i nie jest hydropijny, więc zwykłe parogodzinne suszenie go w temp. 100° jest dostatecznym, aby można go było użyć do mianowania; przytem ostrożności stosowane dla uchronienia substancji przed zwilgotnieniem, niezbędne przy posługiwaniu się sódą, tu są zbyteczne.

Posiłkowanie się mianowanym roztworem kwasu jodowego do oznaczania miana roztworów tiosiarczanu sodowego jest dogodnym i z tego względu, ponieważ roztwór kwasu jodowego nie ulega rozkładowi, można więc bez obawy przyrządzać go na czas dłuższy.

1) Porówn. Treadwell, Quantitative Analyse, 1919 r., str. 550—553.

2) Zeitsch. f. analyt. Chem. 16, str. 477.



Wykonałem szereg oznaczeń roztworów tiosiarczanu sodowego o ustalonym mianie, zapomocą mianowanego roztworem dwuwęglanu potasowego — roztworu kwasu jodowego, i zawsze otrzymywałem rezultaty w zupełności odpowiadające teorii. Wykonane tą metodą oznaczenia roztworów tiosiarczanu o składzie nieznanym uprzednio, dały zupełnie identyczne rezultaty z temi, jakie otrzymałem, posiłkując się mianowanymi roztworami jodu, dwuchromianu potasowego lub nadmanganianu potasowego.

Ponieważ więc stosowanie kwasu jodowego nie daje rezultatów gorszych od innych ogólnie przyjętych metod, a natomiast wykonanie jest szybkie i łatwe, i daje możność łatwego sprawdzania miana kwasu jodowego zapomocą prostego miareczkowania, — przeto sądzę, że metodzie tej pierwszeństwo oddać należy.

W celu wykonania metody tej postępowałem w następujący sposób: 10  $cm^3$  zmianowanego decynormalnym roztworem węglanu potasowego — roztworu kwasu jodowego (też mniej więcej decynormalnego) umieszczono w kolbie  $\frac{1}{2}$  litrowej, dodano 200  $cm^3$  wody, 50  $cm^3$  rozcieńczonego kwasu siarkowego (1 : 5) i 1,5 do 2 *gr* jodku potasowego. Kolbę szczelnie zakorkowano (korkiem gumowym) i po upływie kwadransa mianowano wydzielony jod badanym roztworem tiosiarczanu wobec oranżu metylowego, jako wskaźnika. Otrzymałą ilość jodu, w myśl równania  $HJO_3 + 5HJ = 3H_2O + 6J$  należy podzielić przez sześć.

### Resumé

L'auteur conseille de se servir pour l'analyse volumétrique du thiosulfate de soude — non du bichromate de potasse, de l'iode, du permanganate de potasse ou du biiodate de potasse, mais de l'acide iodique. Le titre de l'acide iodique est fixé au moyen d'une solution titrée du bicarbonate de potasse. Pour déterminer le titre d'une solution de thiosulfate de soude, on mélange 10  $cm^3$  d'une solution titrée d'acide iodique avec 200  $cm^2$  d'eau, 50  $cm^3$  d'acide sulfurique dilué (1:5) et 1,5 à 2 *gr*, d'iodure de potassium et on laisse le mélange dans une bouteille hermétiquement fermée pendant un quart d'heure. Ensuite on dose l'iode dégagé au moyen de la solution examinée du thiosulfate de soude.

## Zastosowanie w praktyce wzoru W. Fleischmann'a do obliczeń suchej masy mleka.

(*Application de la formule de Fleischmann pour les calculs des résidus secs du lait*).

Zygmunt Leyko.

Pod suchą masą mleka rozumie się sumę wszystkich składników mleka, bez wody chemicznie niezwiązanej, oraz bez gazów. Poznanie zawartości suchej masy mleka ma duże znaczenie dla oznaczenia ewentualnego zafałszowania mleka jak n. p. zafałszowanie wodą, gdyż określenie wielkości suchej masy obok ciężaru właściwego i zawartości tłuszczu jest najpewniejszą i prawie jedyną w praktyce używaną metodą. Oznaczenie to może mieć także znaczenie dla mleczarstwa n. p. serownictwa, ponieważ wydajność sera zależy nie tyle od zawartości tłuszczu, ile od zawartości suchej masy, w pierwszej linii od zawartości kazeiny.

Do oznaczenia suchej masy w mleku posiadamy różne metody. Można do tego celu użyć albo metod analityczno-wagowych, lub też obliczyć zawartość suchej masy według wzorów matematycznych. Wartości otrzymane na drodze analitycznej przeważnie są mniejsze, aniżeli obliczone według wzorów. Jeżeli oznaczy się suchą masę w całości przez wysuszenie pewnej ilości mleka, to otrzymuje się zwykle rezultaty nieco za niskie w stosunku do obliczonych ilości, a to dlatego, ponieważ cukier mleczny przy suszeniu traci swoją wodę krystalizacyjną częściowo lub całkowicie. Suma zaś poszczególnych oznaczeń składników mleka, jak tłuszczu, ciał białkowych, cukru mlecznego i popiołu po największej części daje liczbę, która nieco jest niższą, aniżeli otrzymana przy bezpośrednim oznaczeniu suchej masy, a więc straty, jak widać, są większe, które należy sobie tem tłumaczyć, że przy poszczególnem oznaczeniu ilości soli mineralnych, za mało ich znajdujemy, i że zawartość kwasu cytrynowego pozostaje niewuwzględniona. Wymieniono tu trzy metody oznaczania suchej masy mleka, a mianowicie:

1) wedł. wzorów matematycznych, jeżeli znany jest ciężar właściwy mleka i zawartość tłuszczu, 2) przez bezpośrednie



oznaczenie suchej masy, usuwając wodę chemicznie niezwiązaną, 3) z sumy poszczególnych oznaczeń składników mleka, jak z tłuszczu, ciał białkowych, cukru mlecznego i popiołu. Zgodność tych trzech metod względem siebie jest niezupełna, przeważnie wyniki są mniejsze od teoretycznie otrzymanych. Zdawano sobie sprawę, że tak skomplikowany płyn, jakim jest mleko, którego sucha substancja składa się z okrągło 95% wysokocząsteczkowych związków organicznych, przez długotrwałe suszenie w 100° C nie tylko utraci wodę chemicznie niezwiązaną, lecz także częściowo rozłoży się i że w tych wypadkach stosownie do długości okresu suszenia rozmaite wartości będzie się otrzymywało. Z drugiej zaś strony, może znów zatrzymać pewną choć nieznaczną ilość wody substancja białkowa, która przy suszeniu zmieniła swą konsystencję, zatrzymując mechanicznie wodę. Z wymienionych wyżej trzech metod oznaczania suchej masy mogą mieć w praktyce zastosowanie tylko dwie pierwsze; rozważmy z kolei najpierw techniczną stronę metody drugiej. Cały szereg metod bezpośredniego oznaczania suchej masy mleka można podzielić na trzy grupy:

1) Taka, w której wprost z mleka bez żadnego środka pochłaniającego usuwa się wodę w naczyniach o możliwie dużej powierzchni;

2) również bez środka pochłaniającego, ale z dodatkiem ciał, które bądź to powodują ścięcie się białka, bądź też przeszkadzają tworzeniu się kożuszka, a tem samem umożliwiają szybsze parowanie wody, bądź takie, które wchodząc w roztwór z mlekiem, obniżają jego punkt wrzenia, a przez to przyczyniają się również do szybszego usuwania z roztworu wody; do pierwszych czynników należy kwas octowy, aceton, do drugich alkohol.

3) Jeżeli używa się większej ilości mleka do oznaczenia suchej masy, to koniecznym jest użycie środka wchłaniającego wodę, a jako takie polecają: gips, siarczan barowy, sproszkowany marmur, siarczan strontowy, szkło sproszkowane, czysty wyżarzony piasek kwarcowy, tlenek magnezowy, glinę białą, wyżarzony piasek morski, wymyty i wyżarzony pumeks.

Sposób odważenia mleka odgrywa przy tem również nie małą rolę i musi się odbywać w naczyniach zamkniętych, o czem już wspomina Vogel w książce swej „Die Milch“ 1885, Berlin,

J. Springer, w której dowodzi eksperymentalnie, że 11.462 gr mleka pozostawione w łódeczce otwartej już w przeciągu 5 minut straciło w dzień deszczowy 0.017 gr. Pierwszą bezpośrednią metodę opisują A. Reinsch i H. Lühring<sup>1)</sup>, której używano w zakładzie badawczym miasta Altony, uważając ją jako prostą i pewną, która, jak wielokrotne doświadczenia potwierdziły, daje rezultaty bardzo zgodne z otrzymanymi metodą piaskową Möslingera. Używa się do tego wieczka porcelanowego od tygielka średnicy 3—4 cm, od którego ucho usunięto, a w miejscu oderwania pilnikiem wygładzono. Po odtarowaniu nalewa się z pipetki 2.5 cm<sup>3</sup> mleka i prędko waży (przy wprawie 30 sek.). Następnie odparowuje się mleko na łaźni wodnej i suszy w suszarce wodnej 3—4 godz., poczem następuje pierwsze ważenie, wreszcie suszy się ½ do 1 godz. i przeważnie waga się ustala. Uciążliwym jest przy tej metodzie tworzenie się kożuszka, szczególnie przy świeżem mleku, który utrudnia odparowanie wody. Przez częste jednak poruszanie naczynkiem można temu przeszkodzić, w każdym razie jest to zabieg niewygodny przy masowem oznaczaniu. Metoda ta znalazła także praktyczne zastosowanie od wielu lat w zakładzie badawczym miasta Chemnitz. Przez pewne dodatki, ścinające mleko przed odparowaniem, można tworzenie się kożuszka usunąć, jak n. p. kwas octowy, alkohol itd. Dr. Adalbert Segin<sup>2)</sup> zastosował do tego celu kwas octowy 5% i 30% i alkohol 95% i dodawał do badanego mleka na suchą masę 0,1 do 1,5 cm<sup>3</sup> kwasu octowego i alkoholu w ilościach od 0.25 do 4 cm<sup>3</sup>. Z przeprowadzonych doświadczeń doszedł do przekonania, że najlepiej i najpewniej postąpi się, gdy mleko bez żadnego dodatku odparuje się na wieczku porcelanowem w suszarce wodnej, a na tworzący się kożuszek nie zwraca się uwagi. Już małe ilości kwasu octowego, które powodują podwyższenie suchej substancji, wprawdzie jeszcze w granicach błędów doświadczalnych, przedłużają jednak osiągnięcie stałej wagi niekiedy o parę godzin. Mały dodatek alkoholu, który nie powoduje żadnej koagulacji, wstrzymuje tylko niezupełnie tworzenie się kożuszka, większe ilości zaś alkoholu powodują niedopuszczalne podwyższenie suchej ma-

1) Milchwirtsch. Zentralbl. 1900, str. 521.

2) Milchwirtsch. Zentralbl. 1906, str. 115.



sy. Według Segina metodą suszenia bezpośredniego bez dodania środka koagulującego, osiąga się w praktyce suchą masę w 4—6 godz. i uważa tę bezpośrednią metodę suszenia na małych wieczkach tygielkowych jako jedną z najdokładniejszych, najwygodniejszych i pewnych metod wagowo-analitycznego oznaczenia suchej masy mleka.

Według G. Hinarda <sup>1)</sup> przy oznaczaniu suchej masy mleka dodatek formaliny lub kwasu octowego powstrzymuje brunatnienie suchej masy.

Cardoso Pereira <sup>2)</sup> podaje przepis portugalski na otrzymanie suchej masy mleka, który opiewa: 10 *ccm* mleka w płaskiej miseczce suszy się w suszarce glicerynowej w 103 — 104° C, po 48 minutach waży się pierwszy raz, następnie co 10 minut aż do stałej wagi, a suchą masę oblicza się na 100 *gr* mleka. Cardoso porównał tę metodę z innymi, przy których w celu uniknięcia tworzenia się kożuszka dodawano kwas octowy, kwas masłowy, albo pumeks i stwierdził, że dodatek pumeksu skraca znacznie suszenie.

Fr. Zillikens <sup>3)</sup> porównał następujące 4 metody:

1) obliczenie według wzoru W. Fleischmanna z zawartości tłuszczu i ciężaru właściwego mleka;

2) metodę G. Hinarda: 10 *ccm* mleka z 3 kroplami formaliny i z 5 — 6 kroplami 15% kwasu octowego i suszenie w 95 — 100° C.; pozostałość była zupełnie biała;

3) metodę C. Revisa: 2,5 *gr* mleka plus 1 *ccm* acetonu, suszy się w miseczce Stocka 12 minut na łaźni wodnej i następnie 2 godziny w wodnej suszarce;

4) 10 *ccm* mleka z 5 — 6 kroplami 15% kwasu octowego odparowuje się na łaźni wodnej, następnie suszy do stałej wagi w suszarce wodnej; pozostałość jest żółto-brunatna. Zillikens przeprowadził 40 równoległych oznaczeń i uważa metodę C. Revisa za najodpowiedniejszą, a to dlatego: 1) że najlepiej zgadza się z wartościami otrzymanymi według wzoru W. Fleisch-

<sup>1)</sup> Milchwirtsch. Zentralbl. 1908, str. 71. Dr. Grimmer, Bericht über die Arbeiten auf dem Gebiete der Milchchemie.

<sup>2)</sup> Milchwirtsch. Zentralbl. 1908 r.

<sup>3)</sup> Pharmazeut. Ztg. 1909, str. 336; Milchwirtsch. Zentralbl. 1909, str. 317.

manna, 2) z powodu szybkości suszenia, 3) z powodu łatwego oczyszczania użytych miseczek.

Do trzeciej grupy metod bezpośredniego oznaczania suchej masy mleka należy sposób suszenia Möslingera przy pomocy piasku morskiego i sposób Adam'a, który równocześnie może służyć i do ilościowego oznaczenia tłuszczu (zastosował on do tego spreparowane skrawki papieru). Porównawcze badania tych obu metod z innymi metodami bezpośrednimi przeprowadził wśród innych badaczy T. H. Lühring<sup>1)</sup> i stwierdził, że przy bezpośrednim odparowaniu w aparacie Soxhleta w 105° dochodzi się do stałej wagi dopiero po dłuższym czasie nawet przy użyciu małej ilości mleka (2½ *ccm*), a na tej drodze otrzymane wartości dla suchej masy leżały jednak wszystkie poniżej wartości otrzymanych metodą piaskową Möslingera, która może być uważana, jako względnie najściślejsza, chociaż także nieco kłopotliwa. Dalej należy przytoczyć metodę Vogel'a<sup>2)</sup>, według której waży się przedewszystkiem łożeczkę w naczynku zamkniętym, która zawiera około 15 *gr* wymytego i wyżarzonego piasku z dodatkiem krótkiego pręcika szklanego, a mleka odważa się zwykle około 10 *gr*. Po odważeniu łożeczki wraz z zawartością odparowuje się mleko na łaźni, silnie gotującej się, mieszając pręcikiem szklanym aż do suchości, a w końcu suszy w 105°, albo w próżni do stałej wagi. Tak otrzymana wartość jest nieco niższą od obliczonej według wzoru W. Fleischmann'a. Również W. Fleischmann<sup>3)</sup> podaje następujący sposób otrzymania wagowego suchej masy mleka: używa się do tego tygielka porcelanowego ze sproszkowanym i wyżarzonym pumeksem, biorąc do analizy około 15 *gr* mleka. Najpierw suszy się na łaźni wodnej, mieszając ciągle szklanym pręcikiem odważonym wraz z tygielkiem aż do zniknięcia grudek, następnie suszy się w suszarce 45 min. w 100° i 15 min. w 105°; po zważeniu znów wstawia się na 30 min. do suszarki o 100° i postępuje się tak długo, aż wagi suchej masy nie będą się różniły od siebie o 1 i 0.5 *mg*. Również zaleca W.

1) Milchzeitung 1900 r., Nr. 24.

2) Bestimmung der Trockensubstanz-Metheden zur Untersuchung von Milch und Molkereiprodukten. Dr. Kurt Teichert, Stuttgart 1909.

3) W. Fleischmann, Lehrbuch der Milchwirtschaft 1920 r., str. 111.



Fleischmann używanie suszarki próżniowej w temperaturze 97—98° i pod ciśnieniem 160 *mm*, 2 godziny suszyć następnie zważyć i znów suszyć aż do stałej wagi. Wspomnieliśmy powyżej, że niższa wartość suchej masy mleka bezpośrednio oznaczonej od obliczonej tem się wogóle tłumaczy, że woda krystalizacyjna cukru mlecznego częściowo lub całkowicie się odszczepia. Sprawą zachowania się poszczególnych składników mleka i ich zmianą podczas suszenia zajął się Dr. A. Splittgerber<sup>1)</sup>, aby stwierdzić eksperymentalnie zachowanie się poszczególnych ciał podczas długotrwałego suszenia. Splittgerber stwierdził przede wszystkim przez długotrwałe ogrzewanie śmietany w suszarce Soxhleta utlenienie się tłuszczu i następnie zmniejszenie się liczby jodowej; przy śmietanie po 5 godz. ogrzewaniu przybyło na wadze 0.025%. Dalej zauważył większe niebezpieczeństwo ubytku suchej masy przez ulatnianie się kwasu mlekowego, szczególnie przy dłuższym ogrzewaniu. Odparowywał bowiem mleko o pewnym stopniu kwasowości i stwierdził zmniejszenie się kwasowości, co tłumaczył on w dużej mierze ulatnianiem się CO<sub>2</sub>, a po dłuższym jeszcze suszeniu ulotnił się kwas mlekowy, wypierany przez kazeinę. Stwierdził następnie, że sole kwasu cytrynowego są odporne na długotrwałe suszenie. Zawiesina kazeiny ulega przez suszenie nieznacznej zmianie, której nie bierze się pod uwagę; również to samo można powiedzieć o mieszaninie kazeiny plus kwas mlekowy. Cukier mleczny nie zmienia się, tylko traci wodę krystalizacyjną już wskutek suszenia w przeciągu 30 min. w suszarce Soxhleta. Cukier mleczny plus kwas mlekowy po 1/2 — 2 godz. nie ulega zmianie w suszarce Soxhleta, po 2-godzinnem jednak suszeniu kwas mlekowy częściowo się ulatnia, lub rozkłada. Ilościowe oznaczenie cukru mlecznego stwierdziło tę samą ilość wagową cukru jak na początku i do tego chemicznie niezmienionego. Cukier mleczny plus fosforany daje słaby ubytek przy długotrwałem suszeniu, a sucha masa zabarwia się na żółto. Również i mieszanina kazeiny, cukru mlecznego i fosforanów traci przy suszeniu mało na wadze, tylko przy długotrwałem suszeniu, suszona masa zwolna zabarwia się na brunatną. Przy odparowywaniu roztworu albu-

<sup>1)</sup> Zeitsch. f. Unters. der Nahrungs-u. Genussmittel 1912 r., str. 493.

miny i jednogodzinnem suszeniu osiągnięto teoretyczną zawartość. Przy suszeniu albuminy plus kwas mlekowy osiągnięto teoretyczną zawartość po  $\frac{1}{2}$  godzinie, przy dalszem zaś suszeniu nastąpiła strata 50% zawartości kwasu mlekowego. Uwzględniając te wszystkie czynniki, przychodzi Splittgerber do wniosku, że przy użyciu suszarki Soxhleta należy średnio suszyć jedną godzinę, gdyż przy dłuższem suszeniu, szczególnie zaś przez 4 — 6 godzin zachodzą znaczne rozkłady, które pojedynczo biorąc są nieznaczne, ale w sumie mogą znacznie większe wywołać różnice. A więc doświadczalnie stwierdzono, że długotrwałe suszenie powoduje w płynie, którego stała pozostałość składa się z około 95% związków organicznych, po części wyraźny rozkład, który może o wiele większy spowodować błąd, aniżeli ślady wody, pozostającej jeszcze po jednogodzinnem suszeniu. Z tego widać, że nigdy nie będzie można sumy stałych składników drogą analityczną dokładnie oznaczyć przy długotrwałem suszeniu i tylko krótkotrwałe suszenie może dać dobrą zgodność między obliczoną a znalezioną suchą masą. Należy to tak rozumieć, że albo uzyskujemy tą drogą rzeczywiście bezwodną nierozłożoną suchą masę mleka, albo że t. zw. sucha masa zawiera wprawdzie jeszcze ślady wody, które to plus wody właśnie wyrównuje, choć mały, jednak stwierdzony rozkład substancji organicznej. Wreszcie przy oznaczaniu suchej masy w mleku trzeba także zwracać uwagę na okres czasu, który ubiegł od udoju, gdyż jak wielokrotnie praktycznie wykazano, oznaczenie suchej masy musi się przeprowadzić prędko, albo też należy mleko przechowywać w temperaturze niższej, a mianowicie poniżej  $10^{\circ}$ ; w przeciwnym razie zmniejszy się oznaczona zawartość suchej masy mleka z powodu procesów fermentacyjnych na podłożu cukru (kwas mlekowy, alkohol). P. Vieth podaje w swojej książce „Die Milchprüfungsmethoden“ 1879, Bremen, że stwierdził ten ubytek przy  $10-15^{\circ}$ , gdyż po 48 godzinach ubyło 0.3%, przy  $19-21^{\circ}$  0.78%, a po 96 godzinach 1 — 1.92% suchej masy. Że ubytek ten należy przypisać tworzeniu się kwasu mlekowego, stwierdzili swego czasu A. Reinsch i H. Lühring, i to samo potwierdziły doświadczenia A. Splittgerber'a z roztworami kwasu mlekowego. Jak widzimy, bezpośrednie oznaczenie jest długotrwałe, niewygodne i nie



zawsze pewne, ponieważ cukier mleczny może częściowo lub całkowicie stracić swą wodę krystalizacyjną, lub ponieważ małe ilości wody może okludować rogowa masa związków białkowych; wreszcie w czasie długotrwałego suszenia w 100° i przy dostępie powietrza zachodzi częściowe utlenienie tłuszczu; dlatego to zaleca się zawartość suchej masy mleka oznaczać nie bezpośrednio, lecz rachunkiem przy użyciu wzoru z ciężaru właściwego i zawartości tłuszczu mleka. Ta wyższość obliczenia wartości suchej masy mleka przed bezpośrednim oznaczeniem ma miejsce tylko wtenczas, gdy się użyje wzoru, który zapewnia najwyższy osiągalny stopień przybliżenia i gdy przy oznaczeniu ciężaru właściwego i zawartości tłuszczu postępuje się z możliwie największą strannością, gdy wreszcie ma się do czynienia z mlekiem niezafałszowanym. Tym warunkom zadośćczyni wzór W. Fleischmann'a.

$$1) t = 1.2f + 2.665 \left( \frac{100s - 100}{s} \right), \text{ albo też w uproszczonej}$$

formie jako wzór przybliżony:

$$2) t = \frac{6f}{5} + \frac{d}{4} + 0.25, \text{ których wyniki}$$

od siebie bardzo mało się różnią, tak, że wzór 2) ze względu na prostszą formę w wielu razach zamiast wzoru 1) używać można. Wzór ten opiera się na określonym stosunku trzech składników suchej masy beztłuszczowej mleka, a mianowicie związków azotowych, cukru mlecznego i związków mineralnych, przyczem ta sucha masa beztłuszczowa posiada stały ciężar właściwy. Przy znaczniejszej zmianie tego stosunku, powyższy wzór nie może mieć praktycznego zastosowania, gdyż postępowanie takie nie daje dobrych rezultatów. Jak doświadczenie wykazało, odchylenia wartości obliczonej z wzoru W. Fleischmann'a od otrzymanej wprost na drodze analitycznej, są małe. Wzór ten znalazł zastosowanie nie tylko w całych Niemczech, ale także w części Anglii.<sup>1)</sup> Dalej stwierdzono również, że w mleku poszczególnych krów zgodność otrzymanych i obliczonych wartości była największą, gdy mleko pochodziło od krów w pierwszych miesiącach laktacji. Wzór

<sup>1)</sup> W. Fleischmann, Lehrbuch der Milchwirtschaft, str. 96.

W. Fleischmann'a nie daje zgodnych wyników, jak już wyżej wspominaliśmy, gdy wagowe oznaczenie suchej masy przeprowadzamy po dłuższym czasie od udoju, a następnie gdy mleko zawiera dodatek wody; wtenczas należy oznaczyć suchą masę wagowo, która daje lepszą gwarancję dokładności, aniżeli obliczona ze wzoru W. Fleischmann'a. Doświadczalnie z wielką ścisłością stwierdzili to Eichloff i Bleckmann, zmieniając nawet po części wzór W. Fleischmann'a dla mleka rozcieńczonego wodą. W ostatnich czasach jednak poddawano krytyce wyższość wartości suchej masy obliczonej od bezpośrednio oznaczonej. Między innymi inż. v. Sobbe z Kiel stwierdza to licznymi dowodami. W tablicy załączonej przez niego są widoczne dużo niższe różnice między wartościami otrzymanymi a obliczonymi. Obserwacje te nagromadził latami i przychodzi do wniosku, że nie należy obliczonej suchej masie przypisywać tak kolosalnej wartości, gdyż stale daje wyższe liczby aniżeli metoda wagowa. Szczególnie przy mleku zafałszowanym powinno się posługiwać nią ostrożnie. Jeżeli np. badamy jedną i tę samą próbę metodą rachunkową i metodą wagową, to otrzymamy tego rodzaju odchylenia, że nie jesteśmy w stanie wyrobić sobie należytego zapatrywania o rzeczywistych granicach zafałszowania produktu i dlatego też v. Sobbe przyznaje metodzie wagowej pierwszeństwo przed teoretyczną, gdyż pierwsza, o ile jest ostrożnie i ściśle, według przepisu wykonana, jest najpewniejsza. W podobnej formie wyraża się także i Ad. Stetter, omawiając znaczenie poznania suchej masy dla oceny mleka. Chociaż matematyczne wzory przedstawiają przy kontroli mleka wielką pomoc, to nie powinno się jednak z zasady tylko suchej substancji obliczonej dawać pierwszeństwa; w rzeczywistości są one tylko środkiem pomocniczym dla czysto praktycznych celów, a ich znaczenia nie powinno się zbyt przeceniać, gdyż w mleku krów poszczególnych znaleziono bardzo duże różnice, a szczególnie w mleku krów w późnym okresie laktacyjnym. Z tego też wynika, że z gruntu byłoby fałszywem twierdzić o wyższości metody rachunkowej nad wagową, nawet i z tego tylko względu, że przy wartościach pochodzących z obliczenia otrzymujemy liczby wyższe. Można powiedzieć, że im bardziej skład chemiczny mleka oddala się



od średniego składu mleka, tem więcej także wynik obliczenia suchej masy od rzeczywistej będzie się odchyłał, a jeżeli skład mleka zbliża się do przeciętnego składu mleka, to można zarówno dobrze otrzymać zawartość suchej masy przy pomocy wzorów matematycznych. Wybór wzoru do obliczenia suchej masy ma także duży wpływ na porównanie wyników. Jako przykład niech nam posłuży przyjęcie wzoru do obliczeń suchej masy mleka w holenderskim „Codex Alimentarius“, co obszernie skrytykował w swej pracy B. van der Burg.<sup>1)</sup> W kodeksie tym<sup>2)</sup> znajduje się wzór do obliczeń suchej masy:

$$t = 1.17 f + 2.6 \frac{100(s-1)}{s}, \text{ który więc mniejsze daje wartości}$$

dla  $t$ , aniżeli wzór także i w Holandji najczęściej używany, a mianowicie oryginalny wzór W. Fleischmann'a

$$t = 1.2 f + 2.665 \frac{100 s - 1}{s}.$$

Zastanowiło van der Burg'a to przyjęcie zmienionego wzoru W. Fleischmann'a do kodeksu przez komisję układającą wymieniony kodeks dla stosunków holenderskich i dziwił się temu przypuszczeniu, że dla mleka bydła holenderskiego wzór W. Fleischmann'a nie ma dawać dobrych rezultatów. Przecież średni skład mleka krowiego w Holandji nie różni się od tego, jaki przyjęto w Niemczech, a w każdym razie różnica w składzie mleka krów holenderskich i w Niemczech północnych, dla których pierwotnie W. Fleischmann swój wzór wypracował, nie jest większa, jaka zachodzi między mlekiem rozmaitych ras bydła hodowanego w Niemczech. Dla tego van der Burg uważał za zupełnie słuszne zbadanie tego zagadnienia, a to tembardziej, że komisja układająca kodeks nie opublikowała materiału, na którym oparła zmianę tego wzoru. Powyższy autor przeprowadził bardzo ściśle 64 analiz w laboratorium wyższej szkoły rolniczej w Wageningen i stwierdził, że wartości otrzymane według wzoru w Codex alimentarius były o wiele niższe od bezpośrednio oznaczonych, a najlepsza zgodność zachodziła ze wzorem W. Fleischmann'a.

(d. n.)

<sup>1)</sup> Milchwirtsch. Zentralbl. 1917 r., str. 1.

<sup>2)</sup> Codex Alimentarius. Nr. 1. Melk. 1. dr. 1907. 2. dr. 1912.

Z Ogrodu Farmakognostycznego Uniwersytetu Warszawskiego.  
Kierownik: Prof. dr. Władysław Mazurkiewicz.

## Zmienność Kozłka lekarskiego i korelacje między jego liśćmi a międzywęzłami.

(Doniesienie tymczasowe).

(*Sur la variation de la valériane officinale et la corrélation entre ses feuilles et ses entre-noeuds*).

J. M. Dobrowolski.

Rozpatrując wiosną 1922 r. w Ogrodzie Farmakognostycznym Uniwersytetu warszawskiego rozsadę Kozłka lekarskiego (*Valeriana officinalis* L.), znalazłem wśród około dwustu okazów, posiadających wówczas tylko różyczkę przyziemnych liści dwa okazy od innych różniące się wybitnie budową blaszki liściowej, która była zupełnie niewycinanana (pojedyncza). Gdy wydały one pędy kwiatowe okazało się, że wytwarzały one również na łodydze wyłącznie tylko liście o blaszce pojedynczej.

W porze zakwitania przepatrzyłem ponownie wszystkie okazy Kozłka pozostawione na dawnej grzędzie, gdzie niezmiernie bujnie się rozrastały, dochodząc do 2,30 m. wysokości, i zauważyłem dalsze dwa główne objawy zmienności tego gatunku, mianowicie zmienność dotyczącą rzeźby brzegów listków oraz zmienność dotyczącą liczby członów (liści) w węzłach. Zmienność dotyczącą rzeźby brzegów liści narazie pomijam. Zmienność co do liczby członów w węzłach szła zarówno w kierunku zwiększenia liczby liści, jakoteż zmniejszenia tej liczby. Zauważone przeze mnie formy — obok typowych o liściach pierzastych, naprzeciwległych — były: forma o 3 liściach w okółkach, forma o 4 liściach w okółkach i forma o liściach skrzytobłych tj. po jednym liściu w węzłach mająca. Ponieważ ten sposób ulistnienia występuje również w kwiatostawie, gdzie z kątów liści wyrastają boczne rozgałęzienia, przeto formy te wybitnie wyróżniają się również rozgałęzieniami kwiatostanów.

Oprócz form o takich wybitnych cechach znajdowałem niektóre formy przejściowe, pośrednie, takie np. gdzie w niektórych węzłach dolnych, lub górnych znajdowała się zwiększona lub zredukowana liczba liści, w innych zaś węzłach występowały liście naprzeciwległe, jak u formy typowej. Zwiększenie liczby członów



okółka częściej trafiało się w węzłach wyższych, redukcja zaś częściej w węzłach dolnej części łodygi niż w górnej. Jako ciekawą formę przejściową pomiędzy formą o liściach naprzeciwległych (typową), a formą o liściach skrętoległych, znajdowałem formę posiadającą (w niektórych węzłach) po 2 liście ustawione jednostronnie, często wyrastające z jednej wspólnej nasady pochwiasto rozszerzonej.

Znamiennym jest fakt, że obok osobników, które wykazywały w zupełności zmienność co do liczby liści w węzłach, spotykałem liczniej znacznie osobniki (szczególnie forma o liściach skrętoległych), u których tylko niektóre pędy kwiatowe tę zmienność wykazywały.

Obserwacje nad zmiennością Kozłka lekarskiego u nas nie są nowe. Już w r. 1809 Besser<sup>1)</sup> wspomina o występowaniu form o dwóch, trzech i czterech liściach w okółkach mówiąc: „Variat foliis ramisque corymbi oppositis, ternis, quaternisque“. Inne formy z literatury polskiej nie są mi znane, natomiast znajduję ich opis u Ledeboura<sup>2)</sup>. Ledebour mianowicie podaje opis formy o liściach skrętoległych: *γ. alternifolia: foliis caulinis (omnibus aut inferioribus) alternis pinnatisectis; segmentis lanceolato-linearibus, subtus caulesque pubescenti villosiusculis, floribus corymbosis, Habitat in Rossia media (Livonia) et Sibiria baikalensi. Formę tę opisał Ledebour w swojej florze altajskiej jako osobny gatunek: Valeriana alternifolia Ledeb.*<sup>3)</sup> Również opisuje Ledebour formę o blaszkach niewycinanych: *δ. integrifolia (Ledeb. Ic. pl. Fl. ross. t. 363) foliis integris varie dentatis v. serratis. Habitat in Rossia media (Livonia).*

Odnalezienie tych różnych form, z których niektóre były i są opisywane jako odrębne gatunki, jest niezmiernie interesujące już z tego względu, że pierwotnym źródłem nasienia Kozłka było nasienie zebrane przezemnie w r. 1918 z form typowych dziko rosnących wśród ruin klasztoru Cystersów w Sulejowie nad Pilicą. Nasiona te wysiane na wiosnę 1919 r. w Ogrodzie Farma-

<sup>1)</sup> W. S. J. G. Besser, M. D. „Primitiae Florae Galiciae austriacae utriusque“ Pars I. Viennae 1809, pag. 48.

<sup>2)</sup> Ledebour, Carolus Fridericus: „Flora Rossica“ vol. II. Stuttgartiae 1841 — 46 str. 46, str. 439.

<sup>3)</sup> Ledebour, Fl. Alt. I. p. 51 in nota.

kognostycznym U. W. dały kilkanaście okazów Kozłka o formie typowej: o liściach pierzastych, naprzeciwległych, które zakwitły w roku 1920. Z tych okazów zebrane nasienie wysiałem w r. 1921, w celu otrzymania większej hodowli i wśród roślin z nich otrzymanych zauważyłem ową silną zmienność. Zaznaczyć przytem muszę, że w Ogrodzie Farmakognostycznym w owym czasie hodowany był prócz *Valeriana officinalis* tylko gatunek *Valeriana Phu* w 1 okazy, który kwitł w r. 1919 i 1920.

Przy hodowli w roku trzecim (r. 1923) owych pierwszych okazów formy o liściach pojedynczych (*integrifolia*) okazało się, że również ona podlega podobnej zmienności, co do liczby członów w węzłach, jak forma typowa, mianowicie pojawiły się obok pędów normalnych z liśćmi naprzeciwległymi, pędy o okółkach liści trójlistnych.

Natomiast przy hodowli w roku trzecim wyosobnionych okazów z pędami o węzłach trójlistnych, czterolistnych i jednolistnych, okazało się, że okazy te albo zupełnie nie wykazały takich pędów, albo też zamiast właściwej formy pojawiła się inna, np. u osobnika, który miał w poprzednim roku węzły czterolistne nie pojawił się w tym roku ani jeden pęd z okółkami czterolistnymi, a natomiast pojawił się pęd o liściach skrętoległych. Doświadczenie z wysiewaniem nasion zebranych z pędów różnych co do liczby członów w okółkach da wyniki dopiero w latach następnych.

Na wiosnę 1923 r. (14. V.) wysiałem w inspekcje w Ogrodzie Farmakognostycznym nasiona zebrane z okazów formy *integrifolia*. Okazy te jakkolwiek były odosobnione (wysadzone były bowiem w odległości około 30 m. od okazów formy typowej), to jednak nie zostały zabezpieczone przed zapyleniem obcym pyłkiem. Z wysiewu otrzymałem 52 okazy. Skoro po paru miesiącach wytworzone zostały różyczki przyziemnych liści, znalazłem wśród tych okazów 9 roślin (17,38%), które posiadały liście pierzaste i 43 rośliny, które posiadały cechy rośliny macierzystej: liście ich nie były wycinane, stanowiły one typ *integrifolia*.

Rozpatrując różne formy zmienności Kozłka lekarskiego, już przy tym materiale jaki dotąd zdołałem zgromadzić, możemy u tego gatunku wyróżnić dwa typy zmienności: jeden dotyczący wytwarzania odrębnych pędów obok pędów typowo ukształconych, drugi sięgający głębiej, przenikający wszystkie wytwa-



rzające się pędy. Pierwszy typ to formy wyróżniające się zmiennością co do liczby członów w okółkach: Besserowskie odmiany trójlistna i czworolistna i Ledeboura gatunek o liściach skrętoległych; drugi typ to forma o blaszkach całkowitych, Ledeboura *var. δ. integrifolia*.

Co do formy *integrifolia* posiadam w swych spostrzeżeniach poważny argument za tem, że jest ona formą dziedziczną, że jest to prawdopodobnie gatunek odrębny. Wystąpienie przy hodowli z nasion wspomnianych wyżej 17,37% okazów o liściach pierzastych tłumaczyć można tem, że prawdopodobnie w niektórych kwiatach nastąpiło zapylenie formy *integrifolia* pyłkiem formy typowej o liściach pierzastych, formy o cechach dominujących w porównaniu z formą *integrifolia*, która jak przypuszczać można, jest recesywną. Powstanie formy (mutacji, gatunku) *integrifolia* z formy pierzastej mogło polegać na ubytku genu „pierzastości liści“, względnie na wystąpieniu zamiast tego genu „całości blaszki liściowej“.

Odnosnie do form zmiennych pod względem liczby liści w węzłach nie posiadam jeszcze dowodów stwierdzających, czy są one dziedziczne, czy nie, podkreślić jednak muszę dwa fakty: że przy hodowli osobników, które w drugim roku swego życia wykazały we wszystkich lub niektórych swych pędach taką zmienność, w trzecim roku możemy otrzymać lub nie otrzymać pędy taką samą zmienność wykazujące; powtóre, że forma *integrifolia* w trzecim roku życia wykazała taką samą zmienność co do liczby członków w węzłach. Dalsze doświadczenie hodowlane wykażą, czy uważać mamy tę formę zmienności za mutacje pączkowe, czy tylko za fluktuacje merystyczne.

\*

\*

\*

Z pośród tych różnych form zmienności Kozłka lekarskiego zainteresowała mnie szczególnie forma o liściach skrętoległych (*alternifolia* Ledeb.) ze względu na stosunki ulistnienia (phyllotaxis) w porównaniu z innymi formami a szczególnie z formą typową, oraz ze względu na wpływ redukcji liści w węzłach na kierunek przestrzenny nadległych im międzywęzli.

Co do ulistnienia (phyllotaxis) znalazłem u różnych form następujące stosunki:

Forma typowa o liściach pierzastych, naprzeciwległych i forma *integrifolia* o liściach naprzeciwległych co do phyllotaxis przedstawiają się zupełnie jednakowo. Liście u nich są ustawione po 2 w okółkach, naprzeciwległe, okółki zaś są względem siebie naprzemianległe (liście nakrzyżległe). Ustawione są więc liście na łodydze na 4 prostnicach (orthostyche), ich kąt rozbiegowy (dywergencja) wynosi  $180^\circ$ . Osi drugiego rzędu posiadają pierwszą parę liści ustawioną w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny (mediana), w której osadzone są podsadki tych osi na osi pierwszego rzędu.

Forma trójlistna, występująca najliczniej po formie typowej, a występująca również u *Valeriana integrifolia*, posiada liście zebrane po trzy w okółkach, okółki są względem siebie naprzemianległe. Liście więc ustawione są na 6 prostnicach (orthostyche), ich kąt rozbiegowy (dywergencja) wynosi  $120^\circ$ . Ten sposób ustawienia liści dawał się prześledzić aż do samego szczytu pędu, więc również w sferze kwiatostanowej, aż do samego jego szczytu. Wobec wyrastania w kątach liści w kwiatostanie bocznych rozgałęzień powstaje bardzo charakterystyczna postać kwiatostanu. Kwiatostanowe osi drugiego rzędu w wielu wypadkach były w taki sam sposób jak osi I rzędu ulistnione i rozgałęzione, niekiedy nawet osi trzeciego rzędu, kończące się już zwykle kwiatami. W niektórych jednak wypadkach już od osi kwiatostanowej drugiego rzędu wracało wstawienie liści po dwa w okółkach. W tych wypadkach wstawienie pierwszej pary liści na osi kwiatostanowej drugiego rzędu najczęściej było podobne, jak u formy typowej.

Forma czworolistna posiada liście ustawione na 8 prostnicach (orthostyche). Okółki składające się z 4 liści są względem siebie naprzemianległe. Kąt rozbiegowy liści w okółku wynosi  $90^\circ$ . W kwiatostanie u wszystkich trzech znalezionych przezemnie okazów występowanie czteroczłonowych okółków ograniczone było tylko do osi pierwszego rzędu. Osi drugiego rzędu i dalsze posiadały już okółki dwuczłonowe. Ponieważ z kątów liści w kwiatostanie wyrastają boczne rozgałęzienia, przeto u formy czworolistnej zauważyć można na osi pierwszego rzędu po cztery rozgałęzienia w okółku, zaś na osiach drugiego rzędu i dalszych tylko po 2 rozgałęzienia. Ustawienie pierwszej pary liści na osi drugiego rzędu nie jest we wszystkich wypadkach



jednakowe, znalazłem bowiem liście ustawione podobnie jak u formy o liściach naprzeciwnych w płaszczyźnie leżącej prostopadle do mediany, oraz również (rzadko) liście ustawione w tej samej płaszczyźnie co liście na osi pierwszego rzędu, z których kąta oś drugiego rzędu wyrosła.

Pod względem ustawienia liści u formy o liściach naprzemiennie leżących nie znalazłem jednolitości.

U okazów zebranych w r. 1922 przedstawiało się ustawienie liści w sposób następujący: <sup>1)</sup>

pęd 1.: liść I 90° liść II 90° liść III 90° liść IV, dalsze liście naprzeciwnie,

pęd 2.: liść I 90° liść II 90° liść III 90° liść IV 90° liść V, dalsze j. w.

pęd 3.: liść I 90° liść II 90° liść III 90° liść IV 90° liść V 90° liść VI.

U okazów zebranych w r. 1923 wzajemne położenie liści było następujące:

pęd 1.: liść I 90° liść II 90° liść III dalsze liście naprzeciwnie

pęd 2.: liść I 180° liść II 90° liść III 180° liść IV dalsze j. w.

pęd 3.: liść I 180° liść II 180° liść III dalsze j. w.

pęd 4.: liść I 180° liść II 180° liść III dalsze j. w.

pęd 5.: liść I 90° liść II 180° liść III 90° liść IV dalsze j. w.

pęd 6.: liść I 180° liść II 180° liść III 180° liść IV dalsze j. w.

pęd 7.: liść I 180° liść II dalsze j. w.

pęd 8.: liść I 180° liść II 180° liść III dalsze j. w.

pęd 9.: liść I 90° liść II dalsze j. w.

pęd 10.: liść I 180° liść II 80° liść III dalsze j. w.

pęd 11.: liść I 90° liść II 180° liść III dalsze j. w.

pęd 12.: liść I 180° liść II 180° liść III 90° liść IV 180° liść V djw.

We wszystkich wypadkach (wyjątek pęd 10) widzimy, że dywergencja poszczególnych liści wynosi albo 90° albo 180°. Najbardziej prawidłowo może przedstawiało się ustawienie liści

<sup>1)</sup> W przedstawionych tutaj tabelkach liczbami arabskimi oznaczam różne pędy wzięte do badania, liczbami rzymskimi poszczególne liście na danym pędzie w kolejności od nasady pędu; stopniami oznaczony jest kąt rozbiegowy (dywergencja) pomiędzy poszczególnymi liśćmi, co czytać należy np.: „liść I 90°, liść II“, że liść II jest ustawiony w węzle wyższym na prostnicy (orthostyche) oddalonej od prostnicy liścia I o 90°.

na trzech okazach zebranych w roku 1922. Tam występowały liście ustawione skrętoległe na spirali prawobieżnej. Liście ustawione były na 4 prostnicach, ich kąt rozbiegowy przedstawić się da ułamkiem  $\frac{1}{4}$ . W jednym tylko wypadku (pęd 3 z r. 1922) liście naprzemianległe występowały aż do szczytu pędu, więc również w sferze kwiatostanowej, wszędzieindziej w sferze kwiatostanowej występowały liście naprzeciwnległe. Osi drugiego rzędu u pędu 3 z r. 1922 posiadały częściowo ulistnienie skrętoległe tylko w dolnej części, przeważnie jednak posiadały ulistnienie naprzeciwnległe.

Podczas gdy u wszystkich form Kozłka lekarskiego o liściach okółkowych łodyga jest zupełnie prosta, gdyż wszystkie międzywęzła stanowią jedną linię prostą, to forma o liściach skrętoległych posiada łodygę zygzakowatą, mianowicie każde międzywęzło jest odchylone w stronę przeciwną liściowi znajdującemu się u jego nasady o łatwo dający się zmierzyć kąt.

Kąt ten u okazów znalezionych w r. 1922 wynosił: <sup>1)</sup>

pęd I.: 11°, 20°, 6°, 15° dalej liście naprzeciwnległe

pęd II.: 7°, 4°, 12°, 10°, 10° dalej j. w.

pęd III.: 10°, 7°, 10°, 20°, 30°, 30°.

U okazów znalezionych w r. 1923.

pęd I.: 15°, 5°, 13°, 15°, 30°, 10°\*, dalsze liście naprzeciwnl.

pęd II.: 10°, 8°, dalsze j. w.

pęd III.: 10°, 8°, 16°, 20°\*, dalsze j. w.

pęd IV.: 10°, 13°, 8°, 14°, dalsze j. w.

pęd V.: 12°, 8°, 18°, 16°\*, dalsze j. w.

pęd VI.: 10°, 12°, 4°, dalsze j. w.

pęd VII.: 5°, 20°, 12°, 8°\*, dalsze j. w.

pęd VIII.: 15°, 7°, 9°, dalsze j. w.

pęd IX.: 15°, 10°, 10°, dalsze j. w.

pęd X.: 10°, 12°, 20° 10°\*, dalsze j. w.

pęd XI.: 20°, 5°, dalsze j. w.

pęd XII.: 14°, 10°, 20°, 10°, dalsze j. w.

<sup>1)</sup> W przedstawionych tutaj tabelkach liczbami rzymskimi oznaczam różne badane pędy; ile jest cyfr oznaczających stopnie tyle pęd posiadał węzłów o 1 liściu; węzły te podawane są wszędzie w kolejności od najniższego ku górze; stopniami oznaczam kąt odchylenia nadległego liściowi międzywęzła od linii prostej, stanowiącej przedłużenie międzywęzła poniżej danego liścia leżącego.



W węzłach u pędu I, III, V, VII i X oznaczonych gwiazdką znajdowały się po dwa liście ustawione jednostronnie. Podkreślić muszę, że badałem kąty na pędach już zupełnie wyrosniętych, kwitnących, a nawet już owocujących; młode, rozwijające się dopiero pędy posiadały kąty te znacznie większe.

W podobny sposób co do ustawienia liści, oraz co do odchylenia międzywęzli od linii prostej, zachowuje się wspomniana na wstępie forma, którą uważam za przejściową pomiędzy formą typową o liściach naprzeciwległych a formą o liściach skrętoległych, mianowicie forma posiadająca w poszczególnych węzłach po dwa liście, ale ustawione jednostronnie, często wyrastające ze wspólnej nasady pochwiastej. Ta przejściowa forma występowała w r. 1923 częściej aniżeli forma o liściach skrętoległych, takie parzyste jednostronne liście znajdowałem również na pędach o liściach skrętoległych (patrz wyżej pędy I, III, V, VII i X z r. 1923).

Co do sposobu ustawienia takich parzystych liści znalazłem następujące stosunki:

pęd 1.: para I  $90^\circ$ , para II  $90^\circ$ , para III, dalsze ulistnienie normalne, naprzeciwległe

pęd 2.: para I  $90^\circ$ , para II  $90^\circ$ , para III, dalsze j. w.

pęd 3.: para I  $0^\circ$ , para II, dalsze j. w.

pęd 4.: para I  $0^\circ$ , para II  $90^\circ$ , para III, dalsze j. w.

pęd 5.: para I  $90^\circ$ , para II  $90^\circ$ , para III, dalsze j. w.

pęd 6.: para I  $180^\circ$ , para II  $90^\circ$ , para III, dalsze j. w.

pęd 7.: para I  $90^\circ$ , para II, dalsze j. w.

pęd 8.: para I  $180^\circ$ , para II  $180^\circ$ , para III, dalsze j. w.

pęd 9.: para I  $180^\circ$ , para II  $180^\circ$ , para III, dalsze j. w.

pęd 10.: para I  $0^\circ$ , para II, dalsze j. w.

pęd 11.: para I  $180^\circ$ , para II, dalsze j. w.

pęd 12.: para I  $90^\circ$ , para II, dalsze j. w.

pęd 13.: para I  $90^\circ$ , para II, dalsze j. w.

Co do odchyień międzywęzli znalazłem następujące stosunki:

pęd I.:  $10^\circ$ ,  $7^\circ$ , dalsze naprzeciwległe

pęd II.:  $8^\circ$ ,  $4^\circ$ ,  $7^\circ$ , dalsze j. w.

pęd III.:  $7^\circ$ ,  $9^\circ$ ,  $10^\circ$ , „

pęd IV.:  $12^\circ$ ,  $9^\circ$ , „

pęd V.:  $18^\circ$ ,  $10^\circ$ , „

pęd VI.:	25°, 12°,	dalsze j. w.
pęd VII.:	10°, 10°,	"
pęd VIII.:	10°, 6°,	"
pęd IX.:	10°, 12°, 4°	"
pęd X.:	7°, 12°,	"
pęd XI.:	7°, 10°, 12°,	"
pęd XII.:	10°, 10°,	"
pęd XIII.:	10°, 10°, 10°,	"
pęd XIV.:	10°, 10°, 12°, 17°,	dalsze j. w.
pęd XV.:	10°, 10°, 20°,	dalsze j. w.
pęd XVI.:	14°, 10°, 20°,	"
pęd XVII.:	8°, 10°, 12°,	"

Forma Kozłka lekarskiego o liściach naprzemianległych (skrętoległych) wraz z formą przejściową o dwóch liściach w węzle a jednostronnie ustawionych, posiada szczególne znaczenie ze względu na hipotezę ś. p. prof. dra Marjana Raciborskiego, dotyczącą wpływu liści na kierunek łodygi. <sup>1)</sup> Prof. Raciborski przypuszczał mianowicie, że wytwarzanie na gałązkach roślin zielnych lub zdrewniałych zygzaków przebiegających od jednego węzła do drugiego, spowodowane jest korrelatywnym wpływem obecności liści. Otóż w pracy mojej <sup>2)</sup>, wykonanej pod kierownictwem prof. Raciborskiego udowodniłem doświadczalnie słuszność powyższego przypuszczenie. Mianowicie obeinając w możliwie najwcześniejszych stadjach rozwoju takich pędów młodziutki liście wywoływałem zgodnie z hipotezą prof. Raciborskiego zmiany w wstawieniu międzywęźli.

Ale już w tej pracy (na str. 50 punkt 15) podnosiłem, że w doświadczeniach swych natrafiałem niekiedy na niezmiernie szybką reakcję spowodowaną przez odcięcie organu bocznego — w danym wypadku listka u pierzastego liścia *Spiraea sorbifolia*.

<sup>1)</sup> M. Raciborski „Ueber die Zweigrichtung des Muskatnussbaumes“. Annales du Jardin Botanique de Buitenzorg, 2-e Serie, Suppl. III, Leide 1909, s. 105—108.

<sup>2)</sup> J. M. Dobrowolski Ueber den Einfluss der Blätter auf die Richtung der Internodien“. Bulletin de l'Academie des Sciences de Cracovie, Classe des Sciences mathematiques et naturelles. Ser. B. Janvier-Mars 1917.



Reakcja objawiająca się ruchem, zmianą ustawienia osi, widoczną była już po paru godzinach. Mógłby to być „traumatotropizm“, którego zresztą wobec charakteru całego doświadczenia wyłączyć zupełnie nie można.

U Kozłka lekarskiego, mianowicie jego formy ulistnionej skrętogle, moje doświadczenie zostało niejako wykonane przez samą przyrodę i to w sposób wykluczający traumatotropizm; mianowicie z okółków o liściach naprzeciwległych usunięty został—a raczej nie został wcale wytworzony—jeden liść. Wskutek tego mógł uwydatnić się wpływ pozostałego liścia na przestrzenne ustawienie nadległego międzywęzła i u rośliny, która w typowej swojej formie posiadając wzajemnie przeciwdziałające sobie liście naprzeciwległe zawsze wytwarza łodygę o międzywęzłach tworzących linię prostą, widzimy zupełnie wyraźny zygzak. Taki sam zygzak znajdujemy przy jednostronnem ustawieniu obydwóch liści. Nastąpiło odchylenie każdego wyżej nasady liścia leżącego międzywęzła od linii prostej pomyślanej jako przedłużenie niżej położonego międzywęzła o pewien kąt.

Tak więc w formie zwanej przez Ledeboura *Valeriana alternifolia* znalazłem nowe potwierdzenie hipotezy ś. p. prof. Raciborskiego.

### Zusammenfassung.

Der Verfasser hat im Jahre 1922 u 1923 im Pharmakognostischen Garten Warschauer Universität eine grosse Veränderlichkeit der dort gezüchteten Art *Valeriana officinalis* bemerkt. Die Veränderlichkeit betrifft sowohl die Zahl der Blätter in den Stengelknoten, wie die Gestaltung der Blattspreite. Neben den schon früher für Polen bekannten Formen „foliis pinnatisectis oppositis, ternis, quaternisque“, hat der Verfasser zwei neue für Polen Formen bemerkt, und zwar die von Ledebour beschriebene formen: *alternifolia* und *integrifolia*; die letzte Form erwies sich erblich. In der Form *alternifolia*, welche einen Zickzackförmigen Stengel besitzt, hat der Verfasser einen neuen Beweis für die Richtigkeit der Hypothese des prof. M. Raciborski, betreffend die Korrelative Beeinflussung der Richtung der Internodien durch die Blätter Gefunden (Betreffende Literatur gibt der Verfasser in den Fussnoten).

*Z Państwowego Instytutu Farmaceutycznego.*

## O kondensacji aldehydu mrówkowego z p-amidoacetofenonem.

*(Sur la condensation de l'aldehyde formique avec  
la paramidoacétophénone).*

*M. Grabowska i St. Weil.*

Wskutek gotowania przez kilka godzin roztworu p. amidoacetofenonu w alkoholu 95%-ym z paraformaldehydem tworzy się, jak to zaznaczonem było w zeszycie 1-ym z roku bieżącego „Roczników Farmacji“, <sup>1)</sup> produkt kondensacji o wzorze  $\text{CH}_3 \text{CO C}_6 \text{H}_4 \text{N}=\text{CH}_2$ , topiący się w temp. 194—195°, rozpuszczalny łatwo w alkoholu i krystalizujący się z niego pod postacią białych, załamujących światło, igiełek.

Gdy jednak kondensację powyższą wykonywaliśmy zapomocą reagowania wodnej formaliny na alkoholowy roztwór p. amidoacetofenonu, wówczas tworzył się produkt kondensacji, topiący się w temp. 221—222°, różniący się od poprzedniego trudną rozpuszczalnością w alkoholu, oraz wzorem empirycznym, który odpowiadał wzorowi igieł, topiących się w temp. 194—195° + jedna cząsteczka aldehydu mrówkowego.

W celu otrzymania produktu tego gotowaliśmy przez czas pewien roztwór p. amidoacetofenonu w alkoholu 95%-ym z nadmiarem formaliny wodnej, mieszaninę pozostawiliśmy w spokoju w temperaturze zwykłej; po kilku dniach z mieszaniny tej krystalizowała się substancja, tworząc gniazda żółtych kryształków, podobnych do kryształów górskich, topiących się nieściśle w temp. 206°. Substancja ta trudno rozpuszcza się w alkoholu i benzolu. Przekrystalizowana kilkakrotnie z benzolu, stawała się coraz mniej zabarwioną, punkt topliwości się stopniowo podnosił (209°, 211°, 217°), i wreszcie po kilkakrotnem przekrystalizowaniu z benzolu i następnie z acetonu otrzymano bezbarwne kryształki, topiące się niezmiennie w temperturze 221° — 222°.

<sup>1)</sup> Roczniki Farmacji r. 1923, str. 24.



Substancja ta daje się również przekrystalizowywać z alkoholu absolutnego, gotowana jednak z alkoholem 95%-ym daje igiełki, topiące się w temp. 194 — 195°.

Gdy mieszaninę alkoholowego (95%) roztworu p. amidoacetofenonu z wodną formaliną, gotowaną jak wyżej przez czas pewien, zadano po ostudzeniu małą ilością wody, to pierwotnie klarowy płyn zmętniał, zklarował się jednak po dodaniu dalszej ilości wody, a po upływie kilkunastu minut zmętnienie pojawiało się ponownie i z płynu tego krystalizowała się w dużej ilości substancja pod postacią igiełek, topiących się w temp. 194 — 195°.

Produkt, topiący się w temp. 221 — 222° otrzymać się daje na zimno. W tym celu zmieszano roztwór p. amidoacetofenonu w 95%-ym alkoholu z nadmiarem wodnej formaliny i mieszaninę pozostawiono w spokoju. Po upływie tygodnia na dnie zlewki utworzył się gęsty żółty oleisty płyn. Gdy olej ten zadano wodą i zagotowano, to po zestawieniu z ognia roztwór wodny ponad oleistym płynem natychmiastowo mętniał, i wydzieliły się w dużej ilości białe igiełki, topiące się w temp. 185 — 187° (po przekrystalizowaniu w temp. 194 — 195°). Płyn oleisty natomiast zastygł; nie rozpuszczał się on w wodzie i trudno bardzo w spirytusie. Oczyszczono go od igiełek (p. t. 194—195°) zapomocą wygotowania z alkoholem, i przekrystalizowano z acetonu. Otrzymano produkt, topiący się w temp. 221 — 222°.

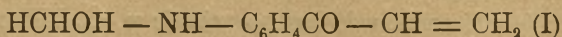
Powyżej wspominaliśmy, że nowy produkt (p. t. 221 — 222°) gotowany z wodnym alkoholem rozkłada się, dając igiełki, topiące się w temp. 194 — 195°. Również gotowany z wodą wydziela powoli aldehyd mrówkowy i tworzą się powyżej wspomnie igiełki.

Natomiast odwrotnie, gdy igiełki, topiące się w temp. 194—195°, gotowaliśmy przez czas pewien z wodną formaliną i mieszaninę pozostawiliśmy w spokoju, to po upływie kilku dni utworzył się produkt krystaliczny, topiący się w stanie nieczystym w temp. 210 — 214°, a po przekrystalizowaniu z acetonu — w temp. 221 — 222°.

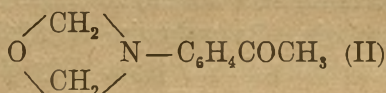
Analiza nowego produktu dała cyfry następujące:

- I. Wzięto do analizy 0,2583 gr. Otrzymano 0,6402 gr CO<sub>2</sub> oraz  
0,1398 gr H<sub>2</sub>O.
- II. „ „ „ 0,2643 gr. Otrzymano 0,6534 gr CO<sub>2</sub> oraz  
0,1373 gr H<sub>2</sub>O.
- Znaleziono: I. 67,59% C.; 6,01% C.;  
„ II. 67,42% C.; 5,81% H.
- Wyliczono dla C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N 67,79% C.; 6,21%.

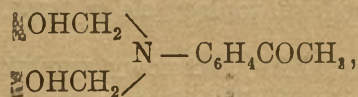
Z pośród dwóch wzorów, które ze względu na zachowanie się nowego związku i zgodnie z jego wzorem empirycznym, mogłyby być tu brane pod uwagę:



oraz

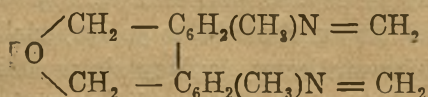


bardziej prawdopodobnym jest wzór II. Tłumaczy on w o wiele prostszy sposób fakt tworzenia się igiełek o p. t. 194 — 195° z nowego związku oraz fakt tworzenia się tego związku z igiełek. Ostatnie zjawisko dałoby się wytłumaczyć drogą powstawania przejściowo związku o wzorze



z którego następnie drogą odczepienia cząsteczki wody nowy związek się tworzy.

Schiff<sup>1)</sup> otrzymywał, kondensując aldehyd mrówkowy z tolidyną produkt, któremu przepisywał wzór



<sup>1)</sup> Ber. 25; str. 1936.



Kondo i Jshida<sup>1)</sup> kondensowali benzydyne z aldehydem mrówkowym i otrzymywali związek o wzorze  $\text{HOCH}_2\text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4\text{NH} - \text{CH}_2\text{OH}$ , topiący się w temperaturze wyższej (272°), niż produkt kondensacji tychże produktów wyjściowych, otrzymany uprzednio przez Schiffa i posiadający wzór  $\text{CH}_2 = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{CH}_2$  (p. t. 140—141°).

Szereg innych badaczy, pragnących wyjaśnić przebieg reakcji, zachodzący podczas kondensacji aldehydów z aminami, otrzymywało produkty w analogiczny sposób skonstruowane. Wyniki przeto ich badań mogą wzmacniać przypuszczenie, osnute na przebiegu syntezy, na danych analitycznych i na własnościach omawianego tu związku.

### Resumé.

Si on fait réagir une solution alcoolique de la paraamidoacétophénone sur une solution aqueuse de l'aldehyde formique, on obtient un produit de condensation, qui differt du produit, décrit dans les Annales de Pharmacie (1923, p. 24). Le nouveau produit est difficilement soluble dans l'alcool, le benzène et l'acétone. P. F. 221°—222°. Les auteurs supposent, que le nouveau produit

possède la formule 
$$\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \diagdown \\ \diagdown \text{CH}_2 \diagup \end{array} \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} - \text{CH}_3.$$

Si on le chauffe avec de l'eau il dégage succesivement l'aldehyde formique et donne des aiguilles, fondant à 194—195°<sup>2)</sup>. Si'on chauffe ces aiguilles (P. F. 194—195°) avec la formaline aqueuse on obtient le nouveau corps, fondant à 221—222°.

## REFERATY Z CZASOPISM OBCYCH.

**Objętościowa metoda oznaczania salicylanu sodowego.** Zmodyfikowana przez Evansa metoda Messingera i Vortmanna polega na właściwości jodu tworzenia z Natrium salicylicum w alkalicznym środowisku trójjodofenolu, który niebawem przekształca się na tetrajododifenylochinon.

Metodę wykonywuje się w następujący sposób: 0,8 Natr. salicylic. rozpuszcza się w 250 cm<sup>3</sup> wody, 25 cm<sup>3</sup> tego roztworu umieszcza się

<sup>1)</sup> Journ. of the Pharm. Soc. of Japan 1922, str. 489.

<sup>2)</sup> Annales de Pharmacie 1923, p. 24.

w flaszcze z przytartym korkiem, dodaje 30 cm<sup>3</sup> mniej więcej n/10 roztworu sody i 33 cm<sup>3</sup> n/10 roztworu jodu; mieszaninę nagrzewa się, uchylając od czasu do czasu korek, aż do utworzenia się czerwonego osadu; wtedy zostawia się ją na kwadrans w spokoju, następnie studzi, zakwasza rozcieńczonym kwasem siarkowym, filtruje i po przemyciu sączka i flaszki wodą mianuje n/50 roztworem tiosiarczanu. Zużyta ilość cm<sup>3</sup> roztworu jodu mnoży się przez 0,0026674 i otrzymuje ilość Natr. salicylic.

(Journ. Amer. Pharm. Assoc. 1923, XII, str. 225).

*Dr M. Ruszkowski.*

**Oznaczanie aspiryny.** Metoda Evansa oznaczania salicylanu sodowego, nadaje się również do oznaczania aspiryny. W tym celu ogrzewa się 0,88 gr aspiryny z 20,2 cm<sup>3</sup> n/2 ługu potasowego w ciągu pół godziny na łaźni parowej, następnie rozcieńcza się wodą do 250 cm<sup>3</sup> i postępuje dalej jak przy Natr. salicylic.; zużyta ilość jodu mnoży się przez 0,003001 i otrzymuje ilość kwasu acetylosalicylowego.

(Journ. Amer. Pharm. Assoc. 1923, XII, str. 228).

*Dr M. Ruszkowski.*

**Wykrywanie obecności małych ilości arsenu.** Kolthoff podaje następujący łatwy sposób wykrywania b. małych ilości arsenu: 1 cm<sup>3</sup> badanego, uprzednio zubożonego płynu, umieszcza się w kolbce Erlenmeyera o pojemności 25 cm<sup>3</sup>, dodaje 1 cm<sup>3</sup> 1%-ego roztworu chlorku cyny w słabym kwasie solnym i 0,1 gr metal. glinu; wydzielany, zawierający arsen, wodór przepuszcza się początkowo przez watę, nasyconą roztworem octanu ołowiu, a to w celu związania śladów wytworzonego siarkowodoru, a następnie po nad paskiem papierowym, 4 mm szerokim, nasyconym 5% roztworem sublimatu.

W ten sposób nawet 0,001 gr arsenu daje po godzinnem staniu wyraźne żółte zabarwienie. Antymon w tych warunkach barwi pasek papierowy na szaro; barwa żółta pojawia się dopiero po zwilżeniu go roztworem jodku potasu.

(Pharm. Weekblad 1922, t. 59, str. 334).

*Dr M. Ruszkowski.*

**Nowy wskaźnik acydymetryczny.** Reisenleitner odkrył nowy wskaźnik dla acydymetrii, mający znacznie przewyższać swemi zaletami oranż metylowy, który jak wiadomo posiada pewne wady, np. niemożność używania go wobec organicznych kwasów i utrudnione miareczkowanie w sztucznym świetle. Nowy barwnik otrzymuje się z czerwonych liści kwiatów dziko wszędzie rosnącej rośliny: *Daucus carota*; wskaźnik ten daje z kwasami zabarwienie bordeau, z alkalkjami ciemno zielone; zmiana zabarwienia jest widoczna nawet przy mianowaniu n/10 ołynami. Zaletą tego barwnika jest nie działanie na kwas węglowy; nadaje on się także doskonale do mianowania kwasów organicznych.

Przyrządza się ten wskaźnik w następujący sposób: czerwone listki wyżej wymienionej rośliny ekstrahuje się gorącym alkoholem, i otrzymany wy-



ciąg zobojętnia ostrożnie roztworem ługu sodowego; w ten sposób otrzymuje się ciemno-czerwony płyn o zielonej fluorescencji. Do miareczkowania używa się kilka kropel tego płynu.

(Chem. Zeit. 1923, Nr. 47, str. 689).

*Dr M. Ruszkowski.*

#### **Wykrywanie zafalszowań w preparatach z gruczołów tarczycowych.**

Jako zafalszowanie spotyka się zwykle albuminy jodowane. W celu ich wykrycia należy badany proszek wytrząsnąć ammoniakalnym alkoholem i odfiltrować; pozostałość, po odparowaniu alkoholu, rozpuszczona w wodzie, nie powinna dawać reakcji na jodki z  $\text{FeCl}_3$  i t. p.

(Fabre et Penau, Journ. de Ph. et de Ch. r. 1923, str. 81).

*Dr M. Ruszkowski.*

**Oznaczanie gumy w produktach z cukru.** Podług Ruffa i Withrowa oznaczanie gumy w syropach i t. p. najłatwiej daje się osiągnąć przez stracenie jej alkoholem; w tym celu do 10—20  $\text{cm}^3$  syropu dodaje się 0,5—1  $\text{cm}^3$   $\text{HCl}$  stęż., a następnie 50—10  $\text{cm}^3$  alkoholu 93°—96°. Po upływie 15 minut filtruje się przez sączek Goocha, przemywa alkoholem, suszy w temp. 100° do stałej wagi i waży; następnie kalcynuje się i ponownie waży; różnica w wadze między pierwszym ważeniem a drugim daje ilość obezwodnionej gumy.

(Journ. of Ind. and Eng. Chem. t. 14, str. 1131).

*Dr M. Ruszkowski.*

**O oznaczeniu niektórych środków lekarskich zawierających grupę fenolową.** Metoda polega na bromowaniu związków zawierających grupę fenolową wydzielającym się bromem z nadmiaru bromianu potasowego w obecności bromku potasu w roztworze kwaśnym.

Nadmiar bromu jest oznaczany iodometrycznie zapomocą roztworu jodku potasu i decinormalnego tiosiarczanu sodowego. Znając ilość tiosiarczanu odpowiadającego wydzielonemu bromowi otrzymuje się z różnicy ilość bromu, który wstąpił w reakcję, a tem samem oznaczenie ilości fenolu lub związków, grupę fenolową zawierających. Oznaczenie fenolu należy uskuteczyć w następujący sposób:

Do 20  $\text{cm}^3$  badanego roztworu, którego koncentracja powinna wynosić około 1:1000, dodać 10  $\text{cm}^3$  roztworu bromku potasu 1:3, 30  $\text{cm}^3$  95% alkoholu oraz pipetą 5  $\text{cm}^3$  decinormalnego roztworu bromianu potasu i 10  $\text{cm}^3$  kwasu solnego 1:10. Po dwóch minutach dodać 10  $\text{cm}^3$  roztworu jodku potasu 1 : 10 i mianować decinormalnym roztworem tiosiarczanu sodowego. Jeden  $\text{cm}^3$   $\frac{1}{10}$  n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  odpowiada 0,001566 gr fenolu.

Przy oznaczaniu kwasu salicylowego należy brać 1 gr. kwasu, rozpuścić w 20  $\text{cm}^3$  95% alkoholu, zneutralizować, dodać wody do 1 litra i wziąć 25  $\text{cm}^3$  tego roztworu.

Wszystkie salicylany bierze się w koncentracji 1:1000. Salicylanu bizmutu należy wziąć 0,5 gr., dodać 5  $\text{cm}^3$  norm. roztworu ługu, 45  $\text{cm}^3$  wody i gotować  $\frac{1}{2}$  godziny, utrzymując stałą objętość roztworu. Przy dozowaniu salolu należy zmydlić 1 gr. substancji.

1 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  n Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> odpowiada 0,0023 gr kwasu salicylowego  
 " " " 0,001783 „ salolu.

Bromując  $\alpha$  naftol otrzymuje się dwubromonaftol p. t. 108 — 109;  $\beta$  naftol daje jednobromonaftol p. t. 85°. Do analizy bierze się 0,2 gr. naftolu w 10 cm<sup>3</sup> 95° alkoh., dodaje 10 cm<sup>3</sup> n NaOH i dolewa 100 cm<sup>3</sup> wody. Do analizy bierze się 10 cm<sup>3</sup> roztworu. Przy benzonaftolu i betolu, należy brać po 0,5 gr. roztworu w alkoholu, dodawać ługu i gotować  $\frac{1}{2}$  godziny pod chłodnicą zwrotną, poczem dodać wody do 250 cm<sup>3</sup> i brać po 20 — 25 cm<sup>3</sup> roztworu;

1 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  n Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> odpowiada 0,0036 gr.  $\alpha$  naftolu, 0,0072 gr.  $\beta$  naftolu  
 " " " 0,0124 benzonaftolu, 0,0033 gr. betolu

Tymol pochodzenia 4 atomy bromu przekształcając się w dwubromotymol; płyn żółtawy o p. wrzenia 158° — 160°. Dla dozowania należy rozpuścić 1 gr. tymolu w 10 cm<sup>3</sup> ługu, dodać wody do 1 litra i wziąć 20 cm<sup>3</sup> tego roztworu. 1 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  n Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> odpowiada 0,00375 gr. tymolu.

(Emil Luce, Annales des falsifications et des fraudes № 176. 1923 r.

*Dr. J. Garczyńska.*

**Reakcje mikrokrystaliczne, dające możliwość zidentyfikowania śladów kantarydyny.** Do 0,1 lub 0,05 mg preparatu sproszkowanego na szkle przedmiotowym dodajemy kroplę CHCl<sup>3</sup> i po wyparowaniu badamy pod mikroskopem. Osad w postaci tabletek i pryzm izolowanych lub tworzących grupy podobne do stopni schodów. Jeżeli zarzysy kryształów są niejasne, dodajemy kroplę benzolu. Po odparowaniu tego ostatniego nakrywamy preparat drugim szkłem przedmiotowym, wkładamy między szkła 2 zapalki, na zewnętrznej powierzchni górnego szkła umieszczamy kroplę wody. Kładziemy szkła na azbestowym krążku z otworem 12—15 mm pod osadem. Umieszczamy pod krążkiem probówkę bez dna, pod nią mikropalnik. W ciągu 5—15 min. kantarydyna sublimuje (kropla wody zdaje się macić). Kryształy kantarydyny po przesublimowaniu mają formę tabletek, miejscami długich, igłowych pryzm, złączonych niekiedy końcami. Dodanie kropli benzolu czyni kryształy wyraźniejszymi. Jeżeli ilość preparatu jest b. mała, należy rozpuścić takowy w CHCl<sup>3</sup>, skoncentrować roztwór na łaźni do objętości kilku kropel, które nalewa się na szkło po jednej, dopóki cały rozpuszczalnik się ulotni. W ten sposób można stwierdzić 0,0005 mg kantarydyny. Stwierdzając kantarydynę w złożonych mieszaninach należy ją z takowych wyeliminować.

(Denigès. Bulletin des travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux r. 1923, p. 63)

*W. Bartnicka.*