

Rok 1932

Tom X

Zeszyt 1—4

# ROCZNIKI FARMACJI

ORGAN POLSKIEGO TOWARZYSTWA  
POPIERANIA NAUK FARMACEUTYCZNYCH  
(„LECHICJA”)

---

Redaktor — Prof. inż. **Adam Koss**

Redaktor odpowiedzialny — **Antoni Ossowski**

---

## TREŚĆ ZESZYTU 1—4:

*B. Olszewski i K. Lindenfeld.* Wspomnienie o ś. p. prof. Janie Zaleskim.

*B. B. Olszewski.* Wykrywanie alkoholu etylowego w narządach.

WARSZAWA 1933

**Polskie Towarzystwo Popierania Nauk Farmaceutycznych „Lechicja”**, mieszczące się w gmachu Zakładów Farmaceutycznych Uniwersytetu Warszawskiego (Krakowskie Przedmieście 26/28), ma na celu — „popieranie nauk farmaceutycznych oraz okazywanie pomocy farmaceutom, pracującym na polu naukowym lub chcącym poświęcić się karierze naukowej” (§ 2 Statutu).

Składka członkowska z prenumeratą „ROCZNIKÓW FARMACJI” włącznie, uchwalona na nadzwyczajnym ogólnym zebraniu Towarzystwa w dniu 17.X.1924, wynosi:

dla członków wspierających 100 zł. rocznie,  
dla członków zwyczajnych 20 zł. rocznie,  
dla członków nadzwyczajnych 5 zł. rocznie (bez „Roczników Farmacji”).

Wpisowe (jednorazowe) 5 zł.

Składki należy wpłacać skarbnikowi na zebraniach lub wnosić do P.K.O. na konto czekowe 5389.

---

**Adres Redakcji „ROCZNIKÓW FARMACJI”:**

Warszawa, Uniwersytet, gmach Zakładów Farmaceutycznych, Krakowskie Przedmieście 26/28.

**Adres redaktora odpowiedzialnego:**

Warszawa, Wolska 10, apteka, telefon 617-50.

ROK 1932

TOM X

# ROCZNIKI FARMACJI

(ANNALES DE PHARMACIE)

ORGAN POLSKIEGO TOWARZYSTWA  
POPIERANIA NAUK FARMACEUTYCZNYCH  
(„LECHICJA”)

Redaktor prof. inż. **Adam Koss**

Redaktor odpowiedzialny **Antoni Ossowski**

Biblioteka Jagiellońska



1003123635

139

WARSZAWA — 1933

## SPIS RZECZY:

- B. Olszewski i K. Lindendorf.* Wspomnienie o ś. p. prof. Janie Za-  
leskim . . . . . str. 1
- B. B. Olszewski.* Wykrywanie alkoholu etylowego w narządach „ 10



101655

II  
10(1932)

435 a 1934/25





*„Jeśli chcemy w życiu coś osiągnąć, czegoś dopiąć, powinniśmy niezachwianie dążyć w obranym kierunku, wytrwale i bezustannie dźwigać włożony na się ciężar; wszelka przerwa może spowodować, że zostaniemy daleko coźnięci, tracąc nawet to, co już było w naszych rękach. Jest to surowe prawo, kierujące życiem i trudno się zeń wylamać, bo gdy przestaniemy dążyć, obniżymy przez to treść i wartość swego życia“.*

*J. Zaleski.*

B. OLSZEWSKI i K. LINDENFELD.

### **Wspomnienie o ś. p. prof. Janie Zaleskim.**

Ś. p. profesor dr. Jan Zaleski urodził się 8 marca 1868 roku w m. Kalwarji ziemi Augustowskiej jako syn Adama, lekarza, i Apolonji z Kucharzewskich. Straciwszy wczesnie ojca, zamieszkał wraz z matką w Warszawie, gdzie uczęszczał do szkół. W r. 1887 ukończył IV gimnazjum klasyczne, a w r. 1893 sekcję matematyczną Wydziału fizyczno-matematycznego Uniwersytetu ze stopniem kandydata nauk fizyko-matematycznych, otrzymując srebrny medal za pracę z astronomji.

Po ukończeniu studjów prof. Zaleski pracował, jako matematyk, w Tow. ubezpieczeń „Przezorność”, spędzając popołudnia w laboratorium fizycznym Muzeum Przemysłu i Rolnictwa, pozostającym pod kierownictwem ś. p. prof. J. J. Boguskiego.

Rok 1894 był przełomowym w życiu prof. Zaleskiego, jak sam o tem wspominał. W tym bowiem roku został powołany przez wielkiego chemika polskiego prof. Marcelego Nenckiego na stanowisko asystenta w Instytucie Medycyny Doświadczalnej w Petersburgu. Tu w wysoce naukowej atmosferze ś. p. J. Zaleski uzupełnił swoje wykształcenie chemiczne i wykonał wspólnie ze swym mistrzem M. Nenckim lub jego asystentami cały szereg prac z dziedziny przemiany materji i chemji barwnika krwi.

W trzy lata po śmierci M. Nenckiego, w r. 1904, ś. p. J. Zaleski został powołany na katedrę chemji ogólnej w Akademji Rolniczej w Dublanach, a w r. 1907 otrzymał w Uniwersytecie Jana Kazimierza we Lwowie stopień doktora filozofji za rozprawę o mezoporfirynie. W tym samym roku zrzeka się katedry, opuszcza Dublany i powraca do Petersburga, obejmując skromne stanowisko asystenta (nadetatowego laboranta) przy katedrze chemji ogólnej w Instytucie medycznym dla kobiet, gdzie w 1915 roku obejmuje zastępczo wykłady chemji.

W r. 1917 ś. p. J. Z a l e s k i otrzymał w Uniwersytecie Petersburskim stopień magistra chemji po przedstawieniu dużej, obejmującej przeszło 300 stron druku, pracy monograficznej o chemji barwnika krwi, co umożliwiło mu uzyskanie w r. 1918 nominacji na profesora chemji ogólnej i organicznej w wymienionym Instytucie medycznym.

W końcu 1918 roku prof. Z a l e s k i znów porzuca katedrę i wraca do Warszawy, gdzie obejmuje chwilowo stanowisko starszego asystenta przy katedrze farmakologii Uniwersytetu Warszawskiego, a w połowie 1919 roku wstępuje do wojska w charakterze kierownika Oddziału Chemji Wojskowej Rady Sanitarnej. Na tem stanowisku zorganizował pracownię chemiczną, opracował model skrzynek polowych do badania wody i, jako przewodniczący specjalnej komisji, opracował tablice składu chemicznego i wartości kalorycznej produktów spożywczych, używanych w armji polskiej. W tej pracowni wznowił zmarły Profesor badania nad barwnikiem krwi. W r. 1921 zostaje członkiem - korespondentem Polskiej Akademji Umiejętności.

W styczniu 1922 roku ś. p. J. Z a l e s k i został mianowany profesorem zwyczajnym chemji farmaceutycznej i toksykologicznej w Uniwersytecie Warszawskim i spędził na tem stanowisku ostatnie dziesięciolecie swego życia.

Niezwykle pracowity, sumienny i dokładny poświęcił prof. Z a l e s k i w pierwszych latach po objęciu katedry bardzo wiele pracy i energii działalności dydaktycznej. Wykłady Jego były bardzo starannie i gruntownie opracowane, jasno i przystępnie wypowiedane i urozmaicone licznymi demonstracjami i pokazami; nic więc dziwnego, że wzbudzały wielkie zainteresowanie i cieszyły się zawsze dużą frekwencją słuchaczy. Wtedy też dużo zajmował się ś. p. Profesor pracownią studencką; nietylko często obcował ze słuchaczami, żywo interesując się ich pracą, lecz opracowywał materiały do ćwiczeń, które najpierw były wydawane w postaci skryptów, a po odpowiedniej przeróbce i dopelnieniu zostały w r. 1927/28 wspólnie z dr. B. O l s z e w s k i m wydane w postaci książki p. t. „Podręcznik do ćwiczeń analitycznych z chemji farmaceutycznej”,

Od samego początku starał się prof. Z a l e s k i stworzyć dla siebie i swoich współpracowników pracownię badawczą, zaopatrując ją w odpowiednie przyrządy i dużą ilość książek, z któ-



rych większość kupował za własne pieniądze. Zorganizował jedną z najpierwszych w Polsce pracowni mikrochemicznych do prac z ilościowej mikroanalizy związków organicznych, dążąc przede wszystkim do ułatwienia sobie prowadzenia dalszych prac nad barwnikiem krwi.

Bardzo wiele zmuśnej i nurzącej pracy włożył ś. p. prof. Zaleski, jako redaktor części chemicznej Farmakopei Polskiej, w gromadzenie materiałów i opracowywanie artykułów chemicznych, które ogłosił drukiem w latach 1926—1929, a które w r. 1930 były przyjęte przez podkomisję chemiczno-farmaceutyczną Farmakopei. W następnych latach uzupełniał i poprawiał zebrane materiały. Pracy nad Farmakopeą Polską, rozpoczętej w 1925 roku, poświęcał prof. Zaleski każdą wolną chwilę, uniemożliwiła Mu ona kontynuowanie własnych prac naukowych, nic więc dziwnego, że gorąco pragnął ukazania się tego dzieła.

Prof. Zaleski gorliwie zajmował się sprawami wydziałowymi i uniwersyteckimi, między innymi wydatnie się przyczynił do zorganizowania nauczania na nowopowstałym Wydziale Farmaceutycznym, a następnie do wprowadzenia nowego rozszerzonego programu studjów farmaceutycznych we wszystkich Uniwersytetach Polskich.

Wszystkie te prace wypełniały Zmarłemu literalnie cały dzień, a przecież prof. Zaleski nie poprzestawał na tem i przez szereg lat pracował czynnie w szeregu towarzystw i instytucyj, jak np. Polskie Towarzystwo Chemiczne, Polskie Towarzystwo Popierania Nauk Farmaceutycznych „Lechicja”, którego był wiceprezesem i członkiem komitetu redakcyjnego Roczników Farmacji, wreszcie od r. 1927 był członkiem Komitetu Kasy im. Mianowskiego i pracował w paru komisjach tej instytucji.

Wprost trudno było uwierzyć, że jeden człowiek może tyle pracy wykonać, robiąc przytem wszystko nadzwyczajnie sumiennie i dokładnie. Prof. Zaleski pracował od rana do późnej nocy, przytem przez szereg lat korzystał tylko z bardzo krótkiego wypoczynku letniego. Nic więc dziwnego, że nadmierna praca podkopywała Jego siły i zdrowie. Pozostawał On jednak zawsze wierny swej dewizie i „wytrwale i bezustannie dźwigał włożony na się ciężar”. Niestety moment przełomowy nastąpił w październiku 1928 roku, kiedy zmarła ukochana Jego mał-

żonka, pani Olga z Mikuleckich, a przedtem jeszcze odumarła go matka.

Ś. p. prof. J. Zaleski długo nie mógł przeboleć tego ciosu, przyczem odsunął się zupełnie od ludzi, przebywając prawie bez przerwy w swojej pracowni uniwersyteckiej i pracując bez wypoczynku. Z czasem uspokoił się nieco, jednak zaczął podupadać na zdrowiu, stracił w znacznym stopniu tę równowagę usposobienia i pogodę ducha, które go tak bardzo cechowały i czuł się bardzo osamotnionym. Charakterystyczne są Jego słowa, wypowiedziane na parę miesięcy przed śmiercią, że „szczęśliwym powinien się czuć ten, kto ma swych bliskich i może dla nich pracować“.

Prof. Jan Zaleski zmarł nagle w swojej pracowni uniwersyteckiej 22 sierpnia 1932 roku i zgodnie z testamentem został pochowany „bez mów i kwiatów“ we wspólnym grobie obok zwłok swej małżonki na cmentarzu ewangelicko-reformowanym w Warszawie.

Skromne swe oszczędności prof. Zaleski przekazał Komitetowi Kasy im. Mianowskiego na zapomogi niezamożnym studentom, a około 500 tomów zazwyczaj kosztownych i bardzo wartościowych książek i czasopism naukowych zapisał Zakładowi Chemji Farmaceutycznej i Toksykologicznej Uniwersytetu Warszawskiego.

Ulubionym tematem prac prof. Zaleskiego była chemja barwnika krwi. Zapoznawszy się z tem zagadnieniem w pracowni Nenckiego, z zamiłowaniem nadal na tem polu pracował. Mało kto wie, i to należy podkreślić, że rzadko w którejkolwiek innej dziedzinie badań spotyka się chemik z tak trudnym terenem pracy. Badania nad barwnikiem krwi wymagają dużej wprawy i pracownika o wyjątkowych zdolnościach do wykonywania doświadczeń, jakim właśnie był prof. Zaleski. Wszystkie Jego prace miały podstawowe znaczenie dla rozwoju zagadnienia, a fakty doświadczalne tam opisane zachowały do dnia dzisiejszego pełną swoją wartość.

Do czasu ukazania się pierwszej pracy Zaleskiego nad barwnikiem krwi (praca 9), wykonanej z inicjatywy i pod kierunkiem Nenckiego, znano pod nazwą „heminy“ kilka w różny sposób otrzymywanych związków, różniących się składem ilościowym i swemi własnościami; były to heminy Mörrera, Szła-

fiejewa, Rosenfelda i innych. Nencki i Zaleski wybrali do badań heminę Szal'fiejewa; kryształy tego związku powstają, gdy wlewa się odwłóknioną krew do wrzącego kwasu octowego nasyconego chlorkiem sodowym. Nencki i Zaleski znaleźli sposób rekrytalizacji tego związku, stosowany z minimalnemi i bynajmniej nie zasadniczemi zmianami do dnia dzisiejszego. Ustalili wzór sumaryczny tego związku na  $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$ . Otrzymaawszy jego estry z alkoholami, wyrazili przypuszczenie, które następnie w całej pełni się sprawdziło, że cząsteczka heminy zawiera dwie grupy karboksylowe. Udowodnili, że inne heminy są produktami częściowej estryfikacji heminy Szal'fiejewa, dla której zachowano nazwę heminy. W kilka lat później Zaleski zmienił wzór sumaryczny heminy na ogólnie dziś przyjęty  $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$  (praca 15).

Nencki i Zaleski otrzymali z heminy drugą porfiryne (dotychczas znano tylko hematoporfiryne). Związek ten nazwano mezoporfiryne. Wyodrębniono go jako chlorowoderek i ustalono wzór na  $C_{16}H_{18}O_2N_2 \cdot HCl$ . Przy energicznej redukcji heminy zapomocą jodowodoru i jodku fosfonu Nencki i Zaleski otrzymali t. zw. hemopyrrol; otrzymano w ten sposób jeszcze jeden dowód, że barwnik krwi jest pochodną pyrrolu (praca 12).

Zaleski, opierając się na wynikach dużej ilości analiz oraz rezultatach oznaczenia ciężaru cząsteczkowego, zmienił następnie wyżej podany wzór dla chlorowodoru mezoporfiryny na powszechnie dziś przyjęty  $C_{34}H_{38}O_4N_4 \cdot 2HCl$  i udowodnił tem samem, że przy powstawaniu mezoporfiryny cząsteczka heminy nie rozpada się na dwie części, jak to przypuszczano pierwotnie (praca 14). Działając na mezoporfiryne octanem żelazawym w obecności chlorku sodowego, udało się Zaleskiemu wprowadzić do cząsteczki żelazo. Otrzymał w ten sposób t. zw. mezohemine, związek o wzorze  $C_{34}H_{36}O_4N_4FeCl$  i o własnościach prawie że identycznych z własnościami heminy (praca 15). Tę reakcję stosował następnie wielokrotnie H. Fischer przy swojej słynnej syntezie heminy. Podobnie, działając na ester etylowy mezoporfiryny związkami Grignarda, otrzymał Zaleski związek zawierający magnez. Pod względem swoich własności i widma związek ten był bardzo zbliżony do t. zw. fillin, pochodnych chlorofilu zawierających magnez (praca 22). Wspólnie z Merunowiczem otrzymał Zaleski leukoporfiryny (praca 18)

i analogii heminy, zawierające brom lub jod, t. zw. bromo- i jodo-heminy (praca 19).

Wreszcie wspólnie z Lindenfeldem opracowano metodę otrzymywania heminy zapomocą alkoholowego roztworu kwasu szczawiowego; potwierdzono poglądy Nenckiego i Zaleskiego na łatwość estryfikowania się heminy pod działaniem alkoholu, zawierającego kwasy mineralne i zbadano bliżej warunki tej estryfikacji; wykazano błędność poglądów Küstera o występowaniu heminy z krwi w dwóch postaciach izomerycznych  $\alpha$  i  $\beta$  (praca 29).

Ś. p. prof. Jan Zaleski był powszechnie ceniony i szanowany dla swych wyjątkowych zalet umysłu, charakteru i serca.

Był to człowiek o szerokim umyśle, który żywo interesował się wszelkimi zdobyczami wiedzy i przejawami życia ludzkiego. Niezmiernie sumienny i ścisły w badaniach naukowych, obdarzony bardzo krytycznym umysłem, był nader ostrożny w swoich wnioskach i unikał górnolotnych hipotez i wszelkiej błyskotliwości, a dążył jedynie do wykrycia prawdy.

Będąc człowiekiem bezinteresownym, skromnym i prostym, unikał osobistego rozgłosu i wszelkiej reklamy. Bardzo obowiązkowy i niezwykle pracowity był nadzwyczaj wymagający i surowy dla siebie, a bardzo wyrozumiały dla błędów i słabostek innych; do studentów odnosił się nieraz niemal z ojcowską pobłażliwością. Liberalnych poglądów, taktowny i zrównoważony, o bardzo czułym sercu, nader przystępny i nadzwyczaj ujmujący w obejściu, w każdej chwili chętny do służenia innym radą i pomocą łatwo zjednywał sobie ludzi, zyskując powszechną gorącą sympatię i wielki szacunek. Ukochany przez uczniów był im niezastąpionym przewodnikiem naukowym.

Kult dla tego niezwykłego Człowieka i pamięć o Nim napewno pozostaną na zawsze w sercach wszystkich tych, którzy Go bliżej znali!

---

#### SPIS PRAC OGŁOSZONYCH DRUKIEM PRZEZ

Ś. P. PROF. DR. JANA ZALESKIEGO.

- 1) Kilka uwag o oznaczaniu czasu i szerokości miejsca zapomocą lunety przejściowej. — Prace fizyczno-matematyczne 5 (1893).
- 2) Uber die Bestimmung des Amoniaks in tierischen Flüssigkeiten und

- Gewebe (wspólnie z Nenckim). — Arch. f. Pathol. u. Pharm. 36, 385.
- 3) Über den Amoniakgehalt des Blutes und der Organe und die Harnstoffbildung bei den Säugetieren (wspólnie z Nenckim i Pawłowem) — tamże 37, 26.
  - 4) Über das Nichtvorkommen des Argons im Blutfarbstoffe. — Ber. 30, 965 (1897).
  - 5) Wlijanje niekotorych iskustwiennych preparatow sachara na processy piszczewarenja. — Farmacew. Žurn. Petersburg (1898).
  - 6) Über den Verhalten des Benzoyl — und Calciumsuperoxyd im Verdauungskanal des Menschen und des Hundes (wspólnie z Nenckim). Z. physiol. Chem. 27, 487.
  - 7) Über die Harnstoffbildung im Harne (wspólnie z Sałaskinem) — tamże 28, 73.
  - 8) Über den Einfluss der Leberextirpation auf den Stoffwechsel bei Hunden (wspólnie z Sałaskinem) — tamże 29, 517.
  - 9) Untersuchungen über den Blutfarbstoff (wspólnie z Nenckim) — tamże 30, 384 (1900).
  - 10) O heminie i jej eterach. — Gaz. Lek. Warszawa (1900).
  - 11) Über die Bestimmung des Amoniaks in tierischen Flüssigkeiten und Gewebe (wspólnie z Nenckim) — Z. physiol. Chem. 33, 193.
  - 12) Über die Reduktionsprodukte des Hämins durch Jodwasserstoff und Phosphonium jodid und über die Konstitution des Hämins und seiner Derivate (wspólnie z Nenckim) — Ber. 34, 997 (1901)
  - 13) Über die Verteilung des Amoniaks im Blut und den Organen normaler und hungernder Hunde (wspólnie z Horodyńskim i Sałaskinem) — Z. physiol. Chem. 35, 246.
  - 14) Untersuchungen über das Mesoporphyrin — tamże 37, 54 (1902).
  - 15) Über die Verbindungen des Mesoporphyrins mit Eisen und Mangan — tamże 43, 11 (1904).
  - 16) Opera Omnia Marcelli Nencki (wspólnie z Sieber) — Wydawnictwo prac naukowych prof. Nenckiego. Brunświk (1904).
  - 17) O niekotorych reakcjach obszczich dla polimerizowannago pirroła i urobilina — Arch. biol. nauk 11 (1904).
  - 18) O redukcji pochodnych barwika krwi zapomocą cynku i kwasu solnego (wspólnie z Merunowiczem) — Sprawozd. Akad. Um. w Krakowie 726 (1906).
  - 19) Badania nad heminami (wspólnie z Merunowiczem) — tamże 634 (1907).
  - 20) Zastosowanie spalań elementarnych metodą Dennstedta do analiz pochodnych barwika krwi — tamże 646 (1907).
  - 21) Über die quantitative Bestimmung des Acetaldehyds mittels Pyrrol und die Anwendung dieser Methode auf die Bestimmung der Milchsäure (wspólnie z Sobolewą) — Z. physiol. Chem. 69, 441.
  - 22) Untersuchungen über den Blutfarbstoff. Die Magnesium Verbindung des Mesoporphyrins — Ber. 46, 1687 (1913).

- 23) Rezultaty fiziko-chemicznego izśledowania wody Niewskiej Guby (wspólnie z Wulfem) — Prace Podkom. wodociąg. i kanal. m. Petersburga (1913).
- 24) Chemisches izśledowanie grunta Niewskiej Guby — tamże (1913).
- 25) Chlorkapazitätbestimmung des Wassers (wspólnie z Elmanowiczem) — Arch. Hyg. 461 (1914).
- 26) Chimja krasiaszczago wieszczstwa krowi. Obzor izśledowanij i so-wremiennoje sostojanje woprosa — Żurn. Russk. Fiz.-Chim. Obszcz. 48, 1337 (1917).
- 27) O metodzie Folina oznaczeń kwasu moczowego (wspólnie z Sachnowską) — Russ. Wracz, Petersburg (1918).
- 28) Działalność naukowa ś. p. Tadeusza Koźniewskiego — Roczniki Chemji 2, 74 (1922).
- 29) O estryfikacji heminy (wspólnie z Lindenfeldem) — tamże 4, 31 (1924).
- 30) Kilka notatek z praktyki laboratoryjnej — Kosmos 49, 1128 (1924).
- 31) Zasady przy układaniu artykułów chemicznych, które mają wejść do Farmakopei Polskiej — Wiadom. Farmac. (1925).
- 32) Podręcznik do ćwiczeń analitycznych z chemji farmaceutycznej (wspólnie z Olszewskim) — Warszawa (1927).
- 33) Materiały do Farmakopei Polskiej. Prace podkomisji chemicznej pod kierunkiem prof. Jana Zaleskiego — Warszawa (1926—1929).
- 34) Wspomnienie o ś. p. Szymonie Dzierżgowskim i Jego działalności naukowej — Roczniki Chemji 10, 401 (1930).

#### PRACE UCZNIÓW.

- 1) B. B. Olszewski. Środki lekarskie i ich zafałszowania na rynku warszawskim w dobie powojennej. — Wiadom. Farmac. (1923).
- 2) B. B. Olszewski. Badania porównawcze czułości niektórych więcej używanych odczynników na alkohol metylowy. — Roczniki Farmacji 3 (1925)
- 3) B. B. Olszewski. O warunkach wykonywania reakcji talejochinowej. — tamże 4 (1926).
- 4) B. B. Olszewski. Badanie i ocena olbrotu według przepisów niektórych farmakopei — tamże 4 (1926).
- 5) S. Krauze. O metodach odpędzania amonjaku przy oznaczeniach azotu metodą Kjeldahla — tamże 4 (1926).
- 6) D. Rucki. Chemiczne wykrywanie krwi przy analizach sądowych. — Wiadom. Farmac. (1928).
- 7) J. Stankiewicz. O oznaczaniu ilościowym aldehydu mrówkowego w formalinie metodą redukcji soli rtęciowych. — Lekarz Wojsk. (1928).
- 8) K. Lindenfeld. O mikroanalitycznym oznaczaniu węgla i wodoru — Roczniki Chemji 10 (1930).
- 9) B. B. Olszewski. Badania nad rozróżnianiem olejów roślinnych zapo-mocą rozpuszczalności ich w mieszaninach acetonu i alkoholu metylowego. — Roczniki Farmacji 9 (1931); Roczniki Chemji 11 (1931).

- 10) S. Krauze. Badania nad terpentyną polską. — Roczniki Farmacji 9 (1931); Roczniki Chemji 10 (1930).
- 11) K. Lindenfeld. O postaciach krystalicznych heminy i warunkach ich otrzymywania. — Roczniki Chemji 11 (1931).
- 12) K. Lindenfeld. Notiz über Mikrodestillation. — Mikrochemie 10 (1931).
- 13) K. Lindenfeld. O oznaczaniu kwasu fosforowego nieorganicznego i fitynowego w preparatach inozytofosforowych. — Roczniki Chemji 13 (1933); Biochem. Z. 257 (1933).

## Wykrywanie alkoholu etylowego w narządach.

### *Wstęp.*

Alkohol etylowy jako łatwo dostępny i masowo spożywany środek bywa dosyć często wykrywany w analizach toksykologicznych. Wskutek tego wchodzi on w sferę zainteresowań chemika sądowego, a kwestja jego wykrycia i ilościowego oznaczenia ma nieraz ważne znaczenie dla organów wymiaru sprawiedliwości.

Pominąwszy wypadki ostrego zatrucia alkoholem, może chodzić o stwierdzenie, czy osoba, która popełniła jakiś czyn karygodny lub też sama uległa wypadkowi, nie była w nietrzeźwym stanie. Naprzykład przy przejechaniu przez samochód przechodnia wyjaśnienie sprawy, czy szofer lub też przechodzień nie był pijany, może zmienić kwalifikację przestępstwa, a zatem zwiększyć lub zmniejszyć odpowiedzialność szofera. Podobnie sprawa się może przedstawiać z wypadkami przy pracy i t. p.

Dlatego też w niektórych krajach, jak naprz. we Francji, na wykrywanie i ilościowe oznaczanie alkoholu etylowego w analizach toksykologiczno-sądowych zwrócono wielką uwagę.

### *Alkohol etylowy w krwi.*

Zajęto się przedewszystkiem alkoholem w krwi; kwestję tę opracowano bardzo szczegółowo i otrzymano ciekawe rezultaty.

Przedewszystkiem stwierdzono, że alkohol wprowadzony do żołądka dosyć szybko przechodzi do krwi, zwłaszcza jeżeli żołądek był pusty a ilość alkoholu niewielka. Następnie szereg prac Gréhanta i Nicloux wykazał, że najwyższa zawartość alkoholu etylowego znaleziona w 1000 cm<sup>3</sup> krwi odpowiada ilości alkoholu, wprowadzonego do ustroju na każdy kilogram wagi ciała. Powyższe wyniki, otrzymane na zwierzętach, zostały potwierdzone w stosunku do człowieka przez Schweisheimer a.



Doświadczenia Gréhanta i Nicloux a następnie Balthazarda i Lambert<sup>1)</sup> z zawartości alkoholu w świeżej (nie rozłożonej) krwi pozwalają obliczać z przybliżoną dokładnością ilość alkoholu wprowadzonego do ustroju w ciągu ostatnich paru godzin, względnie ilość znajdującą się w danej chwili w trupie.

Według Balthazarda 2—3 cm<sup>3</sup> alkoholu etylowego w 1000 cm<sup>3</sup> krwi wywołują u osobników nieprzyzwyczajonych mniej lub więcej widoczny stan odurzenia. Zawartość alkoholu wyższa od 3 na 1000 wywołuje stan odurzenia nawet u przyzwyczajonych do alkoholu, a 4 na 1000 lub większa zawartość alkoholu w krwi powodują stan całkowitego opilstwa, bądź stadjum podniecenia, bądź depresji, i znalezienie tych ilości może już uprawniać do wyprowadzenia wniosków o przyczynie śmierci.

Doświadczenia na zwierzętach wykazały, że dawka 10 cm<sup>3</sup> alkoholu na 1 kg wagi ciała zawsze wywołuje śmierć wskutek ostrego zatrucia. Gelma i Simonin<sup>2)</sup> znaleźli 9,1 cm<sup>3</sup> alkoholu w 1000 cm<sup>3</sup> krwi człowieka w wypadku gwałtownej śmierci, wywołanej nadużyciem wódki.

Również według Nally i Embree<sup>3)</sup> 0,4—0,5% alkoholu w krwi bywa przy ciężkiem opilstwie, a 0,8—1% wywołuje śmierć.

Ilościowe oznaczanie alkoholu etylowego w świeżej krwi nie nastęrcza specjalnych trudności. Jak stwierdzono, świeża krew zawiera tylko nieznaczne ślady alkoholu etylowego, a alkohol wprowadzony do ustroju utlenia się względnie wydziela się z niego całkowicie w ciągu 24 godzin; zaś doświadczenia Kridelki i Boheta<sup>4)</sup>, Kohn-Abresta i Conivera<sup>5)</sup> i innych wykazały, że destylaty normalnej świeżej krwi nie zawierają związków redukujących. Ostatnie doświadczenia mają ważne znaczenie ze względu, że większość metod ilościowego

---

1) V. Balthazard i M. Lambert. *Ann. de Médec. lég.* 1921.

2) Gelma i Simonin. *Ann. de Médec. lég.* 1926.

3) W. D. Mc Nally i H. C. Embree. *Arch. Pathol.* 5, 607 (1928); *Chem. Zentr.* II, 920 (1929).

4) L. Kridelka i M. Bohet. *J. de Pharm. de Belgique*, 11, 413 (1929).

5) I. Coniver. *Contribution à la recherche toxicologique de l'alcool*, 45, 49 (1931).

oznaczania małych ilości alkoholu etylowego polega na redukcji dwuchromianu potasowego w kwaśnym środowisku.

We Francji powszechnie stosowana jest metoda Nicloux<sup>6)</sup>. Do 10 cm<sup>3</sup> krwi dodaje się 65 cm<sup>3</sup> nasyconego roztworu kwasu pikrynowego i oddestylowuje się alkohol w przyrządzie Schloesing-Aubina, zanurzając koniec odbieralnika w niewielkiej ilości wody. Zbiera się do 40 cm<sup>3</sup> destylatu, w którym oznacza się alkohol zapomocą dwuchromianu potasowego i kwasu siarkowego w sposób podany na str. 30. Stężenie alkoholu przy tej metodzie nie powinno być większe jak 1:500. Metoda Nicloux jest dosyć łatwa, wygodna i wymaga niewielkich ilości krwi, lecz ma ten duży brak, że reakcja z kwasem chromowym (dwuchromianem w kwaśnym roztworze) nie jest swoista dla alkoholu etylowego, ale zachodzi i z innymi związkami organicznymi.

Dlatego sprawa oznaczania alkoholu etylowego metodą Nicloux komplikuje się w wypadku badania krwi gnijącej, w której wytwarzają się lotne substancje redukujące, bądź zasadowe, bądź kwaśne.

Balthazard i Lambert celem usunięcia tych związków odpowiednio zmodyfikowali metodę Nicloux. Proponują oni pierwszy destylat poddawać ponownej czterokrotnej destylacji naprzemian w środowisku alkalicznym i kwaśnym; mianowicie dodają najpierw 10% roztworu węglanu potasowego, potem 10% kwasu fosforowego, poczem znów 10% roztworu węglanu potasowego, wreszcie 10% roztworu kwasu winowego. Jednakże przy dalekoposuniętym rozkładzie krwi Balthazard uważa powyższą modyfikację za nie prowadzącą do celu i zaleca badać destylat otrzymany z 200—300 cm<sup>3</sup> krwi metodą Berthelota, polegającą na wyosobnieniu alkoholu z roztworu wodnego zapomocą węglanu potasowego.

Kohn-Abrest i Coniver<sup>7)</sup>, przeprowadziwszy szereg doświadczeń porównawczych z krwią świeżą i gniącą z dodatkiem alkoholu lub bez niego, stosując sposób destylacji podany przez Balthazarda i Lambert, doszli do wniosku, że do celów

<sup>6)</sup> Nicloux. Recherches expérimentales sur élimination de l'alcool dans l'organisme (1900).

<sup>7)</sup> I. Coniver. Contribution à la recherche toxicologique de l'alcool, 46 (1931).

praktycznych wystarczają dwie destylacje: pierwsza zwykła wobec kwasu pikrynowego i druga wykonana po dodaniu do pierwszego destylatu równej objętości 10% roztworu węglanu potasowego. Jednakże otrzymane tą drogą wyniki są nieco za duże.

Według K o h n - A b r e s t a podczas gnicia krwi powstają w dosyć znacznej ilości lotne związki o charakterze kwasowym; są one łatwo rozpuszczalne w wodzie i redukują dwuchromian. Przypuszcza on, że może to być kwas mrówkowy.

### *Alkohol etylowy w narządach.*

Daleko więcej trudności niż badanie krwi nastręcza wykrywanie i oznaczanie ilościowe alkoholu etylowego, a zwłaszcza małych ilości tego związku, w narządach wewnętrznych, to jest w tym materiale, jaki zazwyczaj stanowi przedmiot analizy toksykologicznej, wykonywanej dla celów sądowych.

Jak stwierdzili liczni badacze, w narządach ludzkich i zwierzęcych znajduje się zawsze, jako normalny składnik, w nieznacznych ilościach alkohol etylowy; prócz tego są również nieznaczne ilości acetonu i aldehydu octowego. Wszystkie te związki redukują kwas chromowy i dają próbę jodoformową, przyczem ta ostatnia jest znacznie mniej czuła dla alkoholu etylowego, niż dla pozostałych związków.

Prócz tego w narządach, zwłaszcza w przewodzie pokarmowym (żołądek, kiszki) są w znacznej ilości lotne produkty gnicia, czy to o charakterze zasadowym, czy też kwasowym, które również działają redukująco na kwas chromowy.

### *Normalna obecność alkoholu w ustroju.*

Stałą obecność nieznacznych ilości alkoholu etylowego w niektórych narządach stwierdzili A. i J. B é c h a m p <sup>8)</sup>, a później R a j e w s k y <sup>9)</sup>, G a u t i e r, N i c l o u x <sup>10)</sup> i inni.

M a i g n o n <sup>11)</sup>, badając narządy psów, konia i morskiej świnki znalazł alkohol etylowy i aceton we wszystkich tkankach,

<sup>8)</sup> A. i J. B é c h a m p. Compt. rend., 75, 1830 (1872); 76, 836 (1873); 89, 573 (1879).

<sup>9)</sup> R a j e w s k y. Arch. Physiol., z. 122 (1875).

<sup>10)</sup> M. N i c l o u x. Compt. rend. 123, 841 (1896).

<sup>11)</sup> F. M a i g n o n. Compt. rend. 140, 1063 (1905).

w krwi i w moczu. W doświadczeniach na psach w 1000 g narządu lub 1000 cm<sup>3</sup> krwi czy moczu znalazł następujące ilości alkoholu etylowego: u psa rocznego 15—31 mm<sup>3</sup> w narządach, 21 mm<sup>3</sup> w krwi i 17 mm<sup>3</sup> w moczu; u psa 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> rocznego 24—45 mm<sup>3</sup> w narządach, 16 mm<sup>3</sup> w krwi i 28 mm<sup>3</sup> w moczu; u psa starszego 62—140 mm<sup>3</sup> w narządach, 18 mm<sup>3</sup> w krwi i 26 mm<sup>3</sup> w moczu. Acetonu znaleziono: u psa 1-rocznego 1,2—4,5 mm<sup>3</sup> w narządach, 2,1 mm<sup>3</sup> w krwi i 2,3 mm<sup>3</sup> w moczu; u psa 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-rocznego 2,5—12,3 mm<sup>3</sup> w narządach, 4,9 mm<sup>3</sup> w krwi i 7,8 mm<sup>3</sup> w moczu; u psa starszego 35—88 mm<sup>3</sup> w narządach, 4,1 mm<sup>3</sup> w krwi i 4,4 mm<sup>3</sup> w moczu.

Według Gettlera i Tibera<sup>12)</sup> normalna zawartość alkoholu w mózgu wynosi 0,0025%, przyczem według autorów nie-normalności w zachowaniu się mają miejsce, jeżeli zawartość alkoholu w mózgu przewyższa 0,1%.

Kionka<sup>13)</sup> znajdował zawsze w krwi alkohol etylowy: najczęściej przeciętnie 0,0031%, a po spożyciu posiłku przeciętnie 0,0052%. Według autora po spożyciu alkoholu ilość jego we krwi wzrasta w stosunku do ilości spożytej niezależnie od stężenia alkoholu.

Nally i Embree<sup>14)</sup> również znaleźli w krwi i narządach ludzi normalnych około 0,003% alkoholu.

Wreszcie Gettler, Niederli i Benedetti-Pichler<sup>15)</sup> także stwierdzili obecność alkoholu etylowego w normalnych warunkach w tkankach ludzkich i zwierzęcych. Znaleźli oni u człowieka: w mózgu 0,00027—0,00055%, w wątrobie 0,0004—0,0055% i w krwi 0,0032—0,0047%; w mózgu 300 świń znaleziono przeciętnie 0,00007%; u psów było przeciętnie: w mózgu 0,0003%, w wątrobie 0,0007% i w krwi 0,0013%. Należy podkreślić, że w tym wypadku autorzy wyosobnili i oznaczyli ilościowo alkohol, posługując się precyzyjnymi mikrometodami.

<sup>12)</sup> A. Gettler i A. Tiber. Jahresb. Pharm. 1927 str. 365.

<sup>13)</sup> H. Kionka. Arch. Path. Pharmak., 128, 135 (1928); Chem. Zentr. I, 2422 (1928).

<sup>14)</sup> W. D. McNally i H. C. Embree. Arch. Path. 5, 607 (1928); Chem. Zentr. II, 920 (1929).

<sup>15)</sup> A. O. Gettler, J. B. Niederli i A. Benedetti-Pichler. J. Am. Chem. Soc. 54, 1476 (1932); Chem. Zentr. II, 1046 (1932). Mikrochem. 11, 167 (1932).

Wyżej wymienione badania wskazują, że alkohol etylowy normalnie znajduje się w krwi i narządach w nieznacznych ilościach, zazwyczaj nie przekraczających  $0,06\text{‰}$ . Jedynie tylko w przypadku doświadczeń Béchampa ze starym psem ilość alkoholu w wątrobie wynosiła  $140\text{ mm}^3$  na  $1000\text{ g}$ , co odpowiada około  $0,12\text{‰}$ . W Paryskim Laboratorium Toksykologii nie bierze się pod uwagę przy ekspertyzach toksykologicznych ilości alkoholu nie przewyższających  $1\text{ cm}^3$  w  $6000\text{ g}$  narządów, co odpowiada około  $0,16\text{‰}$  objętości alkoholu.

#### *Rozmieszczenie w ustroju i szybkość wydzielania.*

Ważne znaczenie dla chemika-toksykologa ma znajomość rozmieszczenia alkoholu etylowego w ustroju i szybkość jego wydzielania.

Gréhant<sup>16)</sup> wprowadzał do żołądka psów alkohol etylowy odpowiednio rozcieńczony wodą, w ilościach po  $5\text{ cm}^3$  alkoholu bezwodnego na  $1\text{ kg}$  wagi ciała. Po 3 godzinach psy zabijano i oznaczony alkohol obliczono w procentach objętościowych ( $\text{cm}^3$  na  $100\text{ g}$  narządu). Znalaziono w mięśniach  $0,33\%$ , w wątrobie  $0,32\%$ , w nerkach  $0,39\%$ , w mózgu  $0,41\%$  i we krwi  $0,52\%$ .

Balthazard i Lambert<sup>17)</sup> w wypadku ostrego zatrucia człowieka, zmarłego po kilku godzinach, stwierdzili dosyć równomierne przenikanie alkoholu etylowego we wszystkie narządy. Oznaczenie wykonano metodą Nicloux, przyczem w  $1000\text{ g}$  narządów znalaziono alkoholu: w mięśniach, sercu i wątrobie po  $4,25\text{ cm}^3$ , w nerkach i mózgu po  $4,5\text{ cm}^3$ , w śledzionie  $5\text{ cm}^3$ , w moczu i krwi po  $5,5\text{ cm}^3$  i w płucach  $6\text{ cm}^3$ .

Również Nally i Embree<sup>18)</sup> w wypadku ostrego zatrucia znaleźli względnie jednakowe zawartości alkoholu w różnych narządach tego samego osobnika. Tylko zawartość alkoholu w żołądku zazwyczaj była zwiększona.

Według Kohn - Abresta<sup>19)</sup> w narządach gnijących alkohol jest rozmieszczony nierównomiernie, wskutek czego ilość al-

<sup>16)</sup> Gréhant. *Compt. rend.* 129, 746 (1899).

<sup>17)</sup> V. Balthazard i M. Lambert. *Compt. rend. Soc. biol.*, 83, 173 (1920).

<sup>18)</sup> W. D. McNally i H. C. Embree. *Arch. Path.* 5, 607 (1928); *Chem. Zentr.* II, 920 (1929).

<sup>19)</sup> E. Kohn - Abrest. *Rapports des expertises toxicologiques.*

koholu w krwi nie pozostaje w żadnym stałym stosunku do ilości alkoholu w narządach. W tym wypadku ilościowe oznaczenie alkoholu w krwi nie pozwala na podobne uogólnienia, jak przy analizowaniu krwi i narządów nierozłożonych.

Największe ilości alkoholu etylowego, znalezione do 1931 roku w Paryskim Laboratorjum Toksykologii i obliczone na 1000 g, wynosiły: w krwi 10 cm<sup>3</sup>, w całości narządów 10,65 cm<sup>3</sup> i w żółtku 24 cm<sup>3</sup>.

Co się tyczy czasu pozostawania alkoholu etylowego w ustroju, to zostało ustalone, że w ciągu 15—24 godzin zostaje on całkowicie spalony a częściowo wydzielony z ustroju. Tylko w pierwszych godzinach po spożyciu, kiedy alkohol jest jeszcze w żółtku, można znaleźć większe ilości tego związku w krwi i narządach; później zawartość jego dosyć szybko się zmniejsza. K o h n - A b r e s t<sup>20)</sup> w 5—6 godzin po spożyciu znajdował w krwi i narządach najwyżej 1 cz. alkoholu w 1000 g., po 7 godzinach kilka dziesięciotysięcznych, a po 10—12 godzinach zaledwie ślady.

#### *Wykrywanie i ilościowe oznaczanie alkoholu etylowego.*

Do wykrywania alkoholu etylowego w analizach toksykologiczno-sądowych najczęściej stosują próbę jodoformową, otrzymywanie estrów (octowego, benzoowego, rzadziej masłowego) i utlenianie kwasem chromowym, przyczem powstaje w zależności od warunków aldehyd lub kwas octowy. Metody utleniania mają zastosowanie również do ilościowych oznaczeń. Inne sposoby wykrywania alkoholu, jak naprz. otrzymywanie jodku etylowego, i wszystkie próby trudne do wykonania, wymagające dłuższego czasu lub specjalnej aparatury, nie mają szerszego zastosowania.

Próba jodoformowa Liebena, polegająca na powstawaniu jodoformu z alkoholu etylowego pod wpływem jodu w obecności ługu, jest niecharakterystyczna, gdyż dają ją również aldehyd octowy, aceton, octan etylu i wogóle związki, które mają w swej cząsteczce grupę CH<sub>3</sub>.CO, a nawet te związki, w których ta grupa może powstać w warunkach doświadczenia; naprz. kwas mlekowy, utleniając się, daje aldehyd octowy.

<sup>20)</sup> E. K o h n - A b r e s t. Rapports des expertises toxicologiques.

Jodoform powstaje z alkoholu etylowego zazwyczaj dopiero po ogrzaniu roztworu (do  $50^{\circ}$ ) i ma postać heksagonalnych tabliczek lub sześciopromiennych gwiazdek; w podobny sposób powstaje krystaliczny jodoform z kwasu mlekowego. Aceton i aldehyd octowy dają próbę jodoformową już na zimno, przyczem zmętnienie występuje zwykle natychmiast lub wkrótce po dodaniu odczynników i otrzymane osady są bezpostaciowe. Niektórzy jak G a d a m e r <sup>21)</sup> wskazują na te różnice. Jednakże alkohol etylowy w większych stężeniach, naprz. 10%, również daje próbę jodoformową na zimno; co prawda zmętnienie występuje nie natychmiast, a po kilkunastu sekundach lub nawet później, lecz podobnie próba przebiega z bardzo rozcieńczonymi roztworami acetonu i aldehydu octowego.

Otrzymanie krystalicznego osadu również nie pozwala wyprowadzić pewnych wniosków, co do pochodzenia jodoformu, gdyż krystaliczny jodoform powstaje zarówno z alkoholu etylowego jak i kwasu mlekowego, a nawet z aldehydu octowego i acetonu, jeżeli się bada bardzo rozcieńczone roztwory, w których zmętnienie występuje dopiero po pewnym czasie, czyli podobnie jak przy alkoholu etylowym. Naprzykład z aldehydu octowego w stężeniu 1 : 20000 otrzymałem około połowy jodoformu w postaci tabliczek i gwiazdek; również częściowo krystaliczny osad otrzymywałem z acetonu w stężeniu 1:40000 i 1:100000. Odwrotnie, robiąc próbę jodoformową na ciepło z 10% alkoholem etylowym, otrzymałem wkrótce po dodaniu odczynników silne zmętnienie, a potem bezpostaciowy osad jodoformu.

Próba Liebena nie jest zbyt czuła dla alkoholu etylowego i zazwyczaj nie otrzymuje się osadu jodoformu w stężeniu 1:1000. Kunz zwiększył nieco czułość próby jodoformowej, dodając do zalkalizowanego roztworu zamiast jodu jodku potasowego i nadsiarczanu potasowego. Pomimo to próba ta nie może mieć większego znaczenia przy wykrywaniu alkoholu etylowego w narządach, gdyż czułość jej dla acetonu i aldehydu octowego jest kilkadziesiąt razy większa, niż dla alkoholu etylowego, a przecież ślady tych związków są w narządach; dlatego w praktyce przy odpowiednim zagęszczeniu destylatów zawsze otrzymuje się osad jodoformu.

<sup>21)</sup> J. G a d a m e r. Lehrbuch der chemischen Toxikologie 298 (1924).

Próby estrowe nie są zbyt czułe, ponieważ wyraźne charakterystyczne zapachy występują dopiero przy zawartości kilku procent alkoholu etylowego, przyczem specjalnie trudno wyczuć zapach estru w cuchnących destylatach z gnijących narządów. Również przeszkadza obecność innych alkoholi, gdyż otrzymuje się wtedy zapach mieszany paru estrów; niekiedy znów różne estry mają podobne zapachy, jak na przykład estry kwasu benzoowego z alkoholami metylowym i etylowym. Wszystko to powoduje, że nie zawsze można polegać na próbach estrowych, chociaż są one więcej charakterystyczne, niż próba jodoformowa.

Kwas chromowy (dwuchromian potasowy w kwaśnym roztworze) utlenia alkohol etylowy w otwartych naczyniach na łatwo lotny aldehyd octowy, który ma charakterystyczny zapach. Jednakże próba ta jest mniej czuła i mniej pewna niż próby estrowe i niema większego znaczenia w analizach toksykologicznych narządów.

Zato znalazła ona duże zastosowanie do ilościowego oznaczania alkoholu etylowego, głównie w krwi, od czasu opracowania przez Nicloux<sup>22)</sup> łatwej metody (str. 30), do której drobne modyfikacje wprowadzili Bordas i Raczkowski<sup>23)</sup>, Kohn - Abrest<sup>24)</sup> i inni. Podczas gdy według Nicloux dwuchromian potasowy dodaje się tylko w ilości niezbędnej do utlenienia alkoholu etylowego, Martini i Nourrisson<sup>25)</sup>, Chabot<sup>26)</sup> i inni autorzy zmienili tę metodę w ten sposób, że utleniają alkohol etylowy nadmiarem dwuchromianu potasowego w kwaśnym roztworze i oznaczają nadmiar dwuchromianu metodą jodometryczną. Ze względu jednak na znaczną zawartość w narządach różnych substancyj redukujących dwuchromian, metody te są zupełnie niecharakterystyczne i mogą dać błędne wyniki nawet w wypadku uprzedniego oczyszczenia destylatów od substancyj redukujących.

<sup>22)</sup> M. Nicloux. *Mém. Soc. biol.* (1896).

<sup>23)</sup> Bordas i Raczkowski. *Mém. Soc. biol.* 972 (1896).

<sup>24)</sup> I. Coniver. *Contribution à la recherche toxicologique de l'alcool* 25 (1931).

<sup>25)</sup> Martini i Nourrisson. *Ann. Falsif. et Fraudes* 235 (1925).

<sup>26)</sup> G. Chabot. *Bull. soc. chim. Belg.* 34, 328 (1925); *Jahresb. Pharm.* 1927 str. 163.



W tych warunkach znaczenia nabiera metoda Berthelota, polegająca na wyosabnianiu alkoholu etylowego zapomocą nadmiaru wysuszonego węglanu potasowego, przyczem warstwa alkoholowa spływa na powierzchnię. Oczywiście i w tym wypadku mogą wchodzić w grę i inne ciecze organiczne, jak naprz. alkohol metylowy, aceton i eter. Jednakże w oddzielnym od roztworu węglanu potasowego płynie, zawierającym mocny alkohol etylowy, może być on znacznie łatwiej i pewniej, niż w rozcieńczonych roztworach, scharakteryzowany zapomocą oznaczenia temp. wrzenia, prób estrowych i innych. Prócz tego przez wykonanie próby w kalibrowanym naczyniu lub próbówce można łatwo oznaczyć ilość wydzielonego alkoholu.

Nag i Lal<sup>27)</sup> zastosowali tę metodę do ilościowego oznaczenia alkoholu w płynach spirytusowych, a Gadammer i Neuhoff<sup>28)</sup> przystosowali ją do oznaczania alkoholu w preparatach galenowych, przyczem oznaczenie to zostało wprowadzone do szóstego wydania farmakopei niemieckiej pod nazwą liczby alkoholowej.

### CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Praca niniejsza została wykonana w 1931/32 roku w Paryskim Laboratorjum Toksykologii dzięki uprzejmości i życzliwości Dyrektora Dra E. Kohn-Abresta, zaco mu składam serdeczne podziękowanie.

Celem moim było zbadanie wpływu przechowywania i gnicia narządów na wyniki oznaczeń alkoholu etylowego, wykonywanych w warunkach analiz toksykologiczno-sądowych, jak również poznanie wpływu eteru na te oznaczenia. Ubocznie badałem zachowanie się destylatów względem próby Legala na aceton.

#### *Przygotowanie i podział materjału.*

Doświadczenia prowadziłem z narządami psów, przytem oddzielnie z przewodem pokarmowym — żołądek i kiszki (narządy B) i oddzielnie z innymi narządami, jak nerki, płuca, śledziona, serce i wątroba (narządy A).

<sup>27)</sup> N. Ch. Nag. i P. Lal. Jahresb. Pharm. 1919 str. 380.

<sup>28)</sup> J. Gadammer i E. Neuhoff. Apoth. Ztg. 40, 936 (1925).

Świeże wnętrzności 4 psów zostały drobno pokrajane i umieszczone w słoikach szklanych, szczelnie zamkniętych zwykłymi korkami i owiązanych papierem woskowym. W podobny sposób jest pakowany materiał, nadsyłany do Paryskiego Laboratorium Toksykologii.

Ogólna waga narządów wynosiła 13800 g, w czym było około 6500 g żołądka i kiszki wraz z niewielką treścią i 7300 g innych narządów.

Obydwie części narządów (A i B) podzieliłem na 3 grupy: grupa I zawierała narządy w stanie naturalnym, grupa II zawierała narządy z dodatkiem eteru (5 cm<sup>3</sup> eteru nie zawierającego alkoholu na 500 g) i grupa III zawierała narządy z dodatkiem alkoholu etylowego (2,5 cm<sup>3</sup> bezwodnego alkoholu na 500 g). Otrzymano 6 grup narządów, które analizowano serjami.

Pierwszą serję analiz (a) wykonano z narządami świeżymi, drugą serję analiz (b) przeprowadzono z narządami przechowywanymi około 5 tygodni w chłodni w temperaturze poniżej 0°, trzecią serję analiz (c) wykonano z narządami przechowywanymi w ciągu 2 — 2<sup>1/2</sup> miesięcy w laboratorium w temp. 12° — 18°, czwartą serję analiz (d) stanowiły narządy przechowywane w laboratorium około 4<sup>1/2</sup> miesięcy w temp. 12° — 22°, wreszcie piątą serję analiz (e) wykonano z narządami przechowywanymi około 6<sup>1/2</sup> miesięcy w chłodni w temp. poniżej 0°. Do każdej analizy brano około 500 g narządów, z których wyosabniano za pomocą destylacji alkohol, eter i inne związki lotne z parą wodną.

### *Sposób destylacji.*

Destylację prowadzono w sposób przyjęty w Paryskim Laboratorium Toksykologii. Do 500 g pokrajanych narządów, umieszczonych w 2<sup>1/2</sup> do 3 litrowej kolbie, dodawano 600 cm<sup>3</sup> wody i 5g kwasu winowego lub większą ilość w wypadku analizy gnijących narządów (do mocno kwaśnego odczynu). W zwykły sposób oddestylowywano 300 cm<sup>3</sup> (1-y destylat), które znów poddawano destylacji tym razem z deflegmatorem kulkowym zaopatrzonym w termometr, zbierając około 90 cm<sup>3</sup> płynu (2-gi destylat). Otrzymany płyn ponownie destylowano z deflegmatorem kulkowym, zbierając 30 cm<sup>3</sup> (3-ci destylat); wresz-

cie czwartą destylację wykonywano w kolbie destylacyjnej pojemności około 100 cm<sup>3</sup> również zaopatrzonej w termometr. W rezultacie otrzymano 12,5 cm<sup>3</sup> płynu (4-ty destylat).

Kolby ogrzewałem w kąpeli z roztworem chlorku wapniowego (30%, 40%) w temp. 110°—120°. Na początku każdej destylacji przedłużacz chłodnicy był zanurzany w niewielkiej ilości wody. Podczas destylacji narządów, zawierających eter, ochładzałem odbieralnik zimną wodą lub wodą z lodem w zależności od temperatury laboratorjum. Podobnie postępowałem i z innymi destylatami, jeżeli temperatura pracowni znacznie przewyższała 20°. Nie robiłem specjalnych zabiegów celem uniknięcia straty eteru, gdyż nie chodziło mi o ilościowe oznaczenie tej substancji, a interesowałem się nią tylko w związku z próbami na alkohol; dlatego starałem się prowadzić doświadczenia w zwykłych warunkach.

Podczas destylacji obserwowano temperaturę termometru, jak również badano odczyn, zapach i wygląd każdego destylatu. Chodziło mi o otrzymanie destylatów kwaśnych, pozbawionych lotnych zasadowych produktów rozkładu, redukujących dwuchromian. Dlatego w wypadku otrzymania destylatów o odczynie zasadowym, co nieraz ma miejsce przy analizie bardzo rozłożonych narządów, przed przystąpieniem do ponownej destylacji mocno zakwasałem zasadowe płyny.

Z 12,5 cm<sup>3</sup> czwartego destylatu brałem 10 cm<sup>3</sup> (=około 400 g narządów) do wyosobnienia alkoholu węglanem potasowym i następnie ilościowego oznaczenia zakwaszonym dwuchromianem potasowym, a po 1,2 cm<sup>3</sup> (=około 50 g narządów) używałem na próbę jodoformową i próbę Legala.

### *Próba Legala.*

Próba polega na tem, że do badanego płynu dodaje się roztworu nitroprusydku sodowego i ługu, przyczem w obecności acetonu występuje czerwone lub żółto-czerwone zabarwienie, które po zakwaszeniu roztworu kwasem octowym, staje się intensywniejsze, nabierając fioletowego odcienia.

Próba ta nie jest charakterystyczna dla acetonu, gdyż dają ją i inne ketony, posiadające grupę CH<sub>3</sub>.CO, jak również niektóre inne związki, naprz. aldehyd octowy i kreatynina.

W obecności tych ostatnich związków tylko pierwsza część próby przebiega podobnie jak z acetonem, a po zakwaszeniu kwasem octowym czerwone zabarwienie znika, przechodząc w żółte lub żółto-brunatne. Pomimo tych różnic nawet dosyć niewielkie ilości aldehydu octowego mogą utrudnić wykrycie acetonu, gdyż już przy stężeniu aldehydu 1:100 zanikanie czerwonego zabarwienia następuje dosyć wolno. Celem uczulenia próby Legála i zrobienia jej więcej charakterystyczną dla acetonu Le Nobel, Lange, Wagenaar i inni wprowadzili pewne modyfikacje.

Ponieważ próba Legála miewa zastosowanie w analizach toksykologiczno-sądowych, a pod względem czułości nie ustępuje, a według niektórych autorów nawet przewyższa wspomniane modyfikacje, dlatego prowadziłem badania destylatów z narzędów zapomocą tej próby, celem zbadania wpływu przechowywania (gnicia) na otrzymywane wyniki.

Próbę wykonywałem w następujący sposób: do 1,2 cm<sup>3</sup> destylatu dodawałem 2 krople świeżo przyrządzonego 10% roztworu nitroprusydku sodowego i 3 krople 15% ługu sodowego i wkrótce potem zakwaszałem roztwór kwasem octowym (4—5 kropel).

Wyniki doświadczeń zostały podane w tablicy III.

Objaśnienie skrótów: czerw. oznacza zabarwienie czerwone, ż.-czerw. — żółto-czerwone, ż.-róż. — żółto-różowe, m. żółte — mocne żółte, róż.-lila — różowo-lila; kreska oznacza, że występowało zabarwienie niecharakterystyczne: żółte, żółto-brunatne lub żółto-zielone.

Dla porównania otrzymanych rezultatów wykonałem próby z roztworami acetonu i aldehydu octowego, które podaję w tablicach I i II.

#### *Próba jodoformowa Liebena.*

Do 1,2 cm<sup>3</sup> destylatu dodawałem 3 niewielkie krople 5% jodu w roztworze jodku potasowego i parę kropel 10% ługu sodowego (do jasno-żółtego zabarwienia płynu). Jeżeli na zimno zmętnienie natychmiast nie występowało, słabo ogrzewałem roztwór (50°). Po odstaniu się osad badałem pod mikroskopem przy 400-krotnem powiększeniu.

Wyniki doświadczeń zostały podane w tablicy III.

TABLICA I.

Roztwory acetonu.

Stężenie	Zabarwienie	
	Ług	Kwas octowy
1 : 100	mocno czerwone	czerw.-fiolet. nieprzejrzyste, powoli w czerwone
1 : 200	czerwone	czerw.-fiolet. przechodzi w czerwone
1 : 500	żółto-czerwone	czerw.-fiolet., w czerw., powoli w żółto-czerw.
1 : 1000	żółto-czerwone	czerw.-fiolet., szybko w czerwone, wolniej w żółto-różowe
1 : 2000	czerwonawo-żółte	czerwonolila, szybko w czerwone i żółto-czerwone, wolniej w żółte
1 : 3000	czerwonawo-żółte	czerwone, wkrótce żółto-czerw., wolniej w żółte.
1 : 5000	ciemno-żółte	różowolila, szybko w żółto-różowe i żółte,
1 : 7500	żółte	żółtolila, dosyć szybko w żółte,
1 : 10000	żółte	żółtolila, szybko w żółte.

TABLICA II.

Roztwory aldehydu octowego.

Stężenie	Zabarwienie	
	Ług	Kwas octowy
1 : 100	mocne czerwone	czerwone, powoli w brunatno-czerwone i żółto-brunatne,
1 : 200	mocne czerwone	to samo
1 : 500	czerwone	żółto-czerwone, dosyć szybko w ciemno-żółte,
1 : 1000	czerwone	żółto-czerwone, wkrótce ciemno-żółte,
1 : 2000	czerwone	żółto-czerwone, szybko w żółte,
1 : 5000	żółto-czerwone	żółte
1 : 10000	żółto-czerwone	żółte,
1 : 15000	mocno-żółte	jasno-żółte.

Objaśnienie znaków, podanych w tablicy III:

(+)	Oznacza słabą reakcję: niewielki osad po dłuższym staniu,
+	Oznacza wyraźny wynik próby,
(+) +	„ spory osad,
+ +	„ duży osad,
ogrz.	„ że w przeciągu kilkunastu sekund na zimno zmętnienie nie występowało,
z	„ że zmętnienie występowało na zimno,
kr.	„ osad krystaliczny,
t	„ tabliczki heksagonalne,
g	„ gwiazdki sześciopromienne,
b	„ osad bezpostaciowy.

TABLICA III

Grupa narządów		Przechowywanie		Próba jodoformowa Liebena			Próba Legala	
		miesiące	temp.				ług	kw. oct.
A I	a	świeże		(+)	ogrz.	kr.t	—	—
	b	1	około 0 <sup>0</sup>	+	ogrz.	kr.t	—	—
	c	2	do + 18 <sup>0</sup>	+	z	kr.t	próbka rozbita	
	d	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	do + 22 <sup>0</sup>	++	z	kr.g	—	—
	e	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	około 0 <sup>0</sup>	++	z	b	—	—
A II	a	świeże		(+)	ogrz.	kr.t	—	—
	b	1 <sup>1</sup> / <sub>8</sub>	około 0 <sup>0</sup>	+	ogrz.	kr.t	—	—
	c	2 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	do + 18 <sup>0</sup>	+	z	kr.g,t	—	—
	d	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	do + 22 <sup>0</sup>	++	z	b,kr,g	ż. czerw.	róż.-lila
	e	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	około 0 <sup>0</sup>	++	z	b	ż.-czerw.	—
A III	a	świeże		++	z	kr.t	—	—
	b	1 <sup>1</sup> / <sub>5</sub>	około 0 <sup>0</sup>	++	z	kr.t	ż.-czerw.	—
	c	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	do + 18 <sup>0</sup>	(+)+	z	kr.t	—	—
	d	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	do + 22 <sup>0</sup>	++	z	kr.t,b	ż.-czerw.	—
	e	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	około 0 <sup>0</sup>	++	z	b,kr.t	czerw.	ż.-czerw.
B I	a	świeże		(+)+	z	b(kr,t)	ż.-czerw.	—
	b	1	około 0 <sup>0</sup>	++	z	b(kr,t)	czerw.	ż.-czerw.
	c	2	do + 18 <sup>0</sup>	++	z	b,kr,g	ż.-czerw.	—
	d	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	do + 22 <sup>0</sup>	(+)+	z	kr.g	ż. czerw.	—
	e	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	około 0 <sup>0</sup>	++	z	b	czerw.	—
B II	a	świeże		+	z	b	ż.-czerw.	—
	b	1 <sup>1</sup> / <sub>6</sub>	około 0 <sup>0</sup>	++	z	b,kr,t	czerw.	ż.-czerw.
	c	2 <sup>1</sup> / <sub>3</sub>	do + 18 <sup>0</sup>	++	z	kr.g,b	m.-żółte	ż.-róż.
	d	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	do + 22 <sup>0</sup>	++	z	kr.g,b	czerw.	—
	e	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	około 0 <sup>0</sup>	—	—	—	—	—
B III	a	świeże		++	z	b,kr,t	czerw.	—
	b	1 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	około 0 <sup>0</sup>	++	z	kr.t,b	czerw.	—
	c	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	do + 18 <sup>0</sup>	++	z	b,kr,t	ż.-czerw.	ż.-róż.
	d	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	do + 22 <sup>0</sup>	++	z	kr.g	czerw.	—
	e	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	około 0 <sup>0</sup>	++	z	kr.t,g,b	ż.-czerw.	z.-róż.

Porządek, w jakim są umieszczone znaki, wskazuje na przewagę pewnych form; naprz. kr.t,b oznacza, że większa część osadu składa się z tabliczek heksagonalnych, a mniejsza część jest bezpostaciowa; znaki zamknięte w nawiasy wskazują na małą ilość tego rodzaju osadu.

Rozpatrując wyniki podane w tablicy III można przedewszystkiem stwierdzić, że wszystkie destylaty dały dodatnią próbę jodoformową, przyczem z narządami *B* (żołądek i kiszki) reakcja zawsze zachodziła na zimno i otrzymywane osady jodoformu były całkowicie lub częściowo bezpostaciowe, nawet w wypadku analizy zupełnie świeżych narządów. Dowodzi to obecności związków, dających tę próbę łatwiej niż alkohol etylowy. Ciekawe, że destylaty rozkładających się narządów grup *B*, przechowywanych w temperaturze pokojowej (*B I c, d; B II c, d*), dały częściowo lub nawet całkowicie krystaliczne osady jodoformu, podczas gdy narządy świeże dawały osady bezpostaciowe.

Odwrotnie się rzecz miała z destylatami narządów *A*. (wątroba i inne), Dawały one z reguły krystaliczne osady jodoformu i w wypadku analizy narządów świeżych bez dodatku alkoholu (*A I a, b; A II a, b*) zmętnienie występowało dopiero po ogrzaniu roztworu. Destylaty dłużej przechowywanych narządów jak również świeżych narządów, do których dodano alkoholu, zawsze dawały próbę jodoformową na zimno, przyczem narządy bardzo długo przechowywane zwłaszcza w chłodni (*A I e; A II d, e; A III d, e*) dawały natychmiast obfite osady jodoformu całkowicie lub częściowo bezpostaciowe. Dowodziłoby to bardzo znacznego zwiększenia się ilości alkoholu, czego nie stwierdzono, względnie wytworzenia się takich substancyj, których przedtem nie było lub które były w znacznie mniejszych ilościach, jak aceton i inne.

Powyższe wyniki naogół zostały potwierdzone przez próbę Legala. Wszystkie destylaty narządów *B* dawały z nitroprusydem sodowym po dodaniu ługu czerwone lub żółto-czerwone zabarwienia, które najczęściej znikwały po dodaniu kwasu octowego, czyli że próba przebiegała podobnie jak z roztworami aldehydu octowego; parę razy żółto-czerwone zabarwienie przechodziło w żółto-różowe, co mogłoby wskazywać na obecność mieszaniny bardzo słabych roztworów acetonu i aldehydu octowego, i tylko destylat narządów *B II c* dawał próbę Le-

gala w sposób podobny do słabych roztworów acetonu (1 : 5000). Destylaty narządów *A* zazwyczaj nie dawały czerwonego zabarwienia, które wystąpiło wyraźnie tylko kilka razy przy analizie narządów długo przechowywanych, kiedy również i przy próbie jodoformowej powstawały na zimno obfite osady (*A II d, e; A III b, d, e*); przytem tylko destylat *A II d* zachowywał się przy próbie Legala podobnie jak mieszanina słabych roztworów acetonu i aldehydu octowego.

Wogóle należy stwierdzić, że ani razu nie otrzymałem przy próbie Legala zupełnie wyraźnej reakcji na aceton (czerwonofioletowe zabarwienie roztworu zakwaszonego kwasem octowym).

#### *Wyosabnianie alkoholu etylowego zapomocą węglanu potasowego.*

Jeżeli do wodnoalkoholowego płynu dodawać wysuszonego węglanu potasowego, następuje rozdział cieczy na dwie warstwy: górną alkoholową i dolną wodną, zawierającą nasycony roztwór węglanu potasowego. Ponieważ odczynnik powinien być w pewnym nadmiarze, a czysty wysuszony węgiel potasowy rozpuszcza się w równej a nawet nieco mniejszej ilości wody, więc należy dodawać węglanu potasowego nieco więcej, przyczem część jego powinna pozostać nierozpuszczona. Oczywiście ilość zużywanego węglanu potasowego zależy nie tylko od ilości cieczy, ale również od zawartości alkoholu: im większe jest stężenie alkoholu, tym mniej będzie wody, która rozpuszcza węgiel potasowy. Z drugiej strony ilość zużywana będzie zależna od stopnia zwilgotnienia węglanu potasowego. Dlatego należy używać odczynnik zupełnie wysuszony.

K o h n - A b r e s t i C o n i v e r <sup>29)</sup> zalecają dodawać półtora raza więcej węglanu potasowego, niż jest cieczy wodnoalkoholowej. Wydzielona w tych warunkach warstwa alkoholowa według autorów zawiera na objętość około 91.2% alkoholu bezwodnego; resztę stanowi wodny roztwór węglanu potasowego. Według N a g a i L a l a <sup>30)</sup> warstwa alkoholowa zawiera na 4 cząsteczki

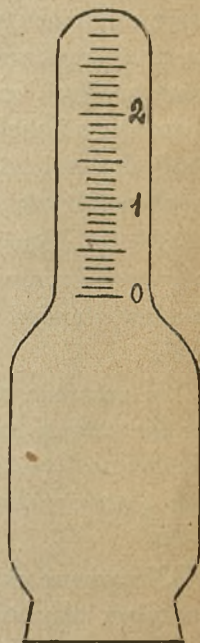
<sup>29)</sup> I. C o n i v e r. Contribution à la recherche toxicologique de l'alcool 58 (1931).

<sup>30)</sup> N. Ch. N a g i P. L a l. Jahresb. Pharm. 1919, str. 380.



alkoholu 1 cząsteczkę wody i po odparowaniu nie pozostawia pozostałości, czyli że nie zawiera węglanu potasowego. Ciężar właściwy warstwy alkoholowej wynosił 0,8196, co według autorów odpowiada 94.06% objętościowych lub 91.09% wagowych alkoholu etylowego.

Oznaczenie alkoholu w destylatach wykonywałem zapomocą tej metody, biorąc po 10 cm<sup>3</sup> roztworu i dodając 13—15 g wysuszonego węglanu potasowego. Dla porównania otrzymanych wyników wykonałem szereg prób w takich samych warunkach z roztworami o wiadomem stężeniu alkoholu. W tym celu przyrządziłem szereg roztworów, rozcieńczając wodą w kolbach miarowych odmierzone ilości alkoholu bezwodnego. W 10 cm<sup>3</sup> najsłabszego roztworu było 0,15 cm<sup>3</sup> alkoholu bezwodnego (= 1,5% na objętość), a najmocniejszy roztwór zawierał 3 cm<sup>3</sup> alkoholu (= 30% na objętość). Doświadczenia prowadziłem w specjalnych naczynkach (patrz rysunek) o ogólnej objętości około 17 cm<sup>3</sup>, przyczem zwężona część miała około 3 cm<sup>3</sup> objętości i była podzielona na  $\frac{1}{20}$  cm<sup>3</sup>. Do oznaczania alkoholu w stężeniach przewyższających 20% używałem podobnych naczynek, lecz zwężona część była nieco pojemniejsza z podziałką na  $\frac{1}{10}$  cm<sup>3</sup>. Naczynka miały takie wymiary, że można je było umieścić w wirówce elektrycznej.



Dla wykonania oznaczenia odmierzałem do naczynka 10 cm<sup>3</sup> cieczy i dodawałem stopniowo, porcjami około 2 g, odważony węgiel potasowy, zamykając za każdym razem naczynko zwykłym korkiem i wstrząsając zawartość. Ponieważ rozpuszczanie węglanu potasowego odbywa się z wydzielaniem się ciepła, więc nie należy od razu dodawać całej ilości odważonego odczynnika, żeby uniknąć straty alkoholu wskutek zbytniego ogrzania cieczy. Po dodaniu węglanu potasowego prawie całkowicie napełnione i szczelnie zamknięte naczynko, po skłóceniu mieszaniny, stawiałem korkiem w dół do wirówki. Po parominutowem wirowaniu i ostygnięciu płynu odczytywałem objętość warstwy alkoholowej.

wej. Gdyby po dodaniu węgla potasowego naczynko nie było dostatecznie napełnione, należy dodać perełek szklanych, zamknąć korkiem, skłócić i postępować w sposób wyżej podany.

Oznaczenie można wykonać bez wirówki, odczytując objętość warstwy alkoholowej po odstaniu się i zupełnem rozdzieleniu się cieczy. Należy tylko w tym wypadku unikać dodawania zbyt dużego nadmiaru węgla potasowego, gdyż wtedy przylepia się on do ścianek naczynia, a częściowo spływa na powierzchnię warstwy wodnej, co bardzo utrudnia dokładne określenie objętości warstwy alkoholowej. Jeżeli nie chodzi o dokładne oznaczanie małych ilości, można używać zwykłych odpowiednio kalibrowanych próbowek o średnicy około 14 mm.

Wyniki doświadczeń podano w tablicy IV. Przedostatnią kolumnę obliczono z ilości odczytanej, przyjmując, że alkohol bezwodny stanowi 91% objętości wydzielonej warstwy alkoholowej.

Na zasadzie otrzymanych wyników można przyjąć, że w wypadku użycia zupełnie wysuszonego odczynnika wystarcza dodawać na 1 część badanego płynu 1,25 części węgla potasowego, a przy większych stężeniach alkoholu nawet 1 część odczynnika.

Otrzymane rezultaty wskazują również, że ilość wydzielonej warstwy alkoholowej była zawsze nieco mniejsza od ilości dodanego alkoholu bezwodnego, i że przy doświadczeniach z jednakowymi objętościami cieczy ( $10 \text{ cm}^3$ ) strata objętości była prawie zawsze jednakowa (około  $0,1 \text{ cm}^3$ ) niezależnie od stężenia roztworu. Oczywiście względna strata alkoholu jest tym większa, im mniejsze jest jego stężenie. Wprowadzając odpowiednią poprawkę, można tą metodą oznaczać z dostateczną dokładnością alkohol etylowy w płynach wodnych.

Destylaty narządów są zwykle kwaśne, wskutek czego po dodaniu węgla potasowego następuje wydzielanie się bezwodnika kwasu węglowego. Należy więc w tym wypadku zachować ostrożności i nie korkować naczynek lub próbowek przed wydzieleniem się gazu.

TABLICA IV.

Dodano	Użyto		Wyniki			
	Alkohol bezw.	Roztworu	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Odczytano	Strata	Obliczono alkoholu bezw.
cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>	g	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>	%
0,15	10	10	ok. 0,05	0,10	—	—
"	"	12,5	" 0,05	0,10	—	—
"	"	15	" 0,05	0,10	—	—
0,20	10	10	0,10	0,10	0,09	45
"	"	12,5	0,10	0,10	0,09	45
"	"	12,5	0,12	0,08	0,11	55
"	"	15	0,10	0,10	0,09	45
0,25	10	10	0,12	0,13	0,11	44
"	"	10	0,13	0,12	0,12	48
"	"	12,5	0,15	0,10	0,14	56
"	"	15	0,15	0,10	0,14	56
0,50	10	10	0,35	0,15	0,32	64
"	"	12,5	0,40	0,10	0,36	72
"	"	15	0,40	0,10	0,36	72
"	"	15	0,42	0,08	0,38	76
0,75	10	10	0,63	0,12	0,57	76
"	"	12,5	0,63	0,12	0,57	76
"	"	12,5	0,65	0,10	0,59	79
"	"	15	0,63	0,12	0,57	76
1,00	10	10	0,90	0,10	0,82	82
"	"	12,5	0,90	0,10	0,82	82
"	"	15	0,90	0,10	0,82	82
1,25	10	10	1,10	0,15	0,99	80
"	"	10	1,15	0,10	1,04	83
"	"	12,5	1,15	0,10	1,04	83
"	"	15	1,17	0,08	1,06	85
1,50	10	10	1,40	0,10	1,27	85
"	"	12,5	1,40	0,10	1,27	85
"	"	12,5	1,45	0,05	1,32	88
"	"	15	1,40	0,10	1,27	85
2,00	10	10	1,90	0,10	1,73	86
"	"	12,5	1,90	0,10	1,73	86
"	"	12,5	1,92	0,08	1,75	87
"	"	15	1,90	0,10	1,73	86
2,50	10	10	2,40	0,10	2,18	87
"	"	15	2,40	0,10	2,18	87
3,00	10	10	2,80	0,20	2,55	85
"	"	10	2,90	0,10	2,64	88

*Ilościowe oznaczanie alkoholu dwuchromianem potasowym.*

Oznaczanie wykonywałem metodą Nicloux, stosując niekiedy modyfikację Kohn-Abresta.

**Metoda Nicloux.** Do próbówki lub małej kolbki odmierza się 5 cm<sup>3</sup> płynu wodno-alkoholowego, dodaje się 0,1—0,2 cm<sup>3</sup> roztworu dwuchromianu potasowego, zawierającego 19 g soli w 1 litrze, a następnie dodaje się porcjami 4,5—6 cm<sup>3</sup> stęż. kwasu siarkowego (zużywałem zwykle 5 cm<sup>3</sup>), przyczem mieszanina ogrzewa się. W wypadku odbarwienia się płynu dodaje się z biurety małymi porcjami roztworu dwuchromianu, mieszając płyn a następnie ogrzewając go do wrzenia. Powtarza się to do chwili, kiedy niebiesko-zielone zabarwienie przejdzie w trwałe żółto-zielone, co wskazuje na pewien nadmiar dwuchromianu, a zatem na koniec utleniania.

Stężenie alkoholu nie powinno być większe, jak 2 cm<sup>3</sup> bezwodnego alkoholu w 1 litrze, a ilość roztworu dwuchromianu potasowego zużytego na 5 cm<sup>3</sup> badanej cieczy nie powinna przewyższać 2 cm<sup>3</sup>. W przeciwnym wypadku roztwory alkoholowe należy odpowiednio rozcieńczyć.

Celem sprawdzenia otrzymanego rezultatu zaleca się wykonać dwie nowe próby, biorąc do każdej po 5 cm<sup>3</sup> badanego roztworu. Do jednej próbówki dodaje się odrazu roztwór dwuchromianu w ilości o 0,1 cm<sup>3</sup> do 0,2 cm<sup>3</sup> mniejszej, niż zużyto przy pierwszej próbie, przyczem po dodaniu kwasu siarkowego i zmieszaniu zazwyczaj występuje niebiesko-zielone zabarwienie. W tym wypadku należy dodać do drugiej próbówki nieco więcej roztworu dwuchromianu (o 0,05 cm<sup>3</sup>) niż do poprzedniej i, o ile po dodaniu kwasu siarkowego znów wystąpi niebiesko-zielone zabarwienie, do gorącego roztworu dodawać kroplami roztworu dwuchromianu do wystąpienia żółto-zielonego zabarwienia. Przez porównanie zabarwienia trzeciej próbówki z dwoma poprzednimi dosyć łatwo uchwycić koniec reakcji.

W podanych warunkach 1 cm<sup>3</sup> roztworu dwuchromianu potasowego (19 g w 1 litrze), zużytego na utlenienie alkoholu w 5 cm<sup>3</sup> cieczy, odpowiada zawartości 1 cm<sup>3</sup> bezwodnego alkoholu w 1 litrze, albo zawartości 0,005 cm<sup>3</sup> alkoholu w 5 cm<sup>3</sup> badanego roztworu.

**Modyfikacja Kohn - Abresta.** Do szeregu próbó-

wiek dodaje się po 5 cm<sup>3</sup> badanej cieczy, następnie wzrastające ilości roztworu dwuchromianu potasowego (0,1 cm<sup>3</sup>; 0,2 cm<sup>3</sup> i t. d.), wreszcie po 6 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego. Miesza się zawartość każdej próbówki, zamyka korkiem i obserwuje się zabarwienie po upływie kwadransa.

Celem oznaczenia metodą Nicloux alkoholu względnie innych substancyj redukujących, zlewałem do kolby destylacyjnej wydzieloną górną warstwę jak również wodny roztwór węgla potasowego, dodawałem około 12 cm<sup>3</sup> wody i oddestylowywałem 10 cm<sup>3</sup> płynu. Destylat, który nieraz opalizował, mieszałem z równą objętością 10% roztworu węgla potasowego i ponownie poddawałem destylacji, zbierając 10 cm<sup>3</sup> przezroczystego płynu, w którym oznaczałem alkohol metodą Nicloux, rozcieńczając w razie potrzeby destylat wodą.

Destylacja z węglanem potasowym miała na celu uwolnienie destylatów od lotnych związków redukujących o charakterze kwasowym, tak jak przez poprzednie destylacje zakwaszonych roztworów starano się uwolnić destylaty od lotnych związków zasadowych. Według Conivera<sup>31)</sup> dwie destylacje z węglanem potasowym wystarczają do usunięcia kwaśnych związków redukujących.

## DOŚWIADCZENIA Z NARZĄDAMI PSÓW.

NARZĄDY A (nerki, płuca, serce, śledziona i wątroba),

### *Grupa I. Narządy w stanie naturalnym.*

a) Narządy świeże analizowane na drugi dzień. Wygląd zupełnie świeży, zapach normalny, odczyn kwaśny. Odważono 500 g, dodano 600 cm<sup>3</sup> wody i 5 g kwasu winowego. Początek destylacji w temp. 98°. Odczyn destylatów kwaśny. Z K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nie było warstwy wydzielonej.

b) Narządy przechowywane 1 miesiąc w chłodni w temp. około 0°. Wygląd prawie niezmieniony, zapach nieco gnilny, odczyn kwaśny. Odważono 500 g, dodano 600 cm<sup>3</sup> wody i 5 g kwasu winowego. Początek destylacji w temp.

---

<sup>31)</sup> I. Coniver. Contribution à la recherche toxicologique de l'alcool 65 (1931).

98°. Odczyn destylatów kwaśny. Z  $K_2CO_3$  nie było warstwy wydzielonej.

c) Narządy przechowywane 2 miesiące w laboratorjum w temp. do + 18°. Wygląd rozłożony, zapach nieprzyjemny, odczyn zasadowy. Odważono 480 g, dodano 600 cm<sup>3</sup> wody i zakwaszono 5 g kwasu winowego. Początek destylacji w temp. 97°. Pierwszy destylat o odczynie zasadowym został zakwaszony kwasem winowym, drugi i trzeci destylaty były obojętne; znów dodano kwasu winowego i otrzymano czwarty destylat o odczynie słabo kwaśnym; zapach destylatów nieprzyjemny, ostry. Z 10 cm<sup>3</sup> destylatu (= 384 g narządów) wydzielono zapomocą  $K_2CO_3$  około 0,1 cm<sup>3</sup> cieczy.

d) Narządy przechowywane 4<sup>1/2</sup> miesiące w laboratorjum w temp. do + 22°. Wygląd rozłożony brunatno-czarny, zapach nieprzyjemny, odczyn zasadowy. Odważono 500 g, dodano 600 cm<sup>3</sup> wody i 10 g kwasu winowego. Początek destylacji w temp. 97°. Pierwszy destylat miał odczyn zasadowy, wskutek czego zakwaszono go kwasem winowym. Reszta destylatów miała odczyn kwaśny i zapach nieprzyjemny. Z 10 cm<sup>3</sup> destylatu (= 400 g narządów) wydzielono zapomocą  $K_2CO_3$  mniej jak 0,1 cm<sup>3</sup> cieczy.

e) Narządy przechowywane 6<sup>1/2</sup> miesięcy w chłodni w temp. około 0°. Wygląd górnej części szary spleśniały, dolnej części dosyć świeży, zapach nieco gnilny, odczyn słabo zasadowy. Odważono 460 g, dodano 580 cm<sup>3</sup> wody i około 10 g kwasu winowego. Początek destylacji w temp. 98°. Do pierwszego destylatu dodawano kwasu winowego. Wszystkie destylaty miały odczyn słabo kwaśny i zapach dosyć nieprzyjemny. Z 10 cm<sup>3</sup> destylatu (= 368 g narządów) wydzielono zapomocą  $K_2CO_3$  nieco więcej jak 0,1 cm<sup>3</sup> cieczy.

### *Grupa II. Narządy z eterem (5 cm<sup>3</sup> na 500 g).*

a) Narządy świeże analizowane po 3 dniach. Wygląd świeży, zapach eterowy, odczyn kwaśny. Odważono 500 g, dodano 600 cm<sup>3</sup> wody i 5 g kwasu winowego. Początek destylacji w temp. 34° — 35°. Odczyn destylatów kwaśny, zapach eterowy. Na powierzchni czwartego destylatu było około 1 cm<sup>3</sup> eteru, część którego ulotniła się przy odmierzaniu roztworu, a reszta

wskutek ogrzania cieczy po dadaniu węglanu potasowego. Z  $K_2CO_3$  nie było warstwy wydzielonej.

b) Narządy przechowywane 34 dni w chłodni w temp. około  $0^\circ$ . Wygląd dosyć świeży, zapach słaby eterowy, odczyn kwaśny. Odważono 500 g, dodano  $600\text{ cm}^3$  wody i 5 g kwasu winowego. Początek destylacji w temp.  $35^\circ$ . Odczyn destylatów kwaśny, zapach niewyraźny. Na powierzchni czwartego destylatu było nieco eteru, który się ulotnił przy odmierzaniu cieczy. Z  $K_2CO_3$  nic się nie wydzieliło.

c) Narządy przechowywane  $2\frac{1}{4}$  miesiąca w laboratorjum w temp. do  $+18^\circ$ . Wygląd nieświeży, zapach nieco nieprzyjemny niecharakterystyczny, odczyn zasadowy. Odważono 480 g, dodano  $600\text{ cm}^3$  wody i mocno zakwaszono kwasem winowym. Początek destylacji w temp.  $92^\circ$ . Odczyn pierwszego destylatu słabo zasadowy, dodano kwasu winowego; odczyn reszty destylatów słabo kwaśny, zapach słaby niecharakterystyczny. Z  $10\text{ cm}^3$  destylatu (= 384 g narządów) wydzielono zapomocą  $K_2CO_3$  nieco mniej jak  $0,1\text{ cm}^3$  cieczy.

d) Narządy przechowywane  $4\frac{1}{2}$  miesiące w laboratorjum w temp. do  $+22^\circ$ . Wygląd brunatno-fioletowy, w górnej części brunatny, zapach nieprzyjemny, odczyn mocno zasadowy. Odważono 480 g, dodano  $600\text{ cm}^3$  wody i 10 g kwasu winowego. Początek destylacji w temp.  $95^\circ$ . Odczyn destylatów kwaśny, zapach nieprzyjemny. Z  $10\text{ cm}^3$  destylatu (= 384 g narządów) wydzielono zapomocą  $K_2CO_3$  przeszło  $0,15\text{ cm}^3$  cieczy.

e) Narządy przechowywane  $6\frac{1}{2}$  miesięcy w chłodni w temp. około  $0^\circ$ . Wygląd górnej połowy brunatny, dolnej czerwony świeży, zapach słaby niewyraźny, odczyn słabo kwaśny. Odważono 360 g, dodano  $560\text{ cm}^3$  wody i 8 g kwasu winowego. Początek destylacji w temp.  $94^\circ$ — $95^\circ$ . Odczyn destylatów słabo kwaśny, zapach niewyraźny. Z  $10\text{ cm}^3$  destylatu (= 288 g narządów) wydzielono zapomocą  $K_2CO_3$  nieco mniej, jak  $0,1\text{ cm}^3$  cieczy.

*Grupa III. Narządy z alkoholem bezwodnym ( $2,5\text{ cm}^3$  na 500 g).*

a) Narządy świeże analizowane po 4 dniach. Wygląd świeży, zapach niecharakterystyczny, odczyn kwaśny. Odważono 500 g, dodano  $600\text{ cm}^3$  wody i 5 g kwasu winowego. Początek

destylacji w temp. 78°—80°. Odczyn destylatów kwaśny, zapach słaby niecharakterystyczny. Z 10 cm<sup>3</sup> destylatu (= 400 g narządów) wydzielono zapomocą K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1,7 cm<sup>3</sup> cieczy.

b) Narządy przechowywane 36 dni w chłodni w temp. około 0°. Wygląd dosyć świeży, zapach po otwarciu słoja dosyć przyjemny aromatyczny, odczyn kwaśny. Odważono 500 g, dodano 600 cm<sup>3</sup> wody i 5 g kwasu winowego. Początek destylacji w temp. 85°. Odczyn destylatów słabo kwaśny, zapach nieokreślony. Z 10 cm<sup>3</sup> destylatu (= 400 g narządów) wydzielono zapomocą K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1,3 cm<sup>3</sup> cieczy.

c) Narządy przechowywane 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> miesiące w laboratorium w temp. do + 18°. Wygląd brunatnoczarny, zapach nieprzyjemny, odczyn mocno zasadowy. Odważono 480 g, dodano 600 cm<sup>3</sup> wody i 7 g kwasu winowego. Początek destylacji w temp. 90°. Pierwszy destylat o odczynie zasadowym mocno zakwaszono kwasem winowym. Odczyn reszty destylatów kwaśny, zapach dosyć nieprzyjemny. Z 10 cm<sup>3</sup> destylatu (= 384 g narządów) wydzielono zapomocą K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,4 cm<sup>3</sup> cieczy.

d) Narządy przechowywane 4<sup>1</sup>/<sub>2</sub> miesiące w laboratorium w temp. do + 22°. Wygląd rozłożony, zapach nieprzyjemny, odczyn zasadowy. Odważono 470 g, dodano 600 cm<sup>3</sup> wody i 10 g kwasu winowego. Początek destylacji w temp. 92°. Pierwszy destylat o odczynie słabo zasadowym zakwaszono kwasem winowym. Odczyn reszty destylatów kwaśny, zapach nieprzyjemny. Z 10 cm<sup>3</sup> destylatu (= 376 g narządów) wydzielono zapomocą K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,25 cm<sup>3</sup> cieczy.

e) Narządy przechowywane 6<sup>1</sup>/<sub>2</sub> miesięcy w chłodni w temp. około 0°. Wygląd dosyć świeży, górna część brunatna, zapach dosyć przyjemny aromatyczny, odczyn wyraźnie kwaśny. Odważono 440 g, dodano 580 cm<sup>3</sup> wody i 9 g kwasu winowego. Początek destylacji w temp. 90°. Odczyn destylatów słabo kwaśny, zapach niewyraźny. Z 10 cm<sup>3</sup> destylatu (= 352 g narządów) wydzielono zapomocą K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,25 cm<sup>3</sup> cieczy.

Rezultaty, otrzymane z węglanem potasowym i dwuchromianem potasowym, przeliczono na 1000 g narządów i podano w tabelicy V. Dwuchromian, zużyty na utlenienie zarówno alkoholu etylowego jak i innych związków redukujących, przeliczono na alkohol bezwodny.



TABLICA V.

Zestawienie rezultatów przeliczonych na 1000 g narządów.

Grupa narządów	Przechowywanie		Początek destylacji w temp.	z $K_2CO_3$	z $K_2Cr_2O_7$
	miesiące	temp.		Odczytano $cm^3$	alkoh. bezw. $cm^3$
A I	a	świeże	98 <sup>0</sup>	0	0,03
	b	1      około 0 <sup>0</sup>	98 <sup>0</sup>	0	—
	c	2      do + 18 <sup>0</sup>	97 <sup>0</sup>	0,30	0,18
	d	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> do + 22 <sup>0</sup>	97 <sup>0</sup>	0,20	0,05
	e	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> około 0 <sup>0</sup>	98 <sup>0</sup>	0,35	0,04
A II	a	świeże	34 <sup>0</sup> — 35 <sup>0</sup>	0	0,03
	b	1 <sup>1</sup> / <sub>8</sub> około 0 <sup>0</sup>	35 <sup>0</sup>	0	0,04
	c	2 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> do + 18 <sup>0</sup>	92 <sup>0</sup>	0,20	0,15
	d	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> do + 22 <sup>0</sup>	95 <sup>0</sup>	0,45	0,17
	e	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> około 0 <sup>0</sup>	94 <sup>0</sup> — 95 <sup>0</sup>	0,30	0,06
A III	a	świeże	78 <sup>0</sup> — 80 <sup>0</sup>	4,20	4,30
	b	1 <sup>1</sup> / <sub>5</sub> około 0 <sup>0</sup>	85 <sup>0</sup>	3,20	3,30
	c	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> do + 18 <sup>0</sup>	90 <sup>0</sup>	1,00	1,00
	d	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> do + 22 <sup>0</sup>	92 <sup>0</sup>	0,65	0,30
	e	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> około 0 <sup>0</sup>	90 <sup>0</sup>	0,70	0,55

## NARZĄDY B (żołądek i kiszki).

## Grupa I. Narządy w stanie naturalnym.

a) Narządy świeże analizowane na drugi dzień. Wygląd świeży, zapach dosyć nieprzyjemny, odczyn kwaśny. Odważono 500 g, dodano 600 cm<sup>3</sup> wody i 5 g kwasu winowego. Początek destylacji w temp. 98<sup>0</sup>. Odczyn destylatów kwaśny, zapach nieprzyjemny. Z 10 cm<sup>3</sup> destylatu (= 400 g narządów) wydzielono zapomocą K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> blisko 0,1 cm<sup>3</sup> cieczy.

b) Narządy przechowywane 1 miesiąc w chłodni w temp. około 0<sup>0</sup>. Wygląd dosyć świeży, zapach nieprzyjemny, odczyn kwaśny. Odważono 500 g, dodano 600 cm<sup>3</sup> wody i 5 g kwasu winowego. Początek destylacji w temp. 98<sup>0</sup>. Odczyn destylatów kwaśny, zapach nieprzyjemny. Z 10 cm<sup>3</sup> destylatu (= 400 g narządów) wydzielono zapomocą K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,15 cm<sup>3</sup> cieczy.

c) Narządy przechowywane 2 miesiące

w laboratorium w temp. do  $+ 18^{\circ}$ . Wygląd wierzchniej części spleśniały, zapach dosyć nieprzyjemny, odczyn zasadowy. Odważono 470 g, dodano  $600 \text{ cm}^3$  wody i 5 g kwasu winowego. Początek destylacji w temp.  $97^{\circ}$ . Odczyn pierwszego destylatu zasadowy, dodano kwasu winowego; odczyn reszty destylatów słabo kwaśny, zapach nieprzyjemny. Z  $10 \text{ cm}^3$  destylatu (= 376 g narządów) wydzielono zapomocą  $\text{K}_2\text{CO}_3$  nieco więcej jak  $0,1 \text{ cm}^3$  cieczy.

d) Narządy przechowywane  $4\frac{1}{2}$  miesiące w laboratorium w temp. do  $+ 22^{\circ}$ . Wierzchnia część wyschnięta czerwonawa, zapach nieprzyjemny, odczyn zasadowy. Odważono 500 g, dodano  $600 \text{ cm}^3$  wody i 10 g kwasu winowego. Początek destylacji w temp.  $97^{\circ}$ — $97,5^{\circ}$ . Odczyn destylatów: pierwszego mocno zasadowy, drugiego słabo zasadowy, trzeciego obojętny i czwartego kwaśny; po każdej destylacji dodawano kwasu winowego; zapach destylatów nieprzyjemny. Z  $10 \text{ cm}^3$  destylatu (= 400 g narządów) wydzielono zapomocą  $\text{K}_2\text{CO}_3$  około  $0,15 \text{ cm}^3$  cieczy.

e) Narządy przechowywane  $6\frac{1}{2}$  miesięcy w chłodni w temp. około  $0^{\circ}$ . Wygląd dosyć świeży czerwonawy, góra szaro-żółta, zapach niewyraźny nie gnilny. Odczyn kwaśny. Odważono 430 g, dodano  $560 \text{ cm}^3$  wody i 10 g kwasu winowego. Początek destylacji w temp.  $98^{\circ}$ . Odczyn destylatów kwaśny, zapach nieokreślony. Z  $10 \text{ cm}^3$  destylatu (= 344 g narządów) wydzielono zapomocą  $\text{K}_2\text{CO}_3$  około  $0,15 \text{ cm}^3$  cieczy.

### Grupa II. Narządy z eterem (5 $\text{cm}^3$ na 500 g).

a) Narządy świeże analizowane po 4 dniach. Wygląd świeży, zapach eterowy (nie czysty), odczyn kwaśny. Odważono 500 g, dodano  $600 \text{ cm}^3$  wody i 5 g kwasu winowego. Początek destylacji w temp.  $34^{\circ}$ . Odczyn destylatów kwaśny, zapach mieszany eterowy i ostry. Na powierzchni czwartego destylatu było około  $0,6 \text{ cm}^3$  eteru, który ulotnił się częściowo przy odmierzeniu, a częściowo po dodaniu węglanu potasowego. Z  $10 \text{ cm}^3$  destylatu (= 400 g narządów) wydzielono zapomocą  $\text{K}_2\text{CO}_3$  nieco więcej jak  $0,1 \text{ cm}^3$  cieczy.

b) Narządy przechowywane 35 dni w chłodni w temp. około  $0^{\circ}$ . Wygląd dosyć świeży, zapach mieszany nieco eterowy, odczyn kwaśny. Odważono 490 g, dodano  $600 \text{ cm}^3$  wo-

dy i 5 g kwasu winowego. Początek destylacji w temp.  $34^{\circ}$ . Odczyn destylatów kwaśny, zapach nieokreślony. Na powierzchni czwartego destylatu było około  $0,5 \text{ cm}^3$  eteru, który ulotnił się jak pod a). Z  $10 \text{ cm}^3$  destylatu (= 392 g narządów) wydzielono zapomocą  $\text{K}_2\text{CO}_3$   $0,15 \text{ cm}^3$  cieczy.

c) Narządy przechowywane  $2\frac{1}{3}$  miesiące w laboratorjum w temp. do  $+ 18^{\circ}$ . Wygląd czerwonawy, zapach nie gnilny, odczyn słabo kwaśny. Odważono 480 g, dodano  $600 \text{ cm}^3$  wody i 5 g kwasu winowego. Początek destylacji w temp.  $95^{\circ}$ . Odczyn pierwszego destylatu obojętny; zakwaszono kwasem winowym; odczyn reszty destylatów bardzo słabo kwaśny, zapach nieokreślony. Z  $10 \text{ cm}^3$  destylatu (= 384 g narządów) wydzielono zapomocą  $\text{K}_2\text{CO}_3$  około  $0,1 \text{ cm}^3$  cieczy.

d) Narządy przechowywane  $4\frac{1}{2}$  miesiące w laboratorjum w temp. do  $+ 22^{\circ}$ . Wygląd dosyć świeży, górna część wyschnięta, zapach nieprzyjemny, odczyn słabo zasadowy. Odważono 400 g, dodano  $600 \text{ cm}^3$  wody i 10 g kwasu winowego. Początek destylacji w temp.  $97^{\circ}$ . Pierwszy destylat słabo zasadowy zakwaszono kwasem winowym; odczyn reszty destylatów kwaśny, zapach nieprzyjemny. Z  $10 \text{ cm}^3$  destylatu (= 320 g narządów) wydzielono zapomocą  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mniej jak  $0,1 \text{ cm}^3$  cieczy.

*Grupa III. Narządy z alkoholem bezwodnym ( $2,5 \text{ cm}^3$  na 500 g).*

a) Narządy świeże analizowane po 5 dniach. Wygląd świeży, zapach dosyć nieprzyjemny, odczyn kwaśny. Odważono 500 g, dodano  $600 \text{ cm}^3$  wody i 5 g kwasu winowego. Początek destylacji w temp.  $78^{\circ}$ — $82^{\circ}$ . Odczyn destylatów kwaśny, zapach dosyć nieprzyjemny. Z  $10 \text{ cm}^3$  destylatu (= 400 g narządów) wydzielono zapomocą  $\text{K}_2\text{CO}_3$   $1,8 \text{ cm}^3$  cieczy.

b) Narządy przechowywane 38 dni w chłodni w temp. około  $0^{\circ}$ . Wygląd dosyć świeży czerwonawy, górnej części szary; zapach po otwarciu słoja mieszany nieco aromatyczny, po zdjęciu górnej warstwy dosyć nieprzyjemny; odczyn kwaśny. Odważono 500 g, dodano  $600 \text{ cm}^3$  wody i 5 g kwasu winowego. Początek destylacji w temp.  $85^{\circ}$ — $86^{\circ}$ . Odczyn destylatów kwaśny, zapach dosyć nieprzyjemny. Z  $10 \text{ cm}^3$  destylatu (= 400 g narządów) wydzielono zapomocą  $\text{K}_2\text{CO}_3$   $1,35 \text{ cm}^3$  cieczy.

c) Narządy przechowywane 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> miesiące w laboratorjum w temp. do + 18°. Wygląd czerwono-szary, zapach dosyć nieprzyjemny, odczyn słabo zasadowy. Odważono 480 g, dodano 600 cm<sup>3</sup> wody i 5 g kwasu winowego. Początek destylacji w temp. 94°. Pierwszy destylat o odczynie zasadowym zakwaszono kwasem winowym, odczyn reszty destylatów kwaśny, zapach dosyć nieprzyjemny. Z 10 cm<sup>3</sup> destylatu (= 384 g narządów) wydzielono zapomocą K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,25 cm<sup>3</sup> cieczy.

d) Narządy przechowywane 4<sup>1</sup>/<sub>2</sub> miesiące w laboratorjum w temp. do + 22°. Wygląd czerwono-szary, górnej części żółty, zapach nieprzyjemny, odczyn zasadowy. Odważono 420 g, dodano 600 cm<sup>3</sup> wody i 12 g kwasu winowego. Początek destylacji w temp. 96°. Pierwszy destylat o odczynie słabo zasadowym zakwaszono kwasem winowym, odczyn reszty destylatów kwaśny, zapach mniej nieprzyjemny. Z 10 cm<sup>3</sup> destylatu (= 336 g narządów) wydzielono zapomocą K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mniej jak 0,1 cm<sup>3</sup> cieczy.

e) Narządy przechowywane 6<sup>1</sup>/<sub>2</sub> miesięcy w laboratorjum w temp. około 0°. Wygląd dosyć świeży, górnej części szaro-żółty, zapach nie gnilny, odczyn prawie obojętny. Odważono 200 g, dodano 420 cm<sup>3</sup> wody i 8 g kwasu winowego. Początek destylacji w temp. 96°. Odczyn destylatów słabo kwaśny, zapach nieokreślony nie gnilny. Z 10 cm<sup>3</sup> destylatu (= 160 g narządów) wydzielono zapomocą K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mniej jak 0,1 cm<sup>3</sup> cieczy.

Rezultaty, otrzymane z węglanem potasowym i dwuchromianem potasowym, przeliczono na 1000 g narządów i podano w tablicy VI. Dwuchromian, zużyty na utlenienie zarówno alkoholu etylowego jak i innych związków redukujących, przeliczono na alkohol bezwodny.

Jak widać z tablic V i VI, w temp. 98° zaczynały przechodzić pierwsze krople destylatów, otrzymywanych ze wszystkich narządów, analizowanych w stanie naturalnym (A I, B I), zarówno świeżych jak i przechowywanych w chłodni. Przy badaniu tych samych narządów, przechowywanych w laboratorjum i będących w stanie silnego rozkładu, destylacja zaczynała się w temperaturze nieco niższej: 97°.

TABLICA VI.

Zestawienie rezultatów, przeliczonych na 1000 g narządów.

Grupa narządów	Przechowywanie		Początek destylacji w temp.	z $K_2CO_3$	z $K_2Cr_2O_7$
	miesiące	temp.		odczytano	alkoh. bezw.
				$cm^3$	$cm^3$
B I	a	świeże	98°	0,30	0,04
	b	1      około 0°	98°	0,40	—
	c	2      do + 18°	97°	0,35	0,13
	d	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> do + 22°	97°	0,40	0,10
	e	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> około 0°	98°	0,40	0,06
B II	a	świeże	34°	0,30	0,05
	b	1 <sup>1</sup> / <sub>6</sub> około 0°	34°	0,40	0,08
	c	2 <sup>1</sup> / <sub>3</sub> do + 18°	95°	0,25	0,09
	d	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> do + 22°	97°	0,25	0,05
	e	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> około 0°	—	—	—
B III	a	świeże	78° — 82°	4,50	4,20
	b	1 <sup>1</sup> / <sub>3</sub> około 0°	85° — 86°	3,30	3,10
	c	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> do + 18°	94°	0,65	0,35
	d	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> do + 22°	96°	0,25	0,08
	e	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> około 0°	96°	0,45	0,20

Destylaty otrzymane ze świeżych narządów, zawierających eter (10  $cm^3$  w 1000 g) i alkohol etylowy (5  $cm^3$  w 1000 g), zaczynały przechodzić w temperaturze wrzenia tych cieczy. W miarę ulatniania się eteru i alkoholu przy przechowywaniu narządów znacznie wzrastała temperatura początku destylacji, jednakże była ona zwykle nieco niższa od otrzymanej z destylatami narządów badanych w stanie naturalnym; przytem przy badaniu narządów, zawierających alkohol, równoległe ze wzrostem temperatury destylacji następowało zmniejszanie się objętości warstwy alkoholowej, wydzielonej zapomocą węgla potasowego.

Próby z węglanem potasowym destylatów, otrzymanych z narządów A (nerki, płuca, śledziona, serce i wątroba), badanych w stanie naturalnym, czy to świeżych, czy przechowywanych około miesiąca w chłodni (A I a, b), zupełnie nie wykazały cieczy wydzielonej na powierzchni. Podobnie było z destylatami tych samych narządów, zawierających eter (A II a, b), główna

część którego ulatniała się podczas czterokrotnej destylacji, a reszta ulatniała się częściowo przy odmierzaniu destylatu, częściowo przy dodawaniu węgla potasowego, przyczem ciecz zawsze się nieco ogrzewa. Te same narządy (*A I*, *A II*), przechowywane przez dłuższy czas, zarówno w laboratorjum (2—4<sup>1/2</sup> mies.) jak i w chłodni (6<sup>1/2</sup> mies.), zawsze dawały niewielkie ilości wydzielonej cieczy, która miała wygląd tłusty.

Destylaty otrzymane ze wszystkich analizowanych narządów *B* (żóładek i kiszki), zarówno w stanie naturalnym jak i zawierających eter, zawsze dawały z węglanem potasowym niewielkie ilości wydzielonej cieczy o tłustym wyglądzie.

Rezultaty oznaczenia metodą Nicloux, po uprzednim oddzieleniu substancyj kwaśnych przez dwukrotną destylację z węglanem potasowym, wykazały, że w destylatach świeżych narządów (*A I a*, *A II a*, *B I a*, *B II a*), do których nie dodano alkoholu, znaleziona ilość substancyj redukujących, obliczonych jako alkohol etylowy, była nieznaczna i nie przewyższała 0,03<sup>0/100</sup> dla narządów *A* i 0,05<sup>0/100</sup> dla narządów *B*. Gnijące narządy zazwyczaj dawały wyższe liczby.

Destylat ze świeżych narządów *A* (wątroba i inne), zawierających w 1000 g 5 cm<sup>3</sup> alkoholu bezwodnego, dał przy próbie z węglanem potasowym 4,2 cm<sup>3</sup> warstwy alkoholowej, co z poprawką wynosi około 4,4 cm<sup>3</sup>; metodą Nicloux znaleziono 4,3 cm<sup>3</sup> alkoholu bezwodnego, otrzymano zatem 86% do 88<sup>0/100</sup> ilości dodanej. Destylat ze świeżych narządów *B* (żóładek i kiszki), zawierających w 1000 g 5 cm<sup>3</sup> alkoholu bezwodnego, dał 4,5 cm<sup>3</sup> warstwy alkoholowej, co z poprawką wyniosłoby około 4,7 cm<sup>3</sup>, podczas gdy metodą Nicloux znaleziono tylko 4,2 cm<sup>3</sup> alkoholu bezwodnego. Jednakże różnica znacznie się zmniejszy, jeżeli uwzględnić, że i destylaty tych narządów (*B I a*, *B II a*), nawet świeżych i bez dodatku alkoholu, zawsze dawały około 0,3 cm<sup>3</sup> wydzielonej cieczy. Wprowadzając tę poprawkę otrzymuje się 4,4 cm<sup>3</sup> warstwy alkoholowej, czyli że znaleziono 85% do 88% ilości dodanej.

Podczas przechowywania narządów ilość alkoholu się zmniejszała. W narządach przechowywanych w chłodni znaleziono: po 5 tygodniach 62% do 68% ilości dodanej, a po 6<sup>1/2</sup> miesiącach w narządach *A* około 10%, w narządach *B* zaledwie ślady. W narządach przechowywanych w temperaturze pokojowej zna-

leżono: po 2<sup>1/2</sup> miesiącach 5% do 16% ilości dodanej, a po 4<sup>1/2</sup> miesiącach co najwyżej ślady.

## STRESZCZENIE I WNIOSKI.

1. Próba z węglanem potasowym pozwala oznaczać z dostateczną dokładnością alkohol w płynach wodnoalkoholowych. Do 10 cm<sup>3</sup> badanego płynu o obojętnym odczynie wystarcza dodawać 12,5 g wysuszonego czystego węglanu potasowego, a przy większych stężeniach alkoholu, 20% i więcej, 10 g tegoż odczynnika. Objętości cieczy alkoholowej, wydzielonej z 10 cm<sup>3</sup> roztworów o różnym stężeniu alkoholu, były zawsze około 0,1 cm<sup>3</sup> mniejsze od dodanych objętości alkoholu bezwodnego.

2. W destylatach, otrzymanych ze świeżych narządów, próba z węglanem potasowym i metodą Nicloux (po usunięciu kwaśnych i zasadowych lotnych substancyj redukujących) znaleziono 85% do 88% uprzednio dodanego alkoholu.

3. Przy przechowywaniu narządów, zarówno w chłodni jak i w temperaturze pokojowej, ilość alkoholu zawsze się zmniejszała. Przechowując w chłodni znaleziono: po 5 tygodniach 62% do 68% ilości dodanej, a po 6<sup>1/2</sup> miesiącach w jednej próbie około 10%, a w drugiej próbie zaledwie ślady. Przechowując w temperaturze pokojowej znaleziono: po 2<sup>1/2</sup> miesiącach (temp. 12° — 18°) 5% do 16% ilości dodanej, a po 4<sup>1/2</sup> miesiącach (temp. 12° — 22°) co najwyżej ślady.

4. Niewielka zawartość eteru w narządach nie przeszkadza oznaczaniu alkoholu zapomocą węglanu potasowego w destylatach, otrzymanych w zwykłych warunkach toksykologiczno-sądowych, gdyż większa część eteru ulatnia się podczas kilkakrotnej destylacji, a reszta ulatnia się przy rozpuszczaniu węglanu potasowego, wskutek niewielkiego ogrzania się roztworu.

5. Mieszanina nerek, płuc, serca, śledziony i wątroby — bądź w stanie naturalnym, bądź z dodatkiem eteru, analizowana zaraz po otrzymaniu lub po jednomiesięcznym przechowywaniu w chłodni — dawała destylaty, z których przy próbie z węglanem potasowym nie otrzymywano zupełnie cieczy wydzielonej.

Te same narządy, rozkładające się wskutek dłuższego przechowywania bądź w chłodni (6<sup>1/2</sup> mies.), bądź w temperaturze pokojowej (2—4<sup>1/2</sup> mies.), dawały destylaty, z których węglan po-

tasowy wydzielał niewielkie ilości cieczy o tłustym wyglądzie. Podobnie zachowywały się destylaty, otrzymane z żołądka i kiszek, zarówno świeżych jak i gnijących, które zawsze dawały niewielką tłustą warstwę, pływającą na powierzchni. Po przeliczeniu na 1000 g narządów otrzymywano od 0,2 cm<sup>3</sup> do 0,45 cm<sup>3</sup> cieczy wydzielonej, podczas gdy metodą Nicloux, po oddzieleniu lotnych substancyj kwaśnych i zasadowych, znajdowano znacznie mniejsze ilości związków redukujących, obliczonych jako alkohol etylowy.

6. W destylatach świeżych narządów, oczyszczonych od lotnych związków kwaśnych i zasadowych, znaleziono tylko nieznaczne ilości substancyj redukujących, oznaczonych metodą Nicloux i obliczonych jako alkohol etylowy: 0,05‰ w mieszaninie żołądka i kiszek i 0,03‰ w innych narządach. W gnijących narządach ilości te były znacznie większe i dochodziły do 0,18‰.

7. Ponieważ w destylatach, otrzymanych z narządów, są zazwyczaj lotne kwasy tłuszczowe, które tworzą sole z węglanem potasowym, a po dodaniu nadmiaru odczynnika mogą się wydzielać na powierzchni roztworu, uważam za wskazane oddzielać te kwasy przed próbą na alkohol. W tym celu ostatnią kolejną destylację można wykonać po uprzednim zalkalizowaniu cieczy węglanem potasowym.

8. Przy analizowaniu wszystkich narządów w stanie naturalnym, tak świeżych jak i przechowywanych w chłodni nawet w ciągu 6<sup>1</sup>/<sub>2</sub> miesięcy, destylacja zaczynała się w temp. 98°. Przy badaniu tych samych narządów, przechowywanych w temperaturze pokojowej i mocno rozłożonych, destylacja zaczynała się w temp. 97°.

Destylaty ze świeżych narządów, zawierających eter (10 cm<sup>3</sup> w 1000 g) i alkohol (5 cm<sup>3</sup> w 1000 g), zaczynały przechodzić w temperaturze wrzenia tych cieczy. W miarę ulatniania się eteru i alkoholu przy przechowywaniu narządów, destylacja zaczynała się w coraz wyższej temperaturze, która była jednak zwykle nieco niższa od temperatury destylatów, otrzymanych z narządów normalnych; przytem przy badaniu narządów, zawierających alkohol, równoległe ze wzrostem temperatury początku destylacji obserwowano zmniejszanie się objętości warstwy alkoholowej, wydzielonej z destylatów przez węglan potasowy.



9. Wszystkie destylaty otrzymane z narządów dawały dodatnią próbę jodoformową.

Destylaty z żołądka i kiszek zawsze dawały tę próbę na zimno i otrzymywane osady jodoformu były całkowicie lub częściowo bezpostaciowe, nawet w wypadku analizy zupełnie świeżych narządów.

Destylaty z wątroby i innych narządów dawały z reguły kryształiczne osady jodoformu, i tylko narządy bardzo długo przechowywane (4<sup>1</sup>/<sub>2</sub> mies. w temperaturze pokojowej i 6<sup>1</sup>/<sub>2</sub> mies. w chłodni) dawały osady jodoformu częściowo lub całkowicie bezpostaciowe; przytem destylaty z narządów świeżych lub przechowywanych około miesiąca w chłodni, do których nie dodano alkoholu, dawały próbę jodoformową dopiero po ogrzaniu roztworu (na zimno zmętnienie nie występowało w przeciągu kilkunastu sekund). Destylaty, otrzymane z tych samych narządów, lecz dłużej przechowywanych i z wszystkich narządów zmieszanych z alkoholem, dawały próbę jodoformową na zimno.

10. Przy próbie Legala wszystkie destylaty z żołądka i kiszek dawały z nitroprusydkiem sodowym i ługiem czerwone lub żółto-czerwone zabarwienie. Po dodaniu kwasu octowego zabarwienie najczęściej znikało, przechodząc w żółte, czyli, że próba przebiegała podobnie jak z roztworami aldehydu octowego; parę razy żółto-czerwone zabarwienie destylatów, otrzymanych z długo przechowywanych narządów, przechodziło w żółto-różowe, co może wskazywać na obecność mieszaniny bardzo słabych roztworów acetonu i aldehydu octowego. Tylko jeden destylat gnijących narządów dał próbę Legala w sposób podobny do słabych roztworów acetonu.

Destylaty, otrzymane z innych narządów, jak wątroba, nerki i inne, zazwyczaj nie dawały czerwonego zabarwienia ani po dodaniu ługu, ani po zakwaszeniu kwasem octowym. Tylko kilka destylatów, otrzymanych z narządów długo przechowywanych i mocno rozłożonych, dało po dodaniu ługu czerwone lub żółto-czerwone zabarwienie, przechodzące w żółte po zakwaszeniu kwasem octowym. W tym wypadku te same destylaty dały na zimno bardzo wyraźną próbę jodoformową.

Żaden z destylatów, otrzymanych z analizowanych narządów, nie dał zupełnie wyraźnej próby Legala na aceton.

BOLESŁAW BRONISŁAW OLSZEWSKI.

## Recherche de l'alcool éthylique dans les organes.

### *Résumé.*

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Toxicologie de Paris, grâce à l'amabilité et à la bienveillance de M. le Dr K o h n - A b r e s t, Directeur du Laboratoire, auquel j'adresse ici mes sincères remerciements.

L'auteur a étudié l'influence de la conservation et de la putréfaction des organes, ainsi que l'influence de la présence de l'éther sur les résultats des dosages de l'alcool effectués dans des conditions de recherches toxicologiques. En outre on a fait avec tous les distillats, obtenus des organes, la réaction de Legal sur l'acétone.

Les expériences ont été faites sur des organes de chiens. On a étudié séparément les tubes digestifs et un mélange d'autres organes, tels que le foie, le coeur, les poumons, la rate et les reins. Les viscères, broyés et bien mélangés, ont été conservés dans des bocaux de verre bien fermés par des bouchons de liège recouverts de papier.

Chaque partie des organes a été divisée en trois groupes: le premier groupe était constitué par des organes à l'état naturel; au deuxième groupe fut ajouté de l'éther (5 cm<sup>3</sup> pour 500 g) et au troisième groupe, de l'alcool absolu (2,5 cm<sup>3</sup> pour 500 g). On a obtenu ainsi six groupes de viscères qui ont été analysés par séries. La première série des analyses fut exécutée sur des organes frais; deux séries, sur des organes conservés dans un frigorifère à la température de 0° à — 5°: une partie d'échantillons pendant un mois et une autre pendant six mois et demi; deux autres séries d'analyses furent exécutées sur des organes conservés au laboratoire: les uns pendant 2—2½ mois à la température de 12°—18° et les autres pendant 4 mois et demi à la température de 12°—22°.

Pour chaque épreuve, on a pris environ 500 g de viscères, 600 cm<sup>3</sup> d'eau; le mélange fut acidulé par de l'acide tartrique

et la distillation exécutée d'après le procédé du Laboratoire de Toxicologie de Paris. On a effectué quatre distillations successives, de plus la deuxième et la troisième distillation furent faites dans un appareil rectificateur muni d'un thermomètre. Le ballon avec les organes a été chauffé au bain de chlorure de calcium et le tube du réfrigérant placé dans un peu d'eau. Si les distillats obtenus étaient alcalins, l'auteur, avant de refaire une distillation, ajoutait de l'acide tartrique pour la réaction acide, en vue d'éliminer les substances volatiles alcalines. Enfin on obtint 12,5 cm<sup>3</sup> du quatrième distillat, duquel on prit 1,2 cm<sup>3</sup> pour la réaction de l'iodoforme de Lieben, 1,2 cm<sup>3</sup> pour la réaction de Legal et 10 cm<sup>3</sup> (= environ 400 g des organes) pour le dosage de l'alcool éthylique.

Le dosage de l'alcool fut effectué d'abord par la méthode de Berthelot-Ogier, en traitant 10 cm<sup>3</sup> de distillat par 13—15 g de carbonate de potassium sec et en mesurant le volume de l'alcool ainsi séparé; ensuite l'alcool fut dosé par la méthode de Nicloux, après élimination préalable des produits réducteurs volatiles acides. Dans ce but, on a transvasé tout le mélange, obtenu avec le carbonate de potassium, dans un ballon à distiller, on a ajouté environ 12 cm<sup>3</sup> d'eau et on a continué la distillation jusqu'à ce que le distillat atteigne 10 cm<sup>3</sup>. Ce distillat fut mélangé à une solution à 10% de carbonate de potassium et distillé à son tour. Enfin on a obtenu 10 cm<sup>3</sup> de distillat, desquels l'alcool ainsi que les autres produits réducteurs volatils furent dosés par la méthode de Nicloux, en les exprimant en alcool absolu.

Pour comparer les résultats obtenus, on a effectué des essais comparatifs avec des solutions hydroalcooliques d'une concentration connue ainsi qu'avec des solutions d'acétone et d'aldéhyde acétique.

L'auteur a obtenu les résultats suivants:

1) La méthode de Berthelot-Ogier permet de doser l'alcool avec une précision suffisante dans les liquides hydroalcooliques. L'auteur a constaté qu'il suffit d'ajouter 12,5 g de carbonate de potassium sec à 10 cm<sup>3</sup> de liquide analysé en cas de réaction neutre; si la concentration de l'alcool est plus élevée, 20% en plus, il suffit d'ajouter 10 g de réactif. Le volume de la couche alcoolique séparé de 10 cm<sup>3</sup> de solutions contenant différentes

concentrations d'alcool, était toujours d'environ 0,1 cm<sup>3</sup> plus faible que les volumes ajoutés d'alcool absolu.

2) Dans les distillats obtenus des organes frais, on a retrouvé par le carbonate de potassium et par la méthode de Nicloux (après élimination préalable des produits réducteurs volatiles, acides et alcalins) 85% jusqu'à 88% d'alcool, ajouté aux organes.

3) Dans les organes conservés, soit dans le frigorifère, soit à la température du laboratoire, la quantité d'alcool diminue toujours. En conservant dans le frigorifère, on a retrouvé: après 5 semaines, 62% jusqu'à 68% d'alcool ajouté et après 6 mois et demi, dans un échantillon, environ 10% et dans l'autre échantillon, des traces. En conservant à la température du laboratoire on a retrouvé: après deux mois et demi (temp. 12° — 18°) 5% jusqu'à 16% d'alcool ajouté et après 4 mois et demi (temp. 12°—22°) tout au plus des traces.

4) Les quantités modérées d'éther, contenues dans les organes, n'empêchent pas de doser l'alcool par le carbonate de potassium dans les distillats obtenus dans des conditions toxicologiques habituelles. La majeure partie de l'éther se volatilise pendant quelques distillations et le reste, pendant la dissolution du carbonate de potassium par suite de la faible élévation de la température de la solution.

5) Le mélange des organes (le foie, le coeur, les poumons, la rate et les reins), soit à l'état naturel, soit avec l'éther, analysés tout frais ou après conservation pendant un mois dans le frigorifère, a produit des distillats qui n'ont donné avec le carbonate de potassium aucune couche surnageante.

Les mêmes organes, abandonnés à la putréfaction pendant une longue conservation, soit dans le frigorifère (6 mois et demi), soit à la température du laboratoire (2 à 4 mois et demi), ont donné des distillats, desquels on a séparé par le carbonate de potassium de faibles volumes du liquide gras. Tous les distillats obtenus de l'estomac et des intestins, soit frais, soit putréfiés, ont donné les mêmes résultats: on a toujours obtenu une légère couche grasse surnageante. En calculant pour 1000 g d'organes, on a obtenu 0,2 cm<sup>3</sup> jusqu'à 0,45 cm<sup>3</sup> de couche surnageante, tandis qu'après l'élimination des produits volatiles acides et alcalins, on a trouvé par la méthode de Nicloux de plus petites quantités de principes réducteurs, exprimés en alcool absolu.

6) Dans les distillats d'organes frais, purifiés des substances volatiles acides et alcalines, on n'a trouvé que des quantités négligeables de produits réducteurs, dosés par la méthode de Nicloux et exprimés en alcool absolu:  $0,05\text{‰}$  dans le mélange de l'estomac et des intestins et  $0,03\text{‰}$  dans les autres organes. Dans les distillats d'organes putréfiés on a trouvé de plus grandes quantités de produits réducteurs volatiles: jusqu'à  $0,18\text{‰}$  (exprimé en alcool absolu).

7) Puisque les distillats, obtenus des viscères, contiennent toujours des acides gras volatiles qui donnent des sels avec le carbonate de potassium et peuvent se séparer par l'excès du réactif sur la surface de la solution analysée, je crois utile d'éliminer les acides volatiles avant de doser l'alcool. A cet effet, on peut effectuer la dernière distillation successive après avoir alcalisé le liquide par la solution de carbonate de potassium.

8) En analysant tous les organes à l'état naturel, soit frais, soit conservés dans le frigorigère (jusqu'à 6 mois et demi), on a constaté que le passage des premières gouttes de distillat se fait à la température de  $98^{\circ}$ . En analysant les mêmes organes, conservés longtemps à la température du laboratoire et bien putréfiés, un commencement de distillation a été observé à la température de  $97^{\circ}$ .

Les distillats d'organes frais, contenant l'éther ( $10\text{ cm}^3$  pour  $1000\text{ g}$ ) ou l'alcool absolu ( $5\text{ cm}^3$  pour  $1000\text{ g}$ ), ont commencé à passer à la température d'ébullition de ces liquides. Au fur et à mesure de la volatilisation de l'éther et de l'alcool pendant la conservation des organes, la distillation a commencé à des températures plus élevées; mais ces températures étaient toujours inférieures à la température des distillats, obtenus d'organes à l'état naturel. En analysant les organes conservés, contenant l'alcool, on a observé parallèlement à l'augmentation de la température du commencement de la distillation la diminution des volumes de couches alcooliques, séparées des distillats par le carbonate de potassium.

9) Tous les distillats obtenus des organes ont donné la réaction de l'iodoforme.

Les distillats obtenus de l'estomac et des intestins ont toujours donné cette réaction à froid et les sédiments de l'iodoforme

étaient en totalité ou par fractions amorphes, même en cas d'analyse des organes tout à fait frais.

Les distillats du foie et des autres organes ont donné habituellement des sédiments cristallins d'iodoforme et seuls des organes conservés très longtemps (4 mois et demi à la température du laboratoire et 6 mois et demi dans le frigorifère) ont donné l'iodoforme en totalité ou par fractions amorphe. En outre, les distillats des organes, soit frais, soit conservés un mois au frigorifère, sans addition d'alcool, n'ont donné la réaction de l'iodoforme qu'après avoir fait chauffer la solution (le liquide ne s'est pas troublé à froid pendant une quinzaine de secondes). Les distillats de ces organes, conservés longtemps ou additionnés d'alcool, ont toujours donné la réaction de l'iodoforme à froid.

10) Tous les distillats de l'estomac et des intestins, additionnés de la solution de nitroprussiate de sodium et d'hydroxyde de sodium, ont donné une coloration rouge ou rouge-jaunâtre. En présence d'un excès d'acide acétique, la coloration rouge a ordinairement disparu, virant au jaune. Alors la réaction de Legal fut obtenue de la même façon qu'avec les solutions d'aldéhyde acétique. Quelques fois la coloration rouge-jaunâtre virait au jaune-rosâtre; une fois seulement un distillat, obtenu des viscères putréfiés, a donné une réaction de Legal de la même façon que les faibles solutions d'acétone.

Les distillats obtenus des autres organes, comme le foie, les reins, etc., n'ont donné ordinairement de coloration rouge ni après l'addition d'alcali, ni après l'acidification par l'acide acétique. Seuls quelques distillats, obtenus des organes conservés longtemps et bien putréfiés, ont donné, après l'addition d'alcali, une coloration rouge ou rouge-jaunâtre, virant au jaune en présence d'un excès d'acide acétique. Dans ces cas les mêmes distillats ont donné à froid une réaction très nette d'iodoforme.

Tous les distillats, obtenus des organes analysés, n'ont jamais donné une nette réaction de Legal sur l'acétone.

