

*A. Witucki.*



# CHEMIA ORGANICZNA.



54.

# 201.4

KRÓTKI BYS

# CHEMII ORGANICZNEJ

ZE SZCZEGÓLNYM WZGLĘDEM

NA

ROLNICTWO, TECHNOLOGIĄ I MEDYCYNĄ

NAPISAŁ

**JAKÓB NATANSON**

Magister Nauk Przyrodzonych.

*Mr. ins. 1924*

~~*18609*~~

CZĘŚĆ PIERWSZA.

SHKOŁA TECHNICZNA  
PRZY  
ORGANICZNYCH  
WIEDZACH I WYBÓRZACH

~~*1885*~~

WARSZAWA.

NAKŁADEM HENRYKA NATANSONA.

~~*4034*~~

1857.

LIBRA...  
WARSZAWA

Handwritten mark resembling a large 'X' or a signature.

Wolno drukować, z warunkiem złożenia w Komitecie Cenzury, po wydrukowaniu, prawem przepisanej liczby egzemplarzy.

Warszawa, dnia 24 Kwietnia (6 Maja) 1857 r.

*Starszy Cenzor,*

**RADCA HONOROWY, T. Hertz.**



110.320

W Drukarui Gazety Codziennej.

BZ07DK/014-06

## SPIS PRZEDMIOTÓW.

Stron.

1. Przedmiot chemii organicznej . . . . .	1.
2. Skład racjonalny i ogólne własności związków organicznych. Rodniki, 3. Typy, 4. Szeregi jednorodne, 4. Substytucya, 6. Ciężkość właściwa w stanie pary, 8. Objętość właściwa 9.	3.
3. Rozbiór pierwiastkowy związków organicznych . . . . .	11.
Oznaczenie węgla i wodoru 13. Oznaczenie azotu 14.	
4. Oznaczenie równoważników ciał organicznych . . . . .	17.
5. Działanie silnych czynników chemicznych na materye organi- czne. Działanie haloidów . . . . .	19.
Działanie kwasu saletrzanego 20. Działanie kwasu siarczanego i kwasu fosforowego 21. Działanie chlorku fosforu, alkaliów i amoniaku 22.	
6. Fermentacya . . . . .	23.
Srodki zapobieżenia fermentacyi 25.	
7. Część szczegółowa . . . . .	28.
8. Wodany węgla obojętne . . . . .	29.
9. Drzewnik . . . . .	31.
Otrzymywanie włókna roślinnego 34. Fabrykacya papieru 36.	
10. Bawelna strzelnicza . . . . .	38.
11. Krochmal . . . . .	40.
12. Gummy . . . . .	44.
13. Cukier. Cukier krystaliczny . . . . .	46.
Fabrykacya cukru z buraków 47. Fabrykacya cukru z trzciny 51. Cukier owocowy 52. Cukier mleczny 53. Dochodzenie cukru 54.	
14. Materye pektynowe . . . . .	55.
Apiina 58.	
15. Materye próchnowe . . . . .	58.
16. Ciała proteinowe . . . . .	59.
Białko 61. Sernik 62. Fibryna 63. Gluten 64. Chleb 65. Hema- tokryształina 67. Hematyna 68.	
Materye rogowe . . . . .	69.
Fibroina 70.	
Materye w klej zmienne . . . . .	70.
17. Żywienie się roślin . . . . .	72.
18. Żywienie się zwierząt wyższych . . . . .	80.
Ślina 82. Sok żołądkowy 83. Sok brzusznoślinny, sok kiszek cienkich, 84. Krew 85. Mlecz pokarmowy 89. Mleko 90. Ser 92. Odechody stałe 93. Kości 93. Muskuly 96. Jajka 97.	
19. Kwasy tłuszczowe $C_{2n}H_{2n}O_4$ i związki pokrewne . . . . .	98.
20. Etyl . . . . .	103.
Alkohol etylowy (wyskok) 103. Fermentacya alkoholowa 104. Otrzymywanie spirytusu 106. Fabrykacya piwa 109. Oznaczenie	

	ilości alkoholu 111. Fabrykacya wina 112. Ilość alkoholu w rozmaitych napojach 114.	
21.	Eter . . . . .	115.
22.	Etery złożone . . . . .	117.
23.	Związki etylu z metalami . . . . .	124.
24.	Aldehyd octowy . . . . .	128.
25.	Etyl . . . . .	130.
26.	Kwas octowy . . . . .	133.
	Otrzymywanie octu drzewnego 135. Sole kwasu octowego 136. Chlorek acetoilu 139. Bezwodnik kwasu octowego 140. Aceton 141. Związki powstałe z grupy etylu przez podstawienie 141.	
27.	Gruppa metylu . . . . .	145.
28.	Alkohol metylowy . . . . .	147.
	Związki metylu. Kakodyl 148. Stibmetyl 150.	
29.	Kwas mrówkowy . . . . .	150.
	Chloroform 152.	
30.	Gruppa tritylu. Alkohol tritylowy . . . . .	153.
	Aldehyd propylowy 154. Kwas propionowy 155.	
31.	Gruppa butylu. Alkohol butylowy . . . . .	157.
	Aldehyd butyrowy 158. Kwas masłowy 159.	
32.	Alkohol amyłowy . . . . .	161.
	Aldehyd walerowy. Kwas waleryanowy 163.	
33.	Alkohol kapronowy . . . . .	164.
	Kwas kapronowy 165.	
34.	Aldehyd enantowy 165. Kwas enantowy . . . . .	166.
35.	Alkohol kaprylowy 166. Kwas kaprylowy . . . . .	167.
36.	Kwas pelargonowy . . . . .	167.
37.	Aldehyd rutyłowy. Kwas rutyłowy . . . . .	168.
38.	Kwas laurostearowy. Kwas mirystylowy . . . . .	169.
39.	Alkohol cetyłowy . . . . .	170.
40.	Aldehyd palmitowy . . . . .	171.
	Kwas palmitowy 172.	
41.	Gruppa margarylu . . . . .	173.
42.	Kwas stearowy . . . . .	174.
43.	Kwas arachowy. Alkohol ceryłowy . . . . .	175.
44.	Kwas cerotylowy. Alkohol mirycylowy . . . . .	176.
45.	Glyceryna . . . . .	177.
	Akroleina; kwas akryłowy 180.	
46.	Kwas angelikowy . . . . .	181.
47.	Kwas olejowy . . . . .	182.
48.	Tłuszcze naturalne i sztuczne . . . . .	184.
	Oliwa 189. Olej lniany, rycynowy 190. Olej rzepakowy, migdałowy, krotonowy, palmowy, kokosowy. Masło 191. Tran. Fabrykacya mydeł 192. Fabrykacya świec stearynowych 194.	

## PRZEDMOWA.

**B**iorąc się do napisania chemii organicznej, miałem na celu przysłużenie się krajowej literaturze. Od dawnego już czasu, bo od r. 1842 w którym wychodzić zaczęła chemia organiczna profesora Zdzitowieckiego, nie w tym przedmiocie nie zjawilo się w języku polskim. W przeciągu tych lat kilkunastu, cała postać chemii organicznej zmienioną została: był to dla niej peryód szybkiego i nieprzerwanego rozwoju, jak go miała chemia mineralna na początku tego wieku. I w tej chwili nauka postępuje, ale wyobrażenia nasze o związkach organicznych nabrały już pewnej jasności i zyskały punkt oparcia: bo środki któremi rozporządzać możemy zostały urozmaicone i potęga nasza w przeprowadzaniu materyj organicznych jednych w drugie, a w części i w tworzeniu ich sztuczném ze związków mineralnych, wzrosła znakomicie.

Nie jest zamiarem moim dać w ręce publiczności obszerne dzieło o chemii organicznej; dzieło takie w naszych stosunkach nie odpowiada celowi: oprócz mozolnej pracy wymaga znacznych nakładów,—znajduje mało lubowników. Rzucić jasny i treściwy obraz terażniejszego stanu nauki, zastanawiając się bliżej nad

tém co jest ważne dla rolnictwa, technologii i medycyny: oto zadanie, które sobie postawiłem. Jakem mu odpowiedział?—czytający rozstrzygną.

Dla piszącego o chemii w języku polskim brak ustalonego słownictwa stanowi jeszcze osobną, nieprzyjemną trudność. Zamieszanie jakie panuje u nas pod tym względem jest rzeczywiście nadzwyczajne. Nietylko autorowie dzieł chemicznych, ale i autorowie najmniejszych rozprawek używają każdy z osobna odrębnego sposobu wyrażania się i odrębnych nazwań. Nie chcąc pomnażać ich liczby, która i tak codziennie rosnąć się zdaje, trzymać się będę w tej pracy słownictwa, ułożonego przez tutejszych uczonych w roku 1853 na wzór używanego dawniej przez prof. Zdzitowieckiego; zachowując wszakże, chociaż z żalem, nazwy: kwasoród i wodoród. Chętniebym, nie robiąc tego odstępstwa, zgodził się na mniej zręczne nawet i mniej dogodne wyrazy, jak niemi są: tlen i wodór, gdybym miał nadzieję, że te w krótkim czasie ogólnie przyjęte być mogą. Ponieważ jednak przekonany jestem, że wyrugowanie zakorzenionych już bardzo poprzedników ich, nadzwyczajne przedstawia trudności, i ponieważ uważam przedłużanie walki o same tylko wyrażenia za szkodliwe rozprzestrzenianiu się u nas wiadomości chemicznych: zostaję przeto przy dawniejszych wyrazach: kwasoród i wodoród, pocieszając się tém, że odpowiednie im nazwy istnieją w najcelniejszych cudzoziemskich słownictwach i nie wywołały żadnych usiłowań w celu zastąpienia ich innymi. Dodać tu jeszcze muszę, jak odróżniam związki wodorodu z azotem, które w wyżej przytoczonym projekcie do słownictwa opuszczone zostały, a których rozróżnienie

jest wielkiej wagi w chemii organicznej z powodu wielolicznych związków na wzór ich utworzonych.

$H_3N$  (gaz, obojętny) *Amoniak*.

$H_4N$  (metal hypotetyczny) *Amon*.

$(H_4N)O$  (zasada zawarta w tak zwanych solach amoniakalnych) *Amonia*.

Co się tyczy słownictwa chemii organicznej, leżącego u nas prawie odłogiem, starałem się używać o ile możności wyrażen odpowiednich lub podobnych do używanych w słownictwie francuzkiem i niemieckiem, i zachowując wszelkie nazwy swojskie w języku naszym już istniejące, nie wprowadzać zbyt wielkiej liczby nowych wyrazów. W wyborze wyrażen miałem na celu głównie zrozumiałość i unikanie dźwięków duchowi języka przeciwnych, nie szukając koniecznie zupełnego spolszczenia lub pedantycznej konsekwencyi.

Warszawa, d. 30 grudnia 1856 r.

*Jakób Natanson.*





## I.

# CZEŚĆ OGÓLNA

---

### PRZEDMIOT CHEMII ORGANICZNEJ.

Kiedy w końcu przeszłego stulecia *Lavoisier* wykazał, że materye, będące produktami spraw chemicznych zachodzących w roślinach i zwierzętach, składają się głównie z czterech nierwiastków: z węgla, wodorodu, kwasorodu i azotu; zebrał je w osobną część chemii ogólnej, i nadano nauce o nich traktującej nazwę chemii organicznej. Z pomiędzy mnóstwa związków organicznych, które roślina buduje z kwasu węglanego, wody i amoniaku, nie umiano wtedy ani jednego drogą sztuki otrzymać; ogólnie więc przyjętém było, że materye organiczne tworzą się pod wpływem osobnej siły, siły żywotnej. „Chemia organiczna” taka była ówczesna jej definicya „zajmuje się własnościami związków, powstających pod bezpośrednim wpływem siły żywotnej w organizmach żyjących, i przemianami, jakich doznają te związki w skutek działania rozmaitych czynników chemicznych. Nie możemy i nie chcemy wdawać się tu w kwestyą istnienia siły żywotnej, wiemy tylko tyle, że nic się nie zyskuje i nic nie tłumaczy wprowadzeniem tej fikcyjnej przyczyny fenomenów życia, i że ściśle naukowe badanie możliwém jest jedynie przez tłumaczenie zauważanych zjawisk za pomocą znanych praw natury, przez proste przyznanie się do nieświadomości, gdy prawa te

w danym przypadku nie wystarczają, a nie przez podstawianie przyczyn lub czezych nazwisk, których nie pojmujemy, i jako nadprzyrodzone, uważamy za przechodzące zakres naszych zdolności. Jedném słowem, dla nas siła żywotna, to *cała ogromna summa warunków*, pod jakimi zachodzą procesa życia.

Teraz, gdy z postępem nauki znaleźliśmy środki do sztucznego otrzymywania wielu związków organicznych (kwas mrówkowy, octowy, szczawiowy, masłowy; alkohol winny, propylowy, amyłowy; mocznik; związki cyanu, etylu, olejek gorczycy, olejek czosnku, tauryna, i t. d.) z materyałów czysto mineralnych, owe naturalne granice dawniej chemii organicznej upadły; związki wyżej przytoczone równem prawem w jednej jak w drugiej części chemii pomieszczone być mogą. Nareszcie przypomnieć sobie należy, że szukać ostrych granic w naturze, tam, gdzie wszędzie napotykanym przejściami, ogniwa, łączące świat martwy i świat żywy, jest to szukać początku i końca na kulistej powierzchni. Jednakowoż ogrom wiadomości stanowiących chemią ogólną, wymagał koniecznie dla większej jasności i ułatwienia uczącym się, podziału i klasyfikacyi. Z powodu wspólnych pod wielu względami własności, jakimi się związki organicznego pochodzenia w ogóle odznaczają, zachowano podział na chemią mineralną i organiczną: pozostało tylko pociągnąć *dowolną* granicę, któraby najlepiej odpowiadała założonemu celowi. Ponieważ wszystkie materye organiczne zawierają węgiel, uważamy przeto za najstosowniejsze w terażniejszym stanie nauki, określenie chemii organicznej, jako *nauki o związkach węgla*; opuszczamy tu tylko dla uniknienia powtarzań kwas węglany, niedokwas i siarczyk węgla, których opis znajduje się w każdej chemii mineralnej, i których tam dla całości przedmiotu opuścić niepodobna. Nadmieniamy w końcu, że w skład związków organicznych naturalnych wchodzi jeszcze oprócz węgla, wodorodu, kwasorodu i azotu, czasem siarka i fosfor; zaś w stanie soli mineralnych do budowy tkanek roślinnych i zwierzęcych niezbędnych: *Cl, Br, I, Fl, Si, K, Na, Ca, Mg, Al, Mn, Fe, i Cu*; inne pierwiastki jak *As, Sb, Sn, Zn, Hg*, i t. p. sztucznie w związki organiczne wprowadzić się dają.

SKŁAD RACYONALNY I OGÓLNE WŁASNOŚCI ZWIĄZKÓW  
ORGANICZNYCH.

Materye organiczne składają się, jak powiedzieliśmy, z czterech głównie pierwiastków; zachodzi więc pytanie, jaka jest przyczyna znakomitych różnic, które w chemicznych i fizycznych własnościach tych ciał spostrzegamy. Jeszcze w r. 1814. *Berzeliusz* bronił zdania *Lavoisiera*, że własności związków organicznych zależą od stosunkowych ilości, w jakich te cztery pierwiastki w skład ich wchodzą; że z powodu najrozmaitszych kombinacyj tych ilości, powstaje mnóstwo związków tak dalece różniących się od siebie. Później dopiero, gdy poznano znaczną liczbę związków organicznych, mających jednaki skład procentowy, a odmienne zachowanie chemiczne, musiano szukać innych przyczyn tego zjawiska. W r. 1815. *Gay-Lussac* przez odkrycie i zbadanie cyanu, ciała składającego się z węgla i azotu ( $C_2 N$ ), a zachowującego się zupełnie jak pierwiastek, dał pierwszy przykład tak zwanych *rodników* czyli *pierwiastków złożonych*. Cyan podobnie jak chlor, brom, jod lub siarka łączy się z metalami, z kwasorodem i wodorodem, wydając związki odpowiednie i równokształtne ze związkami tych pierwiastków. Otoż w materyach organicznych dwa lub trzy pierwiastki chemiczne łączą się zawsze ze sobą w ten sposób, wydając nowy pierwiastek, który jako *jedność* wchodzi z innymi pierwiastkami w związki, i który nazywamy rodnikiem organicznym. Odróżnić więc musimy *formułę empiryczną* związków organicznych, wyrażającą jedynie stosunkową ilość pierwiastków w nich zawartych, od *formuły racjonalnej*, będącej obrazem wewnętrznego ich ułożenia. Tak np. w alkoholu winnym znajduje się w połączeniu z kwasorodem i wodą rodnik  $C_4H_5$ , zwany *etylem*; formuła empiryczna alkoholu jest  $C_4H_6O_2$ ; formuła racjonalna:  $(C_4H_5)O,HO$ .

Materye organiczne zawierające jednakowe rodniki, zachowują zawsze, mimo najrozmaitszego składu procentowego, jednakowy charakter chemiczny, tak samo jak siarczan i saletran potażu posiadają własności wspólne wszystkim solom tej zasady. Niewielka wprawdzie dotychczas ilość rodników

złożonych znana jest w stanie odosobnionym, ale nader często istnienie i skład ich przewidzieć się daje, tak jak istnienie fluoru w jego związkach mineralnych, z analogii z innymi związkami.

Rodniki złożone i w ogóle pierwiastki tworzące związki organiczne, układają się oprócz tego między sobą na wzór pewnych związków znanych nam już z chemii nieorganicznej, które nazywamy *wzorami* czyli *typami*.

Prawie wszystkie dobrze znane związki organiczne podciągnąć się dają dotychczas pod cztery następujące typy główne: wodoród, woda, amoniak i kwasy wodorodne (*Gerhardt*). Ponieważ jednak w całej dziedzinie chemii organicznej objawia się prawo, że wszystkie związki zawierają *parzystą* liczbę równoważników węgla, że przy rozkładach zawsze prawie *parzyste* występują atomy wodorodu i wody, ponieważ nareszcie summa wszystkich pierwiastków w dobrze znanych związkach organicznych jest *parzystą*: przeto pierwsze dwa z wymienionych przez nas typów t. j. wodoród i woda wyobrażane być muszą przez podwójne równoważniki które są właściwie ich równoważnikami organicznymi.

T Y P Y

$\left. \begin{array}{c} H \\ H \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{c} H \\ H \end{array} \right\} \begin{array}{c} O \\ O \end{array}$	$\left. \begin{array}{c} H \\ H \\ H \end{array} \right\} \begin{array}{c} N \\ N \\ N \end{array}$	$\left. \begin{array}{c} H \\ Cl \end{array} \right\}$
wodoród	woda	ammoniak	kwas solny

Przykład związków pochodnych, powstałych z powyższych typów przez zastąpienie 1 rw. *H* przez rodnik etyl.

$\left. \begin{array}{c} C_4H_5 \\ H \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{c} C_4H_5 \\ H \end{array} \right\} \begin{array}{c} O \\ O \end{array}$	$\left. \begin{array}{c} C_4H_5 \\ H \\ H \end{array} \right\} \begin{array}{c} N \\ N \\ N \end{array}$	$\left. \begin{array}{c} C_4H_5 \\ Cl \end{array} \right\}$
wodorodek etylu	alkohol winny	etyliak	chlerek etylu

Jeżeli związki do jednego wzoru należące różnią się od siebie o dwa równoważniki węgla i dwa wodorodu, lub o iloczyn tych równoważników  $n(C_2H_2)$ , wtedy spostrzegamy zawsze wysokie podobieństwo w ich zachowaniu się, stopniową zmianę własności w miarę zwiększania się współczynnika

*n* i zupełną analogią w rozkładach chemicznych. Tak np. w szeregu alkoholów, kwasów z nich powstających i eterów, różnica o  $C_2H_2$  sprowadza zawsze różnicę wysokości punktu wrzenia odpowiednich związków o mniej więcej 18 do 19° C. np.

Alkohole: metylowy	$C_2H_4O_2$	wre w + 60° C.
etylowy	$C_4H_6O_2$	„ „ 78° „
propylowy	$C_6H_8O_2$	„ „ 97° „
butylowy	$C_8H_{10}O_2$	„ „ 115° „
amylowy	$C_{10}H_{12}O_2$	„ „ 133° „
kaproylowy	$C_{12}H_{14}O_2$	„ „ 151° „

Związki takie różniące się o  $(C_2H_2)$ , tworzące w chemii organicznej całe szeregi, nazywamy *jednorodnymi* (homolog). Szereg kwasów jednorodnych, powstających z alkoholów, zaczyna kwas mrówkowy:  $C_2H_2O_4$ , a kończy podług dotychczasowych wiadomości naszych kwas *melissynowy*:  $C_{60}H_{60}O_4$ ; i tu również lotność, stan skupienia, ciężkość właściwa, rozpuszczalność soli tych kwasów z pewnemi zasadami, zmieniają się stopniowo, w miarę przybywania podwójnych równoważników węgla i wodorodu.

Tym sposobem, co rzecz niezmiernie ważna, własności fizyczne związków w jednorodnych szeregach stały się kontrolą analizy chemicznej. Szeregi jednorodne upraszczają znakomicie całą naukę chemii organicznej, i gdyby wszystkie związki organiczne w szeregi takie ułożone już być mogły, dośćby było znac jeden w każdym szeregu związek i wiedzieć prawa, podług których charakter oguiv każdego z nich się zmienia, aby być z nauką obeznanym zupełnie. Ale niestety, dotychczas stosunkowo mało w tym względzie zrobioném być mogło; od czasu do czasu tylko w chemii organicznej, po długo ciągnących się opisach związków, jedynie ze składu procentowego, z empirycznej swej formuły znanych, napotykamy na pojedyncze familie i pod względem racjonalnej swej budowy zbadane. Cała przyszłość chemii organicznej leży w przeniknieniu *wewnętrznego* ułożenia pierwiastków w materjach organicznych, w ugrupowaniu związków do jednej i tój samej familii, do jednego typu należących, w jednorodne szeregi; w zbadaniu praw, podług których następują stopniowe zmiany chemicznych i fizycznych własności tych zwią-

ków, i nakoniec w przeprowadzeniu ciał spokrewnionych familij, jednych w drugie, za pomocą rozmaitych czynników chemicznych. Tak daleko zaszedłszy chemia organiczna, zajmie wszelkiem prawem miejsce między naukami ścisłymi.

Między materyami organicznymi, tak jak pomiędzy mineralnymi, napotykamy ciała różnego elektro-chemicznego zachowania: kwasy, zasady i materye obojętne. Jednakowoż charakter elektrochemiczny związków organicznych nietylko zależy od stosunku pierwiastków elektrycznie dodatnich do elektrycznie ujemnych, ale i od ich sposobu ułożenia, od miejsca, które jedne lub drugie w związku zajmują.

Prace *Dumas'a* wykazały, że wodoród rodników złożonych zastąpionym być może, równoważnik po równoważniku, przez chlor, brom, jod, kwas podsaetrzany ( $\text{NO}_4$ ) i t. p. przy czem własności i zachowanie się pierwotnego związku nader małym i tylko stopniowym podlegają zmianom; pierwiastek zaś lub związek, który miejsce wodorodu zajął, zupełnie rolę jego przejmując, nie może być wykryty przez zwyczajne odczynniki chemiczne, drogą podwójnego rozkładu. Tak np. działaniem chloru na chlorek etylu ( $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$ ) powstają jedne po drugich następujące związki:

- |  |  |
|--|--|
| 1. $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$   | 4. $\text{C}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{Cl}_3 \end{array} \right. \text{Cl}$ |
| 2. $\text{C}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_4 \\ \text{Cl} \end{array} \right. \text{Cl}$   | 5. $\text{C}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{Cl}_4 \end{array} \right. \text{Cl}$   |
| 3. $\text{C}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_3 \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right. \text{Cl}$ | 6. $\text{C}_4 \text{Cl}_5\text{Cl} = \text{C}_4\text{Cl}_6$                                     |

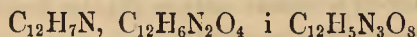
z których każdy do poprzedniego w własnościach swych nadzwyczaj jest podobny, i w których chlor w rodniku się znajdujący przez saletran srebra wykazany być nie może.

Tego rodzaju zastąpienie pierwiastków jednych przez drugie, nazywamy w chemii organicznej *podstawieniem*, *substytucją*, a związki ztąd powstałe związkami pochodnymi.

Kwasoród podobnie jak wodoród może być podstawiony czasem przez siarkę, selen i tellur; znamy również przypadki, w których pierwiastki do jednej grupy z azotem należące, jak fosfor, arsen, antymon, miejsce jego zajmują; tylko węgiel stanowiący *treść* wszystkich związków organicznych żadnym pierwiastkiem zastąpić się nie daje i nie da zapewne.

Charakter chemiczny związków organicznych jest tedy wypadkową elektrochemicznych własności i wzajemnego ułożenia pierwiastków, w skład ich wchodzący ch. Uderzające mamy na to przykłady. Przez stopniowe podstawianie chloru w materyach zasadowych np. w anilinie ( $C_{12}H_7N, HO$ ) otrzymujemy naprzód zasadę nader podobną do niej: *chloranilinę*  $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_6N, HO; \\ Cl \end{matrix} \right.$ ; następnie zasadę *dwuchloranilinę*  $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_5N, HO, \\ Cl_2 \end{matrix} \right.$ , nakoniec materyą obojętną *trzechloranilinę*  $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4N, HO, \\ Cl_3 \end{matrix} \right.$ , Trzech więc równoważników chloru potrzeba w miejsce wodorodu dla zniesienia i tak słabych własności zasadowych tego związku, gdy tymczasem jeden równoważnik chloru, wprowadzony w związek z aniliną w postaci kwasu solnego, daje zaraz materyą obojętną, sól: chlorek anilinu  $C_{12}H_7N, HCl$ .

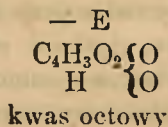
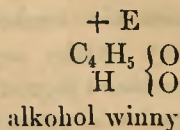
Znajomość praw podstawienia tłumaczy nam nieraz podobieństwo własności związków, posiadających zupełnie różne formuły empiryczne. Porównajmy np. skład następujących związków:



na pozór zupełnie różnych. Bliskie ich pokrewieństwo i analogią chemicznych własności wyjaśnia dopiero racjonalny wyraz chemiczny:

1. Aniliak  $C_{12}H_7N$ .
2. Nitraniliak  $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ NO_4 \end{matrix} \right. N$ .
3. Dwunitraniliak  $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ 2NO_4 \end{matrix} \right. N$ .

W związkach organicznych, do jednego typu należących, wstąpienie w miejsce wodorodu rodników z węgla i wodorodu złożonych, daje związki zbliżające się więcej ku stronie elektrododatniej; wstąpienie rodników z węgla, wodorodu i kwasorodu złożonych, daje związki zbliżające się ku stronie elektrojenniej:



Wodoród jest z czterech pierwiastków organicznych najwięcej dodatnim, kwasoród najwięcej ujemnym; jednakże rzeczywiste zasady, z pierwiastków czysto organicznych złożone, zawierają zawsze azot i należą do typu amonii.

Wszystkie trzy stany skupienia, gazowy, ciekły i stały, mają w temperaturze 0° swoich przedstawicieli między materjami organicznemi, ale wyjąwszy niedokwas węgla, którego dotychczas na ciecz zamienić nie potrafiiono, wszystkie związki tego pierwiastku mogą być skroplone przez ciśnienie lub oziębienie: żaden z nich przeto nie jest gazem w ścisłym znaczeniu tego wyrazu. Lotność materj organicznych powiększa się z ilością wodorodu, zmniejsza z ilością innych pierwiastków, a szczególnie węgla w nich zawartego.

Wszystkie materje organiczne wydzielają węgiel w wysokiej temperaturze, nawet najłotniejsze (wyjąwszy CO i CO<sub>2</sub>) mogą być rozłożone w ten sposób przeprowadzeniem przez rury do czerwoności rozgrzane.

Ciężkość właściwa materj organicznych zawsze jest niższą od 2,5, w porównaniu do c. wł. wody. Objętość związków organicznych w stanie pary nigdy nie jest równą summie objętości pierwiastków je składających w stanie gazu; zawsze przy wchodzeniu pierwiastków w związek następuje pewne ściśnienie, kondensacya, i to stale *do czterech objętości*. Tym sposobem ilości równoważne związków organicznych w stanie pary mają zawsze objętość równą, jednakową, i aby dojść ciężkości właściwej pary jakiegokolwiek związku organicznego, należy tylko zsummować ciężkości właściwe pierwiastków w stanie gazu i summę tę podzielić przez 4. Tak np. alkohol winny składa się z 4 rw. C, 6 rw. H i 2 rw. O.

4 rw. C	dają	4 objętości	pary węgla	=	4 × 0,8468	=	3,38720
6 rw. H	„	12	„ wodorodu	=	12 × 0,6926	=	0,83112
2 rw. O	„	2	„ kwasorodu	=	2 × 1,4057	=	2,21140

Summa 6,42972

Gdyby żadna przy utworzeniu alkoholu nie zachodziła kondensacya, ciężkość właściwa jego pary byłaby średnią ciężkości właściwej summy pierwiastków w skład jego wchodzących; należałoby więc summę 6,42972 podzielić przez ilość



objętości pierwiastków, przez 18. Gdyby nastąpiło ściśnienie wszystkich gazów do jednej objętości, summa 6,42972 wyrażałaby ciężkość właściwą alkoholu; lecz, jak powiedzieliśmy, podług ogólnego prawa, któremu podlegają wszystkie materye organiczne, następuje ściśnienie do czterech objętości; liczbę więc 6,42972 podzielić należy przez cztery, aby otrzymać ciężkość właściwą pary alkoholu:  $6,42972 : 4 = 1,60743$  Doświadczenia dla oznaczenia c. wł. pary alkoholu winnego robione, dały liczbę 1,6133.

Lecz ciężkość właściwa związków organicznych lotnych, nie tylko w stanie pary, ale i w stanie cieczy zależy od chemicznego składu, i w bardzo wielu razach z góry obliczyć się daje. Zależność ta najjaśniej się wykazuje przy porównywaniu tak zwanych objętości właściwych (specifische Volume) t. j. przestrzeni zajmowanych przez *równoważniki* rozmaitych ciał płynnych (1). Objętości te porównywane być mogą jedynie tylko w stanie jednakowego prężenia pary, jak na przykład w punkcie wrzenia.

Podług ostatnich doświadczeń *Koppa* (1856.) wykazuje się, że węgiel i wodoród mają w związkach jednakową objętość właściwą, że objętość równoważnika kwasorodu zdaje się być różną, stosownie do tego, czy się on w rodniku lub po za rodnikiem znajduje, że siarka ma dwa razy, chlor cztery, brom pięć, a jod siedm razy większą objętość właściwą od objętości węgla i wodorodu; że nareszcie, co rzecz ważna, przy związkach do jednego szeregu należących, jednakowej różnicy chemicznego składu zawsze odpowiada jednakowa różnica objętości właściwej. Dla obliczenia objętości, a ztąd i ciężkości właściwej związków organicznych lotnych, *Kopp* podaje następujące liczby: na objętość właściwą jednego równoważnika węgla lub wodorodu 5,5; jednego rw. kwasorodu w rodniku 6,1; po za rodnikiem 3,9. Liczby te wszakże nie stanowią matematycznego prawa i wyrażają tylko przybliżone wartości, które z porównania kilkudziesięciu związków, jako najzgodniejsze z doświadczeniem empirycznie znalezione zostały.

(1) Z określenia objętości właściwej wypada, że równoważnik podzielony przez objętość właściwą daje ciężkość właściwą.

Następujące przykłady stosunki te bliżej objaśnić mogą. Podwójny organiczny równoważnik wody jest  $H_2O_2 = 18$  (2 rw. H = 2, a 2 rw. O = 16); liczba wyrażająca objętość właściwą wody w temperaturze  $0^{\circ}$  musi być 18, bo równoważnik przez nią podzielony dać powinien jedność, którą za ciężkość właściwą wody przyjmujemy. Z obliczenia podług liczb *Корпа* wypada na objętość wł. wody w punkcie wrzenia

$$2H = 2 \times 5,5 = 11$$

$$2O = 2 \times 3,9 = 7,8$$

Razem 18,8.

a ztąd c. wł. wody w  $100^{\circ}$   $\frac{18}{18,8} = 0,9574$ , co najzupełniej zgadza się z doświadczeniem.

Równoważnik alkoholu winnego jest:  $\left. \begin{array}{l} C_4H_5 \\ H \end{array} \right\} O = C_4H_6O_2 = 46$ .

Obj. wł. oblicza się na:

$$4C = 4 \times 5,5 = 22$$

$$6H = 6 \times 5,5 = 33$$

$$2O = 2 \times 3,9 = 7,8$$

62,8

a ztąd c. wł. alkoholu w punkcie wrzenia  $\frac{46}{62,8} = 0,7323$ ,

z którejto liczby z doświadczeniem zgodnej, za pomocą tabelli rozszerzalności alkoholu winnego, daje się obliczyć jego c. wł. na wszystkie temperatury.

Równoważnik kwasu octowego jest:  $\left. \begin{array}{l} C_4H_5O_2 \\ H \end{array} \right\} O = C_4H_4O_4 = 60$ .

Obj. wł. oblicza się:

$$4C = 4 \times 5,5 = 22$$

$$4H = 4 \times 5,5 = 22$$

$$2O = 2 \times 6,1 = 12,2$$

$$2O = 2 \times 3,9 = 7,8$$

64,0

a ztąd c. wł. w punkcie wrzenia  $\frac{60}{64} = 0,9375$

## ROZBIÓR PIERWIASTKOWY MATERYJ ORGANICZNYCH.

Chcąc dociec składu jakiejkolwiek substancji mineralnej, używamy charakterystycznych odczynników, t. j. związków, zachowujących się z pewnymi gruppami ciał lub z pojedynczymi ciałami tak, że zachowanie to, przez osad, rozpuszczalność jego w kwasach lub alkaliach, przez zafarbowanie lub inne własności, daje nam poznać, z jakiego rodzaju ciałem mamy do czynienia.

W chemii organicznej, gdzie związki składają się po największej części z czterech tych samych pierwiastków, gdzie, jakśmy to już z powodu jednorodnych szeregów i praw podstawienia powiedzieli, wiele jest związków we własnościach swych bardzo do siebie podobnych, liczba charakterystycznych odczynników jest bardzo mała. Najczęściej oddzielić trzeba dane związki jedne od drugich za pomocą krystalizacji, destylacji cząstkowej, lub rozczynników obojętnych, jak woda, alkohol, eter i t. p.; w niektórych tylko razach użyć można ku temu celowi *rozcieńczonych* kwasów lub alkaliów, nigdy zaś silniejszych działaczy, sprawdzających rozkład i tworzenie się różnych produktów, z których o składzie pierwotnego związku żadnego już sądu wydać nie można. Wtedy dopiero mając przed sobą ciało w stanie chemicznej czystości, wnioskujemy o jego naturze z kwaśnego lub zasadowego zachowania, z własności fizycznych, jak kolor, zapach, punkt wrzenia, forma kryształów, rozpuszczalność w rozmaitych rozczynnikach i t. p. Ale równie często dane te nie wystarczają i uciec się trzeba do ostatniego środka, do oznaczenia procentowego stosunku pierwiastków w danym związku. Oznaczenie to nazywamy *analizą elementarną*, czyli *rozbiorem pierwiastkowym* ciał organicznych.

Analiza elementarna polega na ukwasorodnieniu materji organicznej, t. j. na przeprowadzeniu jej węgla w kwas węglany, jej wodorodu w wodę. Ukwasorodnienie to wykonywa się przez ogrzewanie materji organicznej z kwasorodnikiem miedzi lub chromianem ołowiu, które wydając kwasoród do spalania materji organicznej potrzebny, redukują się: pier-

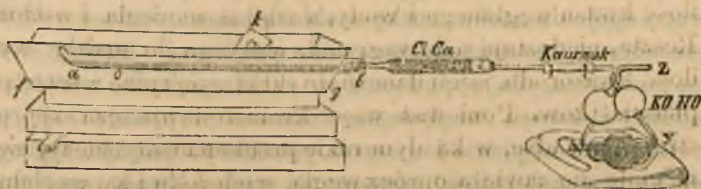
wszy na kwasorodek miedzi lub miedź metaliczną, drugi na kwasorodnik chromu i kwasorodek ołowiu ( $2\text{CuO} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}$ ;  $2\text{CrO}_3\text{PbO} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{PbO} + 3\text{O}$ ). Utworzony kwas węglany zostaje absorbowany przez roztwór potażu gryzącego, znajdujący się w zważoném poprzednio naczyniu; utworzoną wodę pochłania chlorek wapienia, zawarty w rurce szklanej wiadomej wagi. Przybytek na wadze tych dwóch naczyń daje ilość kwasu węglanego i wody, a ztąd ilość węgla i wodorodu. Reszta, niedostająca do wagi ciała wziętego do analizy, wyraża ilość kwasorodu, jeżeli dane ciało składa się tylko z trzech tych pierwiastków. Ponieważ więc kwasoród oznacza się przez stratę na wadze, w każdym razie przekonać się należy, czy dane ciało nie zawiera oprócz węgla, wodorodu i kwasorodu, jeszcze innych pierwiastków, z których najczęściej azot, czasem siarkę, fosfor, haloidy i. t. p. napotkać można.

Bytność azotu w materyach organicznych zdradza się zwykle przez zapach, jaki materye te przy spaleniu wydają, zapach, podobny do powstającego przy paleniu włosów, piór lub rogu. Materye organiczne azot zawierające wydają następnie przy ogrzewaniu ich z wodanem potażu, amoniak. Najlepszą jednak reakcyą do wykrycia małych ilości azotu podał w ostatnich czasach *Lassaigne*. Reakcyą ta polega na ogrzewaniu danej materyi organicznej z kawalkiem potażu; w razie obecności azotu tworzy się cyanek potasu ( $\text{C}_2\text{N}_2\text{K}$ ), który po zaostrzeniu kwasem solnym, daje za dodaniem chlorku i chlorniku żelaza osad niebieski. Osad ten jest ferrocyankiem żelaza, znanym pod nazwą błękitu pruskiego (*Berlinerblau*).

Obecności (i ilości) siarki i fosforu w materyach organicznych dochodzi się przez ogrzewanie ich z węglanem sody i saletrą. Tworzy się siarczan i fosforan alkaliczny, które z roztworu wodnego strąca się chlorkiem barytu. Osad zawierający siarczan i fosforan baryty traktuje się kwasem solnym, który rozpuszcza fosforan baryty. Siarkę w materyach organicznych często odkryć można przez samo ogrzewanie z roztworem potażu gryzącego; utworzony siarek potasu wywiązuje wodoród siarkowy za dodaniem kwasu. Haloidy oznaczają się przez ogrzewanie materyj organicznych z wodanem wapnia i sody, utworzone związki ich z metalami tych za-

sad rozpuszcza się w kwasie saletrzanym i strąca przez saletran srebra. Inne pierwiastki pozostają zwykle po spaleniu materij organicznych jako popioły, i w tych się dochodzą.

Oznaczenie węgla i wodorodu wykonywa się w sposób następujący :



W rurce szklanej *ab* umieszcza się mieszanina materij organicznej z kwasorodnikiem miedzi. Rurkę tę, ze szkła trudno topliwego, zwaną *rurką spalenia*, zwykle 15—18 cali długości i 4—5 linii średnicy mającą, w końcu *a* ku górze wyciągniętą i zatopioną, należy przed rozpoczęciem operacji pozbawić wszelkiej wilgoci przez ogrzanie i przeciąganie suchego powietrza. Materiją organiczną, wysuszoną w temperaturze 100° i zważoną, miesza się dokładnie w moździerzyku porcelanowym, z świeżo wyżarzoną, ciepłym jeszcze kwasorodnikiem miedzi. Przestrzeń *ac* rurki spalenia zapelnia się czystym kwasorodnikiem miedzi, następnie przychodzi powyższa mieszanina, a w końcu znowu pokład czystego kwasorodniku miedzi. Tak przygotowaną rurkę spalenia łączy się z rurką z chlorkiem wapienia za pomocą suchego korka, a tę ostatnią za pomocą kauczukowego spojenia z aparakiem, złożonym z kilku kulek szklanych, zawierających ług potażu gryzącego, znanym powszechnie pod nazwą *przrządu potażowego Liebiga* (Liebig'scher Kugelapparat). Gdy tak wszystkie części są połączone i rurka spalenia umieszczona w piecu z blachy żelaznej *fg*, mającym na podobieństwo rusztu co pół cala wycięcia na dnie dla utrzymywania ciągu, rozpoczyna się ogrzewanie od zatopionego końca rurki, za pomocą rozżarzonych węgli. Ogrzewanie to prowadzić należy powoli i stopniowo, aby nie zbyt wielka naraz wywięzywała się

ilość gazów. Przy materyach łatwo ulatniających się używa się w tym celu zasłonki z blachy żelaznej *k*, która ochrania dalsze części rurki od wpływu ciepła promieniącego. Kiedy po rozżarzeniu rurki spalania w całej jej rozciągłości, już żadne bańki gazu przez aparacik potażowy nie przechodzą, operacja jest na ukończeniu. Należy tylko zatopiony koniec rurki spalania ułamać, przypasować tam za pomocą kauczukowego spojenia osobną rurkę z chlorkiem wapienia, i ostrożnie przeciągnąć ustami przy aparaciku potażowym trochę suchego powietrza, dla wypędzenia z rurki spalania reszty pary wodnej i kwasu węglanego. Nakoniec wyjmuje się rurkę z chlorkiem wapienia i aparacik potażowy, waży je, a przybytek na wadze daje ilość utworzonej wody i kwasu węglanego.

Operacja ta na pozór tak prosta, wymaga jednak wprawy i ścisłego zachowania wielu drobnostkowych ostrożności, od których dokładność wypadków bardzo jest zależną; w biegłych rękach daje ona rezultaty zadziwiającej ścisłości. Jeżeli materya organiczna analizie poddana zawiera azot, konieczną jest rzeczą umieścić na przodzie rurki spalania warstwę kilkocalową czystych opilków miedzianych, i utrzymywać je za pomocą kilku węgla w ciągłym rozżarzeniu. Miedź metaliczna redukuje kwas saletrowy ( $\text{NO}_3$ ), który się tworzy przy spalaniu materyj azotowych z kwasorodnikiem miedzi, i polykany przez roztwór potażu, niedokładnym robi oznaczenie kwasu węglanego.

Dla oznaczenia ilości azotu w ciałach organicznych, trzy są w używaniu metody:

Pierwsza *Dumas'a* polega na zmierzeniu objętości wywiązanego azotu. Przy spalaniu materyi organicznej z kwasorodnikiem miedzi trzy powstają produkta: kwas węglany, woda i azot, ale objętość azotu zwiększona jest ilością powietrza w rurce spalania zawartego, które poprzednio oddalić potrzeba. Najłatwiej skutecznia się to przez wywiązanie pewnej ilości kwasu węglanego z dwuwęglanu sody; jednakże użycie tego środka, wprowadzającego znowu kwas węglany, zmusza nas do oddzielnego oznaczenia węgla i wodorodu, jak to wyżej opisaliśmy, i do powtórzenia tej operacji z pewnemi zmianami dla oznaczenia azotu.

W rurce spalania umieszcza się przy zatopionym końcu pewną ilość dwuwęglanu sody, następnie materią organiczną z kwasorodnikiem miedzi, nakoniec kilka cali opilków miedzianych. Rurkę z chlorkiem wapienia i przyrząd potażowy się opuszcza, i wywięzujące się gazy: kwas węglany i azot, prowadzi do cylindra stopniowanego pod merkuryusz, na którym pływa cokolwiek ługu potażowego, dla pochłonięcia kwasu węglanego. Wywiązawszy pewną ilość kwasu węglanego przez ogrzewanie dwuwęglanu sody, dla wypędzenia powietrza zawartego w rurce, operacją wykonywa się jak przy oznaczeniu węgla i wodorodu, w końcu zaś wypędza się resztę azotu znowu małą ilością kwasu węglanego z dwuwęglanu sody.

Z ilości centymetrów sześciennych gazów, po zrobieniu poprawek co do temperatury, ciśnienia i prężenia pary wodnej, oblicza się wagę azotu.

Druga metoda, zwana metodą stosunkową *Liebiga*, jest nader prosta w wykonaniu, ale daje wypadki dobre, tylko przy względnie znacznych ilościach azotu. Polega ona również na spalaniu materji organicznej z kwasorodnikiem miedzi. Gdy już z rozkładu materji organicznej tyle kwasu węglanego, wody i azotu się wywiązało, że powietrze z rurki spalania zostało wypędzonem, chwyta się pewną ilość gazów poprzednio przez rurkę z chlorkiem wapienia przechodzących, w kilka stopniowanych cylindrów pod merkuryusz, i oznacza przez dopuszczanie ługu potażowego stosunek kwasu węglanego do azotu. Ponieważ 1 rw. C daje po spaleniu dwie objętości kwasu węglanego, i 1 rw. N równa się także dwom objętościom swego gazu, przeto stosunek wolumetryczny tych gazów jest wyrażeniem stosunku równoważników węgla i azotu w danej materji organicznej. Gdy ilość równoważników węgla osobno jest oznaczoną, ilość równoważników azotu sama z siebie się okazuje.

Trzecia metoda *Varrentrappa* i *Willa*, polegająca na przeprowadzeniu azotu materj organicznych w amoniak, i wazeniu go w postaci chloroplatynianu amonu ( $H_4NCl + PtCl_2$ ) najbardziej jest upowszechnioną. Materje organiczne azotowe rozkładają się przy ogrzewaniu z wodanami alkaliów

w ten sposób, że węgiel ich łączy się z kwasorodem wody tych wodorów i daje kwas węglany, azot zaś uchodzi w związku z wodorodem téjże wody w postaci amoniaku. W zwykłej rurce spalania umieszcza się mieszaninę materji organicznej z wodanem wapna i sody (Natronkalk; 2 cz:  $\text{CaO}, \text{HO}$  i 1 cz:  $\text{NaO}, \text{HO}$ ) i prowadzi ogrzewanie tak, jak przy oznaczaniu węgla i wodorodu. Rurka spalania połączona jest z przyrządem kulkowym, zawierającym rozcieńczony kwas solny. Utworzony salmiak oznacza się przez dodanie chlorniku platyny jako chloroplatynian amonu. Metoda ta bardzo dokładne daje wypadki i nie przedstawia żadnych trudności w wykonaniu, ale nie może być użytą przy związkach organicznych, zawierających azot w połączeniu z kwasorodem, związkach, które zwykle powstają przy działaniu kwasu saletrzanego na materje organiczne, i które z powodu tworzenia się saletranów nie mogą z alkaliami wywiezywać amoniaku. W tych razach uciec się trzeba do jednej z metod poprzedzających.

Materje organiczne zawierające siarkę, wydają przy spalaniu z kwasorodnikiem miedzi kwas siarkowy ( $\text{SO}_2$ ), który wchodzić może w rachunek jako kwas węglany; dla zapobieżenia temu, należy umieścić między rurką z chlorkiem wapienia i aparacikiem potażowym małą rurkę z nadkwasorodnikiem ołowiu ( $\text{PbO}_2$ ), który połyka kwas siarkowy, zamieniając się na siarczan ołowiu ( $\text{SO}_2 + \text{PbO}_2 = \text{SO}_3 \text{PbO}$ ).

Materje organiczne zawierające w składzie swoim chlor, wydają z kwasorodnikiem miedzi chlornik miedzi lotny, osadzający się w rurce z chlorkiem wapienia. W tym razie użyć trzeba chromianu ołowiu zamiast kwasorodnika miedzi. W ogóle chromian ołowiu tę ma zaletę, że nie jest hygroskopowy, gdy tymczasem kwasorodnik miedzi z chciwością przyciąga wilgoć z powietrza i zawsze jeszcze gorący być musi przy napełnianiu rurki spalania. Z tego powodu przy analizie materji organicznych w wodoród ubogich, gdzie idzie o bardzo ściśle oznaczenie utworzonej wody, pierwszeństwo dać należy chromianowi ołowiu.

Związki organiczne płynne, nie dające się mieszać z kwasorodnikiem miedzi, wprowadzają się w rurkę spalania w małych kulkach szklanych z wyciągniętym końcem. Para



tworząca się przy ogrzewaniu tych kulek, przechodząc przez warstwę rozżarzonego *poprzednio* kwasorodniku miedzi, zostaje w zupełności spaloną na kwas węglany i wodę. Ciała nawpół stałe, jak niektóre tłuszcze, wprowadzają się w rurkę spalania w małych podługowatych czólenkach z platyny. W każdym jednak razie, kiedy materya organiczna nie jest z kwasorodnikiem miedzi zmieszana, operacyą należy prowadzić z większą ostrożnością, aby naraz wywiązaną nie została zbyt wielka ilość gazów.

#### OZNACZANIE RÓWNOWAŻNIKÓW CIAŁ ORGANICZNYCH.

Mając, po ukończeniu rozbioru pierwiastkowego, skład procentowy jakiego nowego związku organicznego, oznaczyć trzeba jego równoważnik, t. j. bezwzględną ilość równoważników każdego z pierwiastków, w skład jego wchodzących.

Jeżeli dana materya organiczna jest kwasem, uskutecznia się to przez połączenie jej z zasadą mineralną. Najczęściej używają się w tym celu sole srebra, jako bezwodne i zostawiające po spaleniu srebro metaliczne, z którego łatwo obliczyć można ilość kwasu, połączonego z jednym równoważnikiem kwasorodku srebra. I tak np. 0,400 grm. kwasu mrówkowego daje, przypuścimy, przy spaleniu z kwasorodnikiem miedzi 0,385 kwasu węglanego i 0,156 wody. Ponieważ w kwasie węglanym jest 6 cz. węgla na 22 cz. kwasu, a w wodzie 1 cz. wodorodu na 9 cz. wody; więc znajdziemy ilość węgla i wodorodu z powyższych liczb wypadającą, przez następujące proporce:

$$22 : 6 = 0,385 : x. \quad x = 0,1058$$

$$9 : 1 = 0,156 : y. \quad y = 0,0173.$$

0,1058 i 0,0173 są to ilości węgla i wodorodu w 0,400 kwasu mrówkowego zawarte, a więc na 100 cz. będzie: 26,25 cz. węgla, 4,325 cz. wodorodu, a reszta 69,425 kwasorodu. Podzielmy te liczby przez ich odpowiednie równoważniki, a iloraz będzie wyrażał stosunek równoważników węgla, wodorodu i kwasorodu w kwasie mrówkowym :



$$\frac{26,25}{6} = 4,375 \text{ C.}$$

$$\frac{4,325}{1} = 4,325 \text{ H.}$$

$$\frac{69,425}{8} = 8,678 \text{ O.}$$

Widzimy, że stosunek ten jest jak 1: 1: 2. Teraz zachodzi pytanie, jaka jest formuła kwasu mrówkowego:  $\text{CHO}_2$  czy  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , czy  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_8$  i t. d. Mrówkan srebra daje po spaleniu 70,58% srebra metalicznego, co odpowiada 75,81 kwasorodku srebra, a więc skład procentowy mrówkanu srebra jest:

75,81 kwasorodku srebra.

24,19 kwasu mrówkowego.

Ponieważ zas równoważnik kwasorodku srebra jest 115,92, a liczby 75,81 i 24,19 są w stosunku równoważników kwasorodku srebra i kwasu mrówkowego, przeto:

$$75,81 : 24,19 = 115,92 : x. \quad x = 37$$

czyli, że kwas mrówkowy bezwodny składa się:

$$\text{z 2 rw. C} = 12$$

$$1 \text{ rw. H} = 1$$

$$3 \text{ rw. O} = 24$$

---


$$37$$

zaś 1 rw. wody zastąpiony został przez 1 rw. kwasorodku srebra ( $\text{C}_2\text{HO}_3, \text{AgO}$ ) i formuła wolnego kwasu mrówkowego jest:  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ .

Podobnym sposobem oznacza się równoważnik zasad organicznych, przez nasycenie ich kwasem mineralnym i oznaczenie ilości tego kwasu.

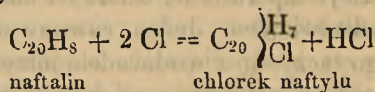
Przy materyach organicznych obojętnych, zadanie jest trudniejsze. Niektóre z nich, jak cukier, mączka, grają rolę słabych kwasów i łączą się z wapnem, z kwasorodkiem ołowiu i t. p., inne, jak olejek terpentynowy, cytrynowy, łączą się z kwasem solnym; ilości tych związków połączone z jednym równoważnikiem wymienionych zasad lub kwasów, przyjmują się za ich równoważniki. Formuły związków organicznych lotnych oznaczyć się dają, przez porównanie ciężkości właściwej ich pary z ciężkością właściwą par pierwiastków je składają-

cych. Tak na przykład, najprostszy stosunek pierwiastków w alkoholu winnym jest 2C, 3H i 1O. Według podanego przez nas prawa, summa ciężkości właściwych pierwiastków w stanie gazu, w skład jakiego związku organicznego wchodzących, musi być cztery razy większa od ciężkości właściwej jego pary. Ciężkość właściwa pary alkoholu obserwowana przez doświadczenie jest: 1,6133: ztąd summa par pierwiastków powinna być: 6,4532, co odpowiada formule podwójnej:  $C_4H_6O_2$ . Prawdziwość powyższego wniosku potwierdza się zachowaniem chemicznym alkoholu winnego; widzimy bowiem, że przez działanie rozmaitych czynników chemicznych na alkohol, powstają prawie zawsze produkty, cztery równoważniki węgla zawierające: związki etylu ( $C_4H_5$ ).

Za kontrolę nakoniec składu chemicznego i racjonalnej formuły związków lotnych, mogą jeszcze posłużyć: punkt wrzenia, objętość właściwa i inne własności fizyczne.

#### DZIAŁANIE SILNYCH CZYNNIKÓW CHEMICZNYCH NA MATERIE ORGANICZNE.

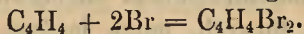
1. *Działanie haloidów.* Haloidy z powodu wielkiego powinowactwa swego do wodorodu, odbierają materyom organicznym ten pierwiastek, tworząc z nim kwasy wodorodne. Zwykle jednak za każdy w ten sposób występujący równoważnik wodorodu, wstępuje równoważnik haloidu, miejsce i rolę jego przejmujący:



Najsilniej działa chlor, słabiej brom, jeszcze słabiej jod. W obecności wody chlor najczęściej zabiera wodoród wody, uwalniając kwasoród, który łączy się z materyą organiczną; wypadkiem działania chloru w tym razie jest ukwasorodnienie. Na tem to pośredniem ukwasorodnieniu polega użycie chloru do niszczenia farbników organicznych, które łącząc się z kwasorodem przechodzą w związki bezbarbne. Wreszcie niema

prawie materyi organicznej, któraby się mogła oprzeć długo trwającemu tego rodzaju działaniu chloru: wszystkie podlegają przytém pośredniemu ukwasorodnieniu, aż do ostatecznej przemiany na kwas węglany, wodę i azot. Używa się też z tego powodu chloru do zniszczenia materyj organicznych, przy rozbiorach mieszanin ciał organicznych i mineralnych, jak na przykład w chemii sądowej przy wykryciu trucizn metalicznych w materyach zwierzęcych; gdyż bytność związków organicznych zaciemnia, a nieraz zmienia zupełnie reakcyę, któremi się odznaczają ciała mineralne.

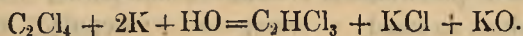
W pierwszym okresie swego działania, haloidy łączą się czasem bezpośrednio z materyami organicznemi; działają one w ten sposób na wszystkie węglowodory, mające równą ilość równoważników wodorodu i węgla ( $C_nH_n$ ).



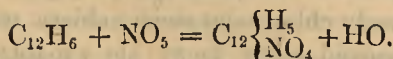
elajl

bromek elajlu.

Związki, w których wodoród podstawiony został przez chlor, udało się już nieraz przeprowadzić napowrót w związki pierwotne, za pomocą amalgamatu potasu, lub za pomocą cynku i strumienia elektrycznego. Tak np. *Melsens* przeprowadził dwuchlorek węgla  $C_2Cl_4$ , przez pośrednie stopnie następujących związków:  $C_2\left\{ \begin{smallmatrix} H \\ Cl_3 \end{smallmatrix} \right.$ ,  $C_2\left\{ \begin{smallmatrix} H_2 \\ Cl_2 \end{smallmatrix} \right.$  i  $C_2\left\{ \begin{smallmatrix} H_3 \\ Cl \end{smallmatrix} \right.$  w węglowodór  $C_2H_4$ . Działanie potasu wyrazić się daje w tym razie następującym wzorem:

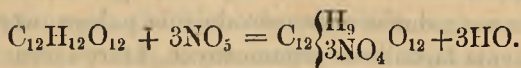


2. *Działanie kwasu saletrzanego.* Kwas saletrzany stężony, użyty w niskiej temperaturze, działa na materye organiczne najczęściej podstawiająco. Jeden równoważnik kwasorodu w nim zawartego łączy się z wodorodem materyi organicznej, a kwas podsalezany wstępuje w miejsce wychodzącego równoważnika wodorodu.



benzyn

nitrobenzyd

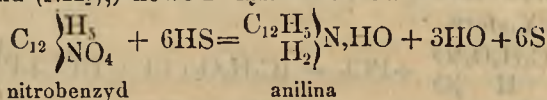


drzewnik

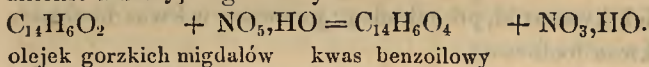
pyroxylina (baweł. strzelnicza)

Związki tego rodzaju, znane w chemii organicznej pod nazwą *związków nitrowych* (Nitroverbindungen), odznaczają się wielką skłonnością de eksplozyi w wyższej temperaturze, jeżeli oprócz kwasorodu kwasu podsaetrzanego, zawierają kwasoród z pierwotnego związku; rozpadają się one w tym razie zupełnie i nagle na rozmaite gazy, jak: CO<sub>2</sub>, CO, HO i N.

Związki nitrowe, powstałe z węglowodorodów lub materij w kwasoród ubogich, wydają działaniem siarkowodorodu, (który przeprowadza kwas podsaetrzany w ich rodnikach zawarty w amid (NH<sub>2</sub>),) nowe związki zasadowe:

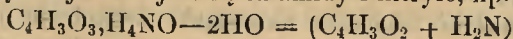


Kwas saetrzany użyty w stanie rozcieńczonym, z pomocą wyższej temperatury, sprowadza poprostu ukwasorodnienie materij organicznych:



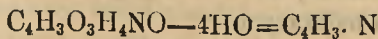
3. *Działanie kwasu siarczanego.* Kwas siarczany stężony zwęgla materje organiczne, odbierając im wodoród i kwasoród w stosunku potrzebnym do utworzenia wody, z którą się łączy. W wyższej temperaturze działa ukwasorodniająco na pozostały węgiel, i przechodzi w kwas siarkowy. Zresztą w stanie rozcieńczonym wywołuje, jak wszystkie kwasy, rozpadanie się niektórych materij organicznych na związki zasadowe, z któremi się łączy, i na kwasowe, które uwalnia.

4. *Działanie kwasu fosforowego.* Kwas fosforny bezwodny odbiera również materjom organicznym wodę, nie zwęgla ich wszakże jak kwas siarczany, gdyż nie sprowadza tak głębokiego rozkładu i zniszczenia. Działanie jego na sole amoniakalne kwasów organicznych powoduje tworzenie się związków, różniących się od pierwotnych soli, o mniej kilka równoważników wody. Najważniejsze są tu amidy i nitryle, np.



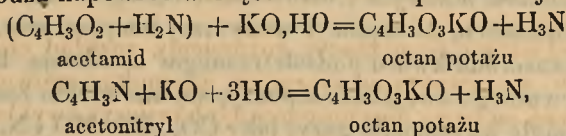
octan amonii

acetamid

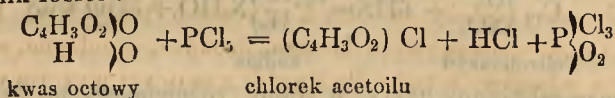


acetonitryl

Amidy te i nitryle, działaniem kwasów lub alkaliów, przechodzą napowrót w części składowe pierwotnej soli:

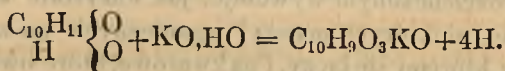


5. *Działanie chlorniku fosforu.* Chlornik fosforu działa na największą część materij organicznych w ten sposób, że oddaje im 2 rw. swego chloru, a przejmując w ich miejsce 2 rw. kwasorodu materij organicznej i przechodzi w chlorokwasorodnik fosforu.



Chlorokwasorodnik fosforu i chlorek fosforu (PCl<sub>3</sub>) działają podobnie na materje organiczne; oddają im chlor, a przybierając ich kwasoród, przechodzą: pierwszy w kwas fosforny, drugi w kwas fosforowy.

6. *Działanie alkaliów* wywołuje tworzenie się kwasów z materij organicznych, a to za pomocą kwasorodu powietrza, gdy alkalia użyte zostały w roztworze, przez wywiązanie wodorodu, jeżeli działają w stanie wodanów stopionych, czasem przez przyciągnięcie pewnej ilości równoważników wody i t. d. np.



alkohol amyłowy

waleryanien potażu

Materje azotowe żarzone z alkaliami, wydają, jak to już przy rozbiorze pierwiastkowym wspomnieliśmy, kwas węglany, który się z alkaliami łączy i amoniak, uchodzący wraz z wodą materij organicznej. Metale alkaliów łączą się z kwasorodem materij organicznych, a przy materjach azotowych sprowadzają tworzenie się cyanków alkalicznych.

7. *Działanie amoniaku* na związki organiczne jest źródłem otrzymywania wielkiej ilości sztucznych zasad organicznych, do typu amonii należących.

## FERMENTACJA.

Pod nazwą fermentacji rozumiemy rozkład ciał organicznych w pewnym oznaczonym kierunku, spowodowany przez samą na pozór obecność pewnych materij, zwykle w składzie swym bardzo skomplikowanych, łatwo rozkładających się na powietrzu, zwanych *fermentami*. Tak np. diastaza, materia tworząca się przy kielkowaniu ziarn zbożowych, rozkładając się, przeprowadza krochmal w cukier; drożdże sprowadzają rozkład cukru na kwas węglany i alkohol; emulsyna zamienia amygdalinę na olejek gorzkich migdałów, kwas pruski i cukier owocowy. Diastaza, drożdże, emulsyna, są to fermenta właściwe li tylko dla każdej z materij wyżej wymienionych; fermenta, których mała bardzo ilość wystarcza do przeprowadzenia znacznych ilości owych materij w wymienione produkta fermentacji. Ta zupełna nieproporcjonalność ilości fermentu, do ilości materij doznającej rozkładu, od samego początku poznania tych procesów zadziwiała chemików. Kwas siarczany, tak jak diastaza przeprowadza krochmal w cukier, sam żadnej nawet nie doznając zmiany. „Kwas siarczany i fermenta w ogóle” mówili chemicy „działają w tym razie przez samo zetknięcie, przez właściwą siłę *katalityczną*”. Sposób ten uważania rzeczy wyłącza wszelkie dalsze badanie i wyjaśnienie zjawisk fermentacji.

Oprócz hipotezy siły katalitycznej, dwie jeszcze istnieją procesów tych teorie. *Schwann*, sławny odkrywca komórki roślinnej, przypisuje fermentację wpływowi istot żyjących, roślinnych, lub zwierzęcych, rozprzestrzenionych wszędzie w powietrzu i w wodzie, i sprowadzających rozkład materij organicznych przez swe rozwijanie się.

Nowsze doświadczenia *Döppinga* i *Struwego* wykazały, że w wyżarzonym powietrzu i w destylowanej, chemicznie czystej wodzie, gdzie istnienie żyjących istot jest niemożliwem, materje organiczne azotowe przechodzą w fermentację. *Schwann* więc wziął zjawiska towarzyszące wielkiej części procesów fermentacyjnych, jak tworzenie się komórek roślinnych (drożdży) przy fermentacji alkoholowej, lub tworzenie się

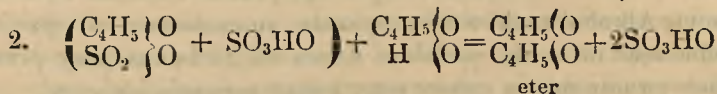
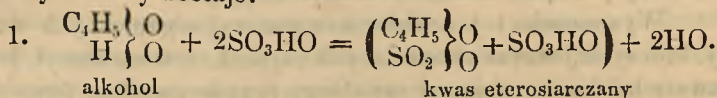
wymoczków przy rozkładzie materij proteinowych, za przyczynę tych procesów.

Drugą teorią fermentacyi podał *Liebig*. Utrzymuje on, że materje organiczne, będące same w stanie chemicznego przekształcania się, mają własność udzielania swego atomicznego ruchu innym ciałom i pociągania do rozkładu, niszczenia ich równowagę chemiczną. Udzielenie popędu do rozkładu jest faktem niezaprzeczonem, który w wielu razach spostrzegamy. Tak np. woda ukwasorodniona ( $\text{HO}_2$ ), przyprowadzona w zetknięcie z kwasorodkiem srebra, nie tylko sama się rozkłada, ale i sprowadza rozkład tego kwasorodku na kwasoród i srebro metaliczne. Tak wiemy również, że najmniejsze wstrząśnienie wystarcza nieraz do gwałtownego skrzepnięcia przesyconego roztworu, lub wody oziębionej na kilka stopni niżej zera. Widzimy tu niezawodny wpływ fizycznego popędu, na materje pozostające w pewnym stanie, tylko z powodu swój bezwładności. Prawdopodobną jest rzeczą, że popęd tego rodzaju sprowadza w niektórych razach fermentacyą związków łatwo się rozkładających, jak naprzykład materij proteinowych, których równowaga chemiczna tak prędko obaloną zostaje. Ale wodany węgiel, jak krochmal i cukier są w stanie chemicznej czystości związkami bardzo trwałemi, z drugiej strony niektóre fermenta jak np. kwas siarczany, same z trudnością się rozkładają. Nakoniec teoria *Liebige* nie tłumaczy wcale, dla czego każde ciało właściwego wymaga fermentu, dla czego diastaza nie jest fermentem dla cukru, jak jest fermentem dla krochmalu, dla czego drożdże przeprowadzają cukier w kwas węglany i alkohol, a materje proteinowe przeprowadzają go w kwas węglany, wodoród i kwas masłowy.

Widzimy, że dotychczasowe teorie fermentacyi są albo nieuzasadnione, albo jak teoria *Liebige* niewystarczające do wytłumaczenia wszystkich zjawisk tego procesu. Z tego też powodu, nie zaprzeczając ważności fizycznego popędu do rozkładu, mamy wszakże głębokie przekonanie, że fermenta są prawie zawsze, poprostu *pośrednikami* chemicznego procesu na zasadzie zwyczajnych sił powinowactwa, i spodziewamy się, że dalsze badania nad fermentacyą dostarczą nam dowodów na utwierdzenie tego przypuszczenia. Pośrednictwo to



rozumiemy tak jak ono ma miejsce przy działaniu kwasu siarczanego na alkohol, dla utworzenia eternu. Proces ten dawniej również uważano za spowodowany siłą katalityczną, tymczasem tworzy się tu kwas eterosiarczany, rozkładający się następnie dalszém działaniem alkoholu i w skutek zmiany temperatury, na eter i kwas siarczany, który tym sposobem na nowo ze związku wydzielony zostaje:



Procesa fermentacji grają ważną rolę i są bardzo rozpowszechnione w całej naturze organicznej. Polega na nich rozkład ostateczny obumarłych roślin i zwierząt, ponieważ materye proteinowe w każdej istocie żyjącej zawarte, mają własności fermentów. *Gnicie* jest fermentacją połączoną z wywięzowaniem się gazów nieprzyjemnego zapachu; modyfikuje się ono często jednoczesném ukwasorodnieniem przez działanie kwasorodu powietrza, i zwane jest w takim razie *butwieniem* (Verwesung). *Próchnienie* drzewa (Vermoderung) jest powolném butwieniem, z powodu utrudnionego przystępu powietrza.

Jak nieraz sprowadzenie silnej i prędkiej fermentacji, o warunkach której mówić będziemy przy odpowiednich materjach, jest celem technicznych operacyj, tak też często ważną jest rzeczą zapobiedz tego rodzaju rozkładowi ciał organicznych. Rozmaite ku temu celowi podaje nauka środki.

Nizka temperatura (niżej 0°) zawsze opóźnia i zwalnia rozkład materij organicznych, a czasem nawet zupełnie go wstrzymuje. Dla tego to w zimie nie tak prędko psują się pokarmy, dla tego znaleziono pod śniegami syberyjskimi mięso przedpotopowego mammuta świeże jeszcze i zdrowe.

Wypędzenie powietrza przez wygotowanie, i następne szczelne zamknięcie dla wstrzymania przystępu kwasorodu, ochrania wiele materij organicznych od fermentacji. Mięso, mleko, jarzyny i t. p. substancje, wygotowane i przechowane w zamkniętych naczyniach, nieraz po lat kilka trzymają się bez

zepsucia. Środka tego używają dla robienia zapasów żywności, na długo trwać mające morskie podróże (metoda *Apperta*). Siarkowanie beczek ma na celu utworzenie kwasu siarkowego, który przechodząc w siarczany, odbiera cieczy w beczce się znajdującej, całą ilość mechanicznie zaabsorbowanego kwasorodu. Tak samo działa siarkan sody, którym nastrzykują często żyły trupów do sekcji służyć mających.

Wysuszenie, t. j. pozbawienie materij organicznych wody, która jest jednym z koniecznych czynników fermentacji, jest zawsze bardzo korzystne i zapobiega prawie zupełnie fermentacji. Alkohol zachowuje preparata anatomiczne od gnicia, odbierając im wodę; podobnie działa sól kuchenna przy przechowywaniu mięsa, cukier przy konserwowaniu owoców.

Ostatnim nareszcie środkiem zapobieżenia fermentacji, jest zmienienie lub zniszczenie fermentu. Ciekawy tu jest przykład następujący. Wspomnieliśmy już, że emulsyna rozkłada amygdalinę na produkta, między którymi znajduje się kwas pruski, owa powszechnie znana silna trucizna. W gorzkich migdałach, emulsyna znajduje się obok amigdaliny w osobnych komórkach roślinnych: niewielką trzeba zjeść ilość gorzkich migdałów, by pierwsze symptomata otrucia uczuć się dały, ale dość jest wrzucić je we wrzącą wodę, aby odjąwszy ściętej w ten sposób emulsynie własności fermentu, jeść je było można bez niebezpieczeństwa. Balsamowanie ciał również polega na przeprowadzeniu materij proteinowych ciała, które tu grają rolę fermentów w związki trwałe, trudno rozkładające się. Służą do tego sole mineralne, z którymi materje te wchodzą w związek, jak np. roztwory sublimatu, chlorku cynku, alunu, następnie kwas arsenowy, kreozyt, tworzący się przy ogrzewaniu materij organicznych nietlotnych, zawarty w dymie i będący przyczyną trwałości mięsa wędzonego i t. p. Do oczyszczenia powietrza od miazmatów w niem przypadkowo zawartych, używa się chloru, wywięzującego się przy zostawianiu chlorku wapna na powietrzu; bo chlor, jak wyżej już powiedzieliśmy, w obecności wilgoci doprowadza materje organiczne do ostatecznego ukwasorodnienia.

W ostatnich latach powstały we Francji fabryki mające na celu przygotowywanie jarzyn w sposób taki, aby przez lat

kilka trzymać się mogły bez zepsucia. Fabryka pp. Chollet et C-ie, którzy cel ten osiągnęli w zupełności, przerobiła w r. 1855 na zapasy dla marynarki, przeszło milion kilogramów rozmaitych jarzyn następującym sposobem. Jarzyny drobno pokrajane, wystawione są naprzód na ugotowanie we własnym soku, działaniem pary pięciu do sześciu atmosfer, następnie suszą się szybkim strumieniem ogrzanego powietrza, wywołanym za pomocą silnego wentylatora, nakoniec poddane są ciśnieniu prassy hydraulicznej, zamienione w tabliczki i zapakowane. Zwarzenie więc białka w jarzynach zawartego, wypędzenie powietrza, a nakoniec odebranie jarzynom wody, oto zasady tego postępowania. Tabliczki tak otrzymane, po przeciągu lat kilku dają przez zagotowanie z wodą, i zwyczajne przyrządzenie, potrawy równie dobre jak jarzyny świeże, a tak mało zajmują miejsca i tak dalece są podatne do transportu, że para koni przewozić może jednorazową racyą dla 100,000 ludzi.

---

## II.

# CZEŚĆ SZCZEGÓŁOWA.

---

Nim przystąpimy do szczegółowego opisywania rozmaitych familii związków organicznych, uprzedzić musimy czytelnika, że chemia organiczna pomimo znacznych postępów, nie zaszła jeszcze tak daleko, żeby bez samowolności zaprowadzić w niej można było, czystą naukową klasyfikacją. Gdyby skład racjonalny wszystkich związków organicznych był znany, łatwą byłoby rzeczą materje jednakowej wewnętrznej budowy zebrać w grupy i stosownie do tego całą naukę podzielić. Ale dotychczas znaczna ilość związków organicznych nie jest do tego stopnia zbadaną, a nawet o racjonalnem wyrażeniu dla wielu nader ważnych familij, żadnego jeszcze prawdopodobnego przypuszczenia zrobić nie możemy. Z tego więc powodu przy klasyfikacyi materij organicznych, nieraz uciekać się musimy do oznak innego rodzaju, jak naprzykład, do pochodzenia ich z jednakowego źródła w naturze, do podobieństwa w fizycznych własnościach i w chemicznem zachowaniu, jako spowodowanych prawdopodobnie jednakowym układem pierwiastków.

Uważaliśmy za stosowne rozpocząć specjalną część chemii organicznej, od opisanja tak zwanych wodorów węgla i materji proteinowych, dwóch familij, będących podstawą organizacyi istot żyjących a zarazem materiałem, z którego znakomita ilość związków organicznych powstaje. Familie te, niestety, należą do najmniej znanych pod względem racjonal-

nego układu pierwiastków: napotykamy tu tylko formuły empiryczne, a przykrą jest rzeczą, na samym wstępie pokazać ciemną stronę nauki; ale co się straci na przyjemném wrażeniu, to się zyska na naturalnym porządku przedmiotu i zrozumiałości dalszych części.

### I. WODANY WĘGLA OBOJĘTNE.

Należą tu: drzewnik, mączka, gumma i cukier. Wszystkie te materye są stałe, bezkolorowe, nie zawierają azotu, a wodoród i kwasoród w stosunku do utworzenia wody potrzebnym, co przezwanie ich wodanami węgla spowodowało. Wcale jednak nie idzie za tém, aby wodoród i kwasoród rzeczywiście znajdowały się w nich w stanie wody.

Reakcyja ich nie jest ani zasadowa, ani kwaśna, chociaż po większej części przejmując rolę słabych kwasów, wydają związki z niektórymi zasadami mineralnemi. Empiryczne formuły wodanów węgla są bardzo podobne, często jednakowe, a najwyżej różniące się kilkoma równoważnikami wody, jak to z następującego zestawienia widzimy:

1. Drzewnik (celluloza)	$C_{12}H_{10}O_{10}$
2. Mączka czyli krochmal	$C_{12}H_{10}O_{10}$
3. Gummy i dextryna	$C_{12}H_{10}O_{10}$
4. Cukier krystaliczny	$C_{12}H_{10}O_{10} + 2aq.$
„ „ owocowy (Traubenzucker)	$C_{12}H_{12}O_{12} + 2aq.$
„ „ mleczny	$C_{12}H_{10}O_{10} + 2aq.$
„ „ niekrystaliczny	$C_{12}H_{12}O_{12}$

Racyonalny skład tych materyj zdaje się być bardzo zawiklany, jeżeli wnioskować można z nader wielkiej różnorodności produktów rozkładu, w różnych okolicznościach z nich powstających.

Wszystkie wodany węgla są nielotne i rozpadają się w wyższej temperaturze, na rozmaite związki, istnieć mogące w odpowiednich stopniach ciepła. Takie ogrzewanie materyj organicznych nielotnych, bez przystępu powietrza, znane jest pod nazwą *suchej destylacji*. Rozkład wodanów węgla, następuje w temperaturze od 100° do 200° C; pierwszym jego zna-

kiem jest zafarbowanie żółte, później brunatne, nakoniec czarne. Palenie kawy, słodu, przypalanie cukru dla farbowania na brunatno wódek i innych materyj, pieczenie w ogólności, brunatnienie skórki chleba i t. p. procesa, wszystko to jest sucha destylacya w pierwszym swym okresie, gdzie dane ciało straciło tylko wodę, i przez rozkład ledwo rozpoczęty powstała pewna ilość materyi gorzkawej, przyjemnego smaku, niedobrze jeszcze zbadanej, zwanej *assamarem* (*Reichenbach*). Przy dalszém ogrzewaniu obudza się powinowactwo pejedynczych pierwiastków do siebie; cała ilość kwasorodu znajdującego się w związku, uchodzi w połączeniu z węglem i wodorem, tworzy się kwas węglany, woda, aldehyd ( $C_4H_4O_2$ ), kwas octowy ( $C_4H_4O_4$ ), alkohol metylowy ( $C_2H_4O_2$ ), aceton ( $C_6H_6O_2$ ), i t. p. związki. Następnie przechodzą produkta w kwasoród uboższe: kwasorodek węgla, kreozyt ( $C_{12}H_6O_2$ ) i węglowodory małą ilość kwasorodu zawierające, znane pod nazwą olejów przypalonych (*brenzliche Oele*), a przy suchej destylacyi drzewa tworzące tak zwaną smołę.

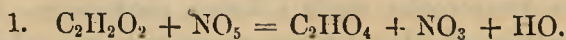
Nakoniec reszta wodorodu uchodzi w związku z węglem, w postaci rozmaitych węglowodorodów, między któremi przeważa przy materych w węgiel niezbyt bogatych wodorodek metylu  $C_2H_3, H$  (*Sumpfgas*), w przeciwnym razie wodorodek acetylu  $C_4H_3, H$  (*oelbildendes Gas*); jako pozostałość wydziela się węgiel mniej lub więcej czysty, stosownie do wysokości temperatury w której była prowadzona sucha destylacya.

Cały ten proces jak to już widać z danego przez nas opisu, nie daje się jeszcze schwycić w wyraz chemiczny. Najważniejsze produkta suchej destylacyi wodorodów węgla wyżej wymieniliśmy, ale rozmaite materye farbujące żółte i brunatne, owe oleje przypalone, są to zapewne mieszaniny różnych związków. Stosownie do temperatury różne także przy suchej destylacyi powstają produkta; w wysokich stopniach ciepła związki ciekłe lotne, rozkładają się dalej i otrzymujemy największą ilość gazów. Z tego też powodu, względnie do celu jaki się ma na oku, wykonywa się sucha destylacya w rozmaitych stopniach ciepła; przy otrzymywaniu kwasu octowego i alkoholu metylowego z drzewa w niższej, przy otrzymywaniu gazu oświetlającego (głównie  $C_2H_4$  i  $C_4H_4$ ) z węgla kamien-

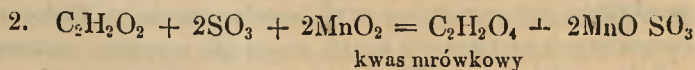
nych w wyższej temperaturze. Chcąc przeprowadzić dokładne poszukiwania nad procesem suchej destylacji, trzeba by go badać stopniowo w różnych temperaturach, ale utrzymanie jednostajnego stopnia ciepła we wszystkich częściach poddanej ogrzewaniu materji, jest zadaniem niepodobnym do wykonania, z powodu nader złego przewodnictwa dla ciepłika, którym się ciała te odznaczają. Na procesie suchej destylacji wodoru węgla, polega kilka znaczniejszych gałęzi przemysłu, jak otrzymywanie węgla drzewnego, koksu, gazu oświetlającego, octu drzewnego i alkoholu metylowego, smoły, kreozotu i t. p.

Wodany węgla mogą być przeprowadzone jedne w drugie, w porządku w jakimśny je podali, to jest celluloza w krochmal, dextrynę i cukier, krochmal w dextrynę i cukier, dextryna nareszcie w cukier owocowy. Przemiany te dokonywają się często działaniem wyższej temperatury, a najłatwiej za pomocą kwasu siarczanego. Nieraz pośrednie stopnie uchwycić się nie dają, nigdy zaś nie udało się jeszcze przeprowadzić te materje w cukier krystaliczny. Również nie znamy środka, na dokonanie tych procesów w odwrotnym porządku.

Działaniem kwasu saletzanego, wszystkie wodany węgla wydają jako ostateczny organiczny produkt ukwasorodnienia kwas szczawiowy; działaniem kwasu siarczanego i braunsteinu tworzy się z nich kwas mrówkowy. Procesy te w następujący sposób wyobrazić sobie możemy:



$\frac{1}{6}$  rw. cukru owocowego kwas szczaw.



### 1. DRZEWNIK (*Celluloza*): $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{10}$ .

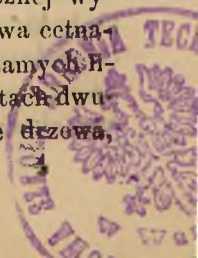
Ciało to stanowi podstawę tkanek roślinnych; ściany wszystkich bez wyjątku komórek w roślinach składają się z drzewnika. Materje wewnątrz tej włóknikowej powłoki, czę-

sto w dość grubych stosunkowo pokładach osadzone, zwane *inkrustującymi*, mało są dotychczas znane, chociaż natura ich nie zdaje się być wielce różną od natury samego drzewnika. Drzewnik należy do najtrwalszych związków organicznych; zawsze jest organizowany to jest ma pewną właściwą budowę, nie rozpuszcza się ani w wodzie, ani w alkoholu, ani w eterze. Kwasy rozcieńczone, równie jak i rozcieńczone alkalia nie wywierają nań żadnego wpływu w zwyczajnej temperaturze. Na tych własnościach polega jego oczyszczenie od rozmaitych domieszań, po traktowaniu bowiem części roślinnych wodą, alkoholem, eterem, kwasem solnym i rozcieńczonym roztworem potażu, pozostaje czysty, biały, na wpół przezroczysty drzewnik, c. wł. 1,525. Rdzeń drzew któremu wszystkie części rozpuszczalne przez wegetacyą zabrane zostały, bawelna, płótno bielone, papier, składają się z czystego prawie drzewnika. Działaniem stężonego kwasu siarczanego na zimno, następnem rozcieńczeniem i zagotowaniem, przechodzi drzewnik w krochmal i cukier owocowy; w temperaturze wyższej od 100° przemianę tę sprowadza niewielka ilość rozcieńczonego kwasu siarczanego. Drzewnik z młodych delikatnych roślin pochodzący, przechodzi z łatwością w mączkę i cukier działaniem śliny i soku pankreatycznego, i z tego powodu należy do najważniejszych pokarmów; włókno starszych roślin nie może być strawione i wydalone zostaje z organizmu bez zmiany razem z odchodami. Kwas siarczany stężony, czerni drzewnik za ogrzaniem, i rozkłada go zupełnie z wywięzywaniem kwasu węglanego, kwasorodku węgla i kwasu siarkowego. Kwas saletrzany działa nań silnie, tworząc produkta w których kwas podsaletrzany jest podstawiony za wodoród: jednym z takich produktów jest *pyroxylina* czyli *bawelna strzelnicza*. Chlor w rozcieńczonych roztworach użyty, zrazu nie wywiera żadnego na cellulozę działania. Własność ta pozwala bielić płótno, papier i t. p. materye za pomocą chloru; zbyt długie jednak zetknięcie z bielącą cieczą jest szkodliwe, włókno się nadwęża, materya staje się kruchą i traci swą trwałość. Drzewnik farbuje się z jodem na niebiesko, ale ponieważ do wywołania tej reakcyi konieczne jest poprzednie traktowanie go jakimkolwiek kwasem, zdaje się przeto, że przechodzi on



w tym razie w rodzaj krochmalu, który się tą reakcją odznacza. *C. Schmidt* wykazał obecność drzewnika w tak zwanym płaszczu niektórych mięczaków, i tak w rodzaju *Salpa*  $\frac{3}{4}$  zwierzęcia składa się z tej materji.

Trwałość włókna roślinnego, kiedy nań nie działają wspólnie wilgoć i powietrze, robi go zdatnem do rozmaitych technicznych zastosowań. Rzeczywiście, jak dla organicznej materji trwałość ta jest nadzwyczajna: dość jest wspomnieć, że drzewo trumien mumij egipskich, do dziś dnia znajdujemy prawie nienaruszone, że dokumenta na papierze spisane lub drukowane księgi, wieki przetrwać mogą. Jeżeli na drzewo działa wspólnie woda i kwasoród powietrza, wówczas materje w soku drzewa rozpuszczone, jak gumina, cukier, pewna ilość żywicy, tłuszczu i materj azotowych, przechodzą działaniem tych ostatnich w rodzaj fermentacyi i drzewo powoli przez rozmaite stopnie rozkładu przechodząc, ukwasaradnia się i niszczy. Wstrzymanie przystępu powietrza, a szczególniej wydalenie powietrza wewnątrz drzewa zawsze w znacznej ilości zawartego, uniknienie wilgoci lub nareszcie zniszczenie materj azotowych, będących przyczyną zbyt prędkiej fermentacyi, — oto środki zachowania drzewa od zepsucia. Pod wodą drzewo przechowuje się bardzo dobrze, z powodu wstrzymanego przystępu powietrza. Wygotowanie wodą lub parą i następane wysuszenie drzewa mającego się użyć na budowlę, jest bardzo skuteczne; oddala ono większą część materj rozpuszczalnych, i wypędza powietrze wewnątrz drzewa się znajdujące. W ostatnich czasach probowano z wielkiem powodzeniem pewnego rodzaju balsamowania drzewa t. j. nasycania go cieczami, przeprowadzającemi materje azotowe w związki trwałe. Używano w tym celu najczęściej siarczynu miedzi i octanu kwasorodniku żelaza (z octu drzewnego i starego żelaztwa). Podług metody p. *Boucherie* zanurzano drzewo świeżo podczas wegetacyi u dołu ścięte, w roztwór jednej z tych soli. Tak traktowana topola dosyć znacznej wysokości, zabsorbowała w ciągu sześciu dni przeszło dwa cetnary roztworu octanu żelaza, który przeszedł aż do samych liści, i zagłębiona w ziemię okazała się jeszcze po latach dwudziestu zupełnie zdrową i niezmienną. Nasycanie drzewa,



roztworami soli metalicznych, powyższym sposobem lub za pomocą ciśnienia, jest teraz często w użyciu dla zabezpieczenia od zepsucia drewnianych podkładów, używanych na drogach żelaznych.

Drzewo ma c. wł. 1,4 do 1,5 stosownie do rozmaitych jego gatunków: pływa ono na wodzie tylko z powodu znacznej ilości powietrza które zawiera. Świeże drzewo zawiera około 40% wody, z której większą połowę traci przez wysuszenie na powietrzu. Ilość popiołów po spaleniu pozostających, t. j. ilość soli mineralnych w drzewie zawartych jest różna; wynosi ona od  $\frac{1}{5}$  do 2%. Popioły te składają się z węglanów, siarczanów i chlorków potażu i sody, następnie z fosforanu wapna i magnezyi, z kwasorodniku żelaza, krzemionki i śladów kwasorodniku manganu.

Techniczne otrzymywanie włókna roślinnego z konopi i lnu dla wyrabiania rozmaitych tkanin, polega na następujących zasadach. Tuż pod naskórkim znajdują się w tych roślinach długie włókna, sklezione między sobą i z wewnętrzną warstwą drzewa za pomocą pewnej materji azotowej nie dobrze jeszcze zbadanej; wszystko jest przesiąknięte sokiem zawierającym oprócz zwykłych części składowych roślin rozmaite farbniki. Najprostszym i najużywanym środkiem dla oddzielenia włókien od innych substancyj, jest tak zwane *moczenie* tych roślin. Łodygi zebrane w pęczki kładą się pod wodę; po pewnym czasie materje w soku rośliny zawarte rozpuszczają się, a przyszedłszy w zetknięcie z powietrzem w wodzie rozpuszczonem dają początek fermentacyi, która następnie w zupełne gnicie przechodzi. Po kilkunastu dniach operacya jest skończoną, i włókna po wysuszeniu z łatwością dają się mechanicznemi środkami oddzielić, tak jedne od drugich, jak od naskórka i drzewa. Wody bieżące nie są zupełnie odpowiednie celowi, ponieważ temperatura ich nie podwyższa się i przez ciągle odświeżanie i zabieranie fermentu gnicie idzie bardzo wolno. W takich razach wykopują się zwykle sadzawki do których się wodę bieżącą sprowadza. Temperatura wody podczas procesu dochodzi do  $+18^{\circ}$ . W ogóle jednak trzeba od czasu do czasu próbować, czy przygotowanie włókna jest skończone, albowiem fermentacya za daleko posunięta

nadwercza nareszcie i sam drzewnik. Dla uniknięcia zbyt wysokiej temperatury operacye te zwykle wykonywa się na wiosnę lub na jesień, nie zaś w miesiącach letnich.

Ponieważ podczas fermentacyi wywiązują się rozmaite gazy nieprzyjemnego zapachu, a nawet zdrowiu szkodliwe, przeto starano się zastąpić moczenie wodne, chemicznymi środkami. Z dotychczas projektowanych najlepszy zdaje się być sposób traktowania lnu kwasem siarczanym rozcieńczonym 200 cz. wody. Po kilku godzinach materye azotowe są rozpuszczone; myje się wtedy len roztworem 1 cz. węglanu potażu w 10,000 cz. wody i suszy następnie, poczem włókna z łatwością mechanicznie oddzielone być mogą. Operacya ta w każdej porze roku może być wykonaną, ale jednak nie znalazła jeszcze powszechnego zastosowania, ponieważ fabrykanci twierdzą, że tak preparowane włókna są mniej trwałe od otrzymanych zwyczajnym sposobem.

Przed użyciem włókien na rozmaite tkaniny, których sposób robienia należy wyłącznie do technologii mechanicznej, jeszcze jedno wykonywa się działanie chemiczne: *bielenie* czyli *blichowanie*. Barwniki organiczne, są to jak zobaczymy później, materye skomplikowanego składu, najczęściej z łatwością się rozkładające i przy najmniejszej zmianie swego składu wydające związki bezbarwne. Prawie zawsze słabe ukwasorodnienie jest środkiem zniszczenia barwników organicznych. Ukwasorodnienie to wykonywa się albo przez rozłożenie włókien na powietrzu, i wystawienie ich na działanie kwasorodu, wilgoci i światła, tak zwane bielenie naturalne; albo też środkami chemicznymi z których najbardziej używany jest chlorek wapna (sól podwójna, powstająca przy działaniu chloru na mleko wapienne:  $\text{CaOClO} + \text{CaCl}$ ). Kwas podchlorowy chlorku wapna, uwalnia się działaniem kwasu węglanego powietrza lub innego kwasu umyślnie dodanego, a uwolniony rozkłada się na kwasoród i chlor, który w obecności barwnika rozkłada wodę zabiera jej wodoród, a kwasoród wody również do ukwasorodnienia barwnika się przyczynia. Przy użyciu sztucznego blichowania należy włókna natychmiast po zniszczeniu barwnika wymyć, aby uniknąć nadwerczenia drzewnika. Dziwną jest rzeczą że przy bieleniu na-

turalném, współdziałanie światła jest nieodzownie potrzebném do uskutecznienia procesu; chemiczne działanie światła jest to fakt w ostatnich czasach wielokrotnie udowodniony, ale dotychczas nie dający się wytłumaczyć.

Bawelna, będąca czystym prawie drzewnikiem, otrzymuje się z pączków kwiatowych różnych rodzajów rośliny *Gossypium*, w których to pączkach okrywa wewnątrz zawarte nasiona. Pączki te mają wielkość orzecha włoskiego; z początku są zielone, lecz brunatnieją podczas dojrzewania, i pękają z powodu nagromadzonej w nich bawelny. Kwiat zwykle jest koloru żółtego, u niektórych zaś gatunków biały lub czerwony. Rośliny produkujące bawelnę uprawiane bywają powszechnie w krajach gorących, szczególnie w Indyach i w Ameryce północnej, która produkuje rocznie około 1000 milionów funtów bawelny. Całe przygotowanie jej na produkt handlowy, polega na mechaniczném oddzieleniu od ziarn wewnątrz zawartych, służyć mogących do otrzymania oleju.

*Fabrykacya papieru.* Papier otrzymuje się ze szczątków tkanin roślinnych, niezdalnych już do innego użytku i znanych pospolicie pod nazwą galganów. Galgany, po wymyciu roztworem węglanu sody i wodą, muszą być przeprowadzone w stan znacznego rozdrobnienia, w którym naturalna spojność włókien roślinnych jest do pewnego stopnia zniszczoną. Cel ten osiągnano dawniej przez daleko posuniętą fermentacyę na kupy zgromadzonych, zwilgoconych galganów, Fermentacya taka trwa około trzech tygodni, przyczem temperatura często zbyt wysoko się podnosi, a drzewnik zostaje w części zniszczony. Dziś powszechnie rozdrabniają się galgany mechanicznymi środkami, za pomocą cylindrów obsadzonych nożami, znanych pod nazwą *hollendrów*. Cylindry te nie powinny wszakże rozrzucać galganów jak nożyce, lecz powinny je rozdzierać, zostawiając tym sposobem włóknom, chociaż znakomicie rozdrobnionym, możność wikłania się między sobą. Otrzymana masa galganów zarabia się wodą na mleko i bieli za pomocą chlorku wapna. Nadmiar chloru oddala się przez mycie wodą zawierającą cokolwiek węglanu i siarkanu sody, które działaniem chloru przechodzą w chlorek sodu i siarczan sody, dwie sole nieszkodliwe. Masa papierowa tak przygotowana

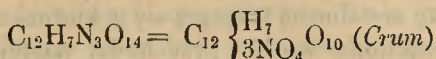
przerabia się na papier sposobem ręcznym lub maszynowym. Piérwszy polega na czerpaniu masy mlecznej z rezerwoaru ją zawierającego, za pomocą metalowego sita, któremu robotnik nadaje pewien ruch dla równego jej rozdzielania. Woda przez sito przelatuje, na niem pozostaje jednolita warstwa masy papierowej, którą się na podkład pilśniowy składa, drugim arkuszem pilśni nakrywa, i tak ułożone stosy arkuszy papierowych między pilśnią, prasuje a następnie suszy. W ostatnich czasach zastąpiono po większej części ten rodzaj fabrykacyi użyciem machin. Ciągłe ciekąca masa papierowa idzie najprzód na siatkę metaliczną trzęsącą się w kierunku poziomym; na siatce téj traci ona wodę i przechodzi następnie między walce ściskające ją, a nakoniec na welnianą tkaninę rozciągniętą na cylindrach metalowych ogrzanych, gdzie zostaje wysuszoną. W ciągu kilku minut machina taka wydaje z masy mlecznej, suche arkusze papieru. Dla odebrania papierowi kapilarności, t. j. dla przeprowadzenia go ze stanu bibuły używanéj na druki, do stanu papieru zwyczajnego, dodaje się do masy tak zwanego kleju. Klej ten składa się z mydła żywicznego, lub z krochmału zarobionego na kłajster i alunu, albo téż z kleju zwierzęcego i alunu. Stosownie do gatunku papieru dobierają się galgany, rozgatunkowane podług swéj czystości i dobroci przed rozdrobnieniem. Galgany z tkanin lianianych lub konopnych dają papier trwalszy i lepszy niż galgany bawelniane.

W roku zeszłym pokazał się w Anglii brak galganów do fabrykacyi papieru, zajmowano się więc wielostronnie wynalezieniem nowych materyalów. P. F. Royle projektuje ku temu celowi roślinę *Musa paradisiaca* (Pisang) w Indyach rosnącą. Drzewo to wydaje owoce z natury swéj do kartofli podobne, z których krajowcy w niektórych miejscach nawet mąkę i chleb robią. Każdy krzew ma 6 do 10 lodyg, z których jedną corocznie obcinają, nie robiąc żadnego z nich użytku. Otóż te lodygi zawierają znaczną ilość włókien roślinnych do fabrykacyi papieru przydatnych. Najciekawsze jednak i najwięcej mające przyszłości, jest robienie papieru z zwyczajnego drzewa lub liści drzew iglastych. Drzewo przerobione na tro-

ciny za pomocą machin, i następnie traktowane większą cokolwiek ilością soli bielących, daje niezłą masę papierową.

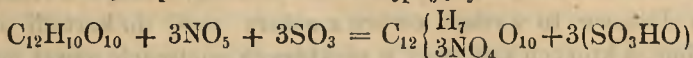
W Bradford w Anglii istnieje fabryka PP. *Hartmann* i *Schlesinger*, która produkuje z korzyścią znaczne ilości ordynarnego papieru, z mieszanej masy trocin i gałganów zwyczajnych.

#### PYROXYLINA, CZYLI BAWELNA STRZELNICZA (*Schönbein*).



Już w roku 1833 *Braconnot* dostrzegł, że jeden z wadników węgla, krochmal, rozpuszcza się z łatwością w stężonym kwasie saletrzanym, i woda z tego roztworu strąca proszek biały, po wysuszeniu bardzo palny, który nazwano *Xyloidyną*. W pięć lat później *Pelouse* otrzymał materye eksplodujące działaniem kwasu saletrzanego na drzewnik, jako to na papier, płótno i t. p.; ale dopiero *Schönbein* w roku 1846 podał praktyczne sposoby fabrykacyi bawelny strzelniczej, i zaprojektował jej użycie dla zastąpienia prochu.

Pyroxylina otrzymuje się przez zanurzenie bawelny w mieszaninie 3 cz. kwasu saletrzanego i 5 cz. kwasu siarczanego. Oba kwasy powinny być stężone, i bawelna w niezbyt wielkich na raz ilościach wystawiona na ich działanie przez minut 15 do 20. Po tym przeciągu czasu bawelna niestraciwszy swój budowy przybrała  $\frac{2}{3}$  cz. na wadze, stała się cokolwiek kruchą, a proces zaszedł następujący:



Kwas siarczany ułatwia proces chemiczny przez powinowactwo do wody, utworzyć się mającej z kwasorodu kwasu saletrzanego i wodorodu drzewnika. Tworzenie się wody przytém, jest widoczne; po pewnym bowiem czasie kwas siarczany rozcieńcza się do tego stopnia, że dalej użytym być nie może. Po wyjęciu z kąpieli kwasowej, myje się bawelnę gorącą wodą, następnie wodą zawierającą cokolwiek węglanu potażu lub

sody, i suszy ją nakoniec w zwyczajnej temperaturze, przez wentylacją albo pod dzwonem szklanym nad ciałami wodę przyciągającemi, jak np. nad wapnem kaustycznym. Suszenie za pomocą sztucznego ciepła jest niebezpieczne; w 100° bawelna wybucha, ale uważano nawet że w temperaturze 50° niekiedy ciemnieje, wywiązuje cokolwiek dymów, a następnie temperatura sama przez się podnosi się i następuje eksplozja.

Bawelna strzelnicza dobrze przygotowana nie zostawia po spaleniu żadnej pozostałości; jedynemi produktami przytém powstającemi są cztery gazy: kwas węglany, niedokwas węgla, para wodna i azot. Jednakowoż przy użyciu bawelny, dodają często małą ilość saletry lub chloranu potażu, które spalenie czynią zawsze zupełniejszym. Eksplozja następuje z taką gwałtownością, że dotychczas nie potrafiono zastosować tego preparatu do broni palnej, albowiem często zdarza się rozerwanie lufy. Głównie używaną bywa bawelna strzelnicza, do rozsadzania skał i zwyczajnych kamieni. Cena jej na wagę jest dwa razy większą od ceny prochu, ale skutek, siła przez bawelnę wywarta, przewyższa podług doświadczeń robionych we Francyi (*Combes*) cztery razy, siłę otrzymać się mogącą przez równą ilość prochu. Kto więc, czy wkrótce i do broni palnej materyał ten zastosowanym nie będzie, tём bardziej, że prędkość eksplozji zależy tylko od stanu skupienia bawelny. Proch, również dopiero od czasu otrzymania go w ziarnkach, pokazał się tak pewnym i skutecznym. Zarobiwszy pyroxylinę na ciasto z pewną ilością gummy i chloranu potażu, wyrobić można ziarnka dość znacznej konsystencji i siły wybuchającej

Pyroxylina jest nadzwyczajnie mało hygroskopową; po kilkomięsięcznym zostawianiu na powietrzu przyciąga zaledwie 2% wody. Próbki, które pozostawały zanurzone pod wodą przez dwa lata, po następnym wysuszeniu nie straciły ze swych własności.

Bawelna strzelnicza jest nierozpuszczalną w alkoholu, rozpuszcza się cokolwiek w eterze. Najłatwiej rozpuszczalną w eterze jest pyroxylina otrzymana przez zanurzenie bawelny w roztworze 10 cz. suszonej saletry w 15 cz. dymiącego kwasu siarczanego. Do rozpuszczenia użyć należy 30 do 40

cz. eteru na 1 cz. bawelny strzelniczej. Roztwór ten pierwotnie w Ameryce używany i znany pod nazwiskiem *Collo-dium*, przyszedł ztamtąd jako produkt handlowy do Europy i dość obszerne znalazł zastosowanie. *Collo-dium* stanowi ciecz gęstą, nawpół przezroczystą, używa się czasem w chirurgii jako środek do spajania ran, ponieważ polane na ranę zostawia w kilka chwil, po ulotnieniu się eteru, spojną i ściągającą warstwę pyroksyliny, wstrzymującą wszelki przystęp powietrza. Powszechnie używa się *collo-dium* w fotografii, do otrzymania na szkle ze związkami srebra, warstw cienkich nadzwyczaj czułych na działanie światła.

## 2. MĄCZKA (*krochmal*): $C_{12}H_{10}O_{10}$ .

Mączka jest po drzewniku ciałem najbardziej rozprze-strzenionem w świecie roślinnym. Znajduje się ona w komórkach roślin, w rdzeniu drzew (np. w palmach), w ziarnach zbożowych, w korzeniach, a szczególnie w zgrubieniach korzeni (np. w kartoflach) w wszystkich prawie owocach (np. w kasztanach, żołądziach) i w nasionach wszelkiego rodzaju, w rozmaitych ilościach.

Następująca tablica podaje ilość mączki w różnych ma-teryach na 100 cz. suchej substancji:

Ryż . . . . .	85%.
Mąka pszenna . . . . .	65—66.
Pszenica . . . . .	53—57.
Kukurydza . . . . .	65.
Żyto . . . . .	45—47.
Owies . . . . .	37—40.
Jęczmień . . . . .	38—42.
Groch . . . . .	37.
Kartofle (niesuszone)	20.

Podane tu materye zawierają zwykle 12—16% wody, kartofle zaś 68—76%.

Krochmal otrzymuje się najczęściej z pszenicy lub z kar-tofli.



Skład pszenicy (Sandomierskiej) niesuszonej w 10<sup>0</sup> cz.  
(Kroker):

Wody . . . . .	15,0.
Mączki . . . . .	46,5.
Drzewnika (z dextryną i enkrem owocowym)	22,0.
Glutenu . . . . .	13,0.
Białka . . . . .	1,5.
Popiołów ( $\text{PO}_5, 3\text{CaO}, \text{CO}_2\text{CaO}, \text{SiO}_3$ ) ( $\text{PO}_5, 3\text{MgO}, \text{SO}_3\text{KO}, \text{ClK}$ )	2,0.
	<hr/>
	100,0 .

Skład kartofli (Payen):

Wody . . . . .	73,00.
Mączki . . . . .	21,00.
Drzewnika i pektyny . . . . .	1,65.
Białka i materyj azotowych . . . . .	1,72.
Dextryny i cukru . . . . .	1,07.
Soli ( $\text{PO}_5, 3\text{KO}, \text{PO}_5, 3\text{CaO}, \text{PO}_5, 3\text{MgO}$ ) ( $\text{SiO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$ )	1,01.
	<hr/>
	100,0 .

Dwa są sposoby otrzymywania mączki z pszenicy, w której pomieszana jest z dwiema głównie materyjami nierozpuszczalnemi, z glutenem i drzewnikiem. Sposób pierwszy polega na fermentacyi ziarn, podczas której gluten ulega zniszczeniu. Moczy się ziarna w wodzie aż napęcznieją i z łatwością rozetrzeć się dadzą. Zarobioną masę poddaje się fermentacyi przez dodanie małej ilości zaczynu (kwaśnego ciasta); tworzy się kwas mleczny i octowy, gluten zostaje rozłożony i rozpuszczony. Gdy ciecz się ustoi, zlewa się ją, i osad powstały składający się głównie z drzewnika i krochmalu, wymywa kilkakrotném nalaniem czystej wody. Następnie rzuca się go na delikatne sito i nalewa wodą. Krochmal z drobnutkich ziarn

złożony przechodzi wraz z wodą robiąc ją mleczną, części obce zostają na sicie. Woda mleczna daje po jakimś czasie osad krochmalu, który się formuje w chleby, suszy najprzód na gipsie, później, podczas lata na wolnym powietrzu, w zimie zaś w suszarniach w temperaturze  $+50^{\circ}$ . Metoda ta dawniejsza, najbardziej dotychczas używana, jest wcale nieracjonalna. Traci się przy jej użyciu gluten, materię azotową wielkiej wartości, a oprócz tego przy rozkładzie glutenu wywiązują się tak dalece gazy nieprzyjemnego zapachu, że fabryki tego rodzaju jako zdrowiu szkodliwe, umieszczone być muszą zdala od miejsc zamieszkałych. Według nowszej metody otrzymywania krochmalu, zarabia się mąkę pszenną z wodą na ciasto; ciasto to umieszcza się na sicie drucianym i gniotąc je ciągle puszcza nań silny strumień wody. Krochmal wraz z wodą przechodzi, na sicie pozostaje gluten jako masa ciągnąca się, nader elastyczna. Gluten ten, szrotowany i wysuszony z dodatkiem mąki dla zapobieżenia zlepianiu się ziarn, może być z łatwością przechowywany i użyty na chleb w pomieszczeniu z mąką kartoflaną, lub na makarony z mąką pszenną. Metoda ta daje do 60% krochmalu, kiedy metodą fermentacji otrzymuje się tylko 52 do 55% w stosunku do wagi użytej mąki pszennej.

Podobnym do tego sposobem otrzymuje się krochmal z kartofli. Rozciera się je za pomocą tarek, w rodzaju używanych przy fabrykacji cukru z buraków, i puszcza się na otrzymaną miazgę, rozłożoną na siatce metalicznej, cienkie strumienie wody. Drzewnik zostaje na sicie, krochmal z wodą przechodzi.

W dzikich kasztanach i żołądźkach znajduje się obok krochmalu materia gorzka, którą oddalić trzeba przez wygotowanie z węglanem sody, chcąc uczynić krochmal ten zdającym na pożywienie.

Krochmal stanowi masę białą, złożoną, jak to mikroskop pokazuje z ziarn niezmiernie małych, mających  $\frac{1}{60}$  do  $\frac{1}{600}$  linii średnicy. Ziarna te utworzone są z warstw współśrodkowych, z których wewnętrzne są cieńsze i słabsze od warstwy zewnętrznej (*Payen*). Krochmal jest ciałem bez smaku i zapachu. c. wł. 1,53. nierozpuszczalnym w wodzie, alkoholu i ete-

rze. Woda ogrzana na  $+72^{\circ}$  tworzy z niego klajster, w którym ziarna krochmalu znajdują się tylko w stanie znacznego napęcznienia, ale nie w roztworze. W temperaturze  $+160^{\circ}$  krochmal przechodzi w dextrynę, a następnie w cukier. Jest on z tego powodu jednem z głównych źródeł cukru owocowego, dla produkeyi alkoholu. Jod farbuję krochmal niebiesko, brom pomarańczowo. Reakeya jodu jest bardzo czuła, chociaż owa substancya niebieska nie jest związkiem jodu z krochmalem, lecz powstaje przez osadzenie się jodu na ziarnach, podobne do osadzania się barbników na włóknie. Kwasy rozcieńczone zamieniają krochmal w zwyczajnej już temperaturze na klajster, w wyższej na dextrynę i cukier. Tę samą przemianę sprowadza dyastaza, materya tworząca się przy kiełkowaniu ziarn zbożowych, równie jak i ślina lub sok pankreatyczny, na czem trawienie krochmalu polega. W dłuższem zetknięciu z materyami zwierzęcemi krochmal przechodzi częściowo w kwas mleczy:  $C_{12}H_{10}O_{10} + 2HO = C_{12}H_{12}O_{12}$  (kwas mleczy). Podobnego rozkładu doznaje klajster, gdy długo jest wystawiony na działanie powietrza.

Kwas saletrzany stężony, użyty w zwyczajnej temperaturze, rozpuszcza krochmal, a z roztworu tego woda strąca związek nitrowy, Xyloidynę:  $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H \\ NO_4 \end{matrix} \right. O_{10}$ , eksplodującą z łatwością przez samo uderzenie.

W zgrubieniach korzeni georgin, w bulwach, w korzeniu cykoryi, rośliny *Inula helenium* i t. p. znajduje się materya jednakowego z krochmalem składu i bardzo podobnych własności, zwana *Inuliną*. Inulina jest proszkiem białym, niedającym z wodą gorącą klajstru, przeciwnie rozpuszczającym się w niej zupełnie. Światło polaryzuje na lewo; działaniem dyastazy nie przechodzi w cukier, chociaż kwasy rozcieńczone dokonywają téj przemiany. Z kwasem saletrzanym nie daje xyloidyny a jod farbuję inulinę żółto.

Odróżniają także krochmal znajdujący się w mchu islandzkim pod nazwą *Licheniny*. Rodzaj ten krochmalu rozpuszcza się cokolwiek w zimnej wodzie, z gorącą daje galaretę, z jodem zafarbowanie żółte.

W gatunku wymoczków znanym pod nazwiskiem *Euglena viridis*, znajdują się ziarenka białe, które przez wyciśnięcie otrzymać można (*Gottlieb*). Ziarenka te, zwane *parameylum*, mają skład krochmalu: we własnościach swych różnią się od niego t $\acute{e}$ m, że tylko kwasy rozcieńczone sprowadzają przemianę na cukier, dyastaza na nie nie działa, jod nie farbuje wcale tych ziarn. Są one zarodkami, które z czasem, po zgięnięciu pierwotnego wymocзка, rozwijają się na nowe zwierzątka.

Widzieliśmy więc, że drzewnik i krochmal nie zupełnie wyłącznie znajdują się w świecie roślinnym, a nawet w ostatnich czasach znaleziono w niektórych częściach mózgu zwierząt ssących ziarenka, budową i składem podobne do krochmalu, a zachowujące się względem jodu jak drzewnik lub krochmal (*corpuscula amylacea*. *Virchow*).

### 3. GUMMY: C<sub>12</sub> H<sub>10</sub> O<sub>10</sub>.

Pod nazwiskiem gumm obejmujemy materye obojętne, powyższego składu, znajdujące się we wszystkich prawie sokach roślinnych, pęczniejące z wodą lub wydające z nią roztwory kleiste, i przechodzące działaniem kwasów rozcieńczonych w cukier owocowy. Gummy nigdy nie krystalizują, są bezbarwne, nawpół przezroczyste, nie posiadają smaku ni zapachu, nie rozpuszczają się w alkoholu ani w eterze. Otrzymać je można z wyciągu wodnego roślin, stężonego do gęstości syropu przez dodanie alkoholu, który je strąca. Gummy mogą być użyte do zatrzymywania wielu ciał nierozpuszczalnych w zawieszeniu w rozmaitych cieczach, t. j. do tworzenia tak zwanych emulsyj.

Następujące rozróżniamy tu rodzaje:

a. *Dextryna*. Otrzymuje się fabrycznie z krochmalu trzema sposobami.

1. Przez ogrzewanie suchego krochmalu w cylindrach blaszanych, w temperaturze + 140 do 160°, w sposób, jakim się odbywa palenie kawy. Kiedy krochmal nabrał koloru jasnobrunatnego operacya jest skończona.

2. Przez działanie kwasów rozcieńczonych. Zwilża się krochmal rozcieńczonym kwasem saletrzanym, następnie suszy w temperaturze +110 do 120°.

3. Działaniem dyastazy. Jęczmień kielkowany i szrotowany (słód), zawierający dyastazę w znacznej ilości, rozcieńcza się wodą, ogrzewa i dodaje krochmalu. Kiedy krochmal przeszedłszy w dextrynę, już się zupełnie rozpuści, wstrzymuje się dalsze działanie dyastazy, i dalszą przemianę dextryny na cukier, przez zagotowanie.

Dextryna rozpuszcza się w wodzie, roztwór polaryzuje światło mocno na prawo, z kądem nazwisko jej „*dextrine*” (Biot) początek swój bierze. Kwasy rozcieńczone przeprowadzają dextrynę bardzo prędko w cukier owocowy. Kwas saletrzany rozcieńczony, tworzy z nią przez gotowanie kwas cukrowy ( $C_6H_4O_7, HO$ ), który w dalszym działaniu kwasu saletrzanego przechodzi w kwas szczawiowy. Octan ołowiu strąca dextrynę z roztworów. Z roztworu siarczanu miedzi i potażu, dextryna redukuje kwasorodek miedzi czerwony.

Dextryna używa się do appretowania rozmaitych tkanin, do klejenia papieru i t. p.

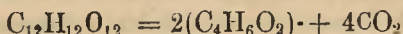
b. *Arabina*. Wycieka z różnych rodzajów akacyj i stanowi w pomieszaniu z małą ilością soli mineralnych (2%) tak zwaną *gumme arabską*, otrzymywaną z soków akacyj rosnących w Arabii, Egipcie i Senegalu. Roztwór jej w wodzie jest trudnoplłynny i polaryzuje światło na lewo. Mała ilość soli kuchennej lub kwasu solnego strąca ją z roztworu. Przy gotowaniu arabiny i innych gumm z rozcieńczonym kwasem siarczanym, tworzy się najprzód dextryna, później cukier owocowy. Kwas saletrzany rozcieńczony ukwasaradnia arabinę i inne gummy na kwas śluzowy ( $C_6H_4O_7, HO$ ) izomeryczny z cukrowym; w dalszym działaniu kwasu saletrzanego tworzy się kwas szczawiowy. Znane są związki arabiny z potażem, barytą, wapnem, kwasorodkiem miedzi i kwasorodkiem ołowiu. Wszystkie są bezkształtne.

c. *Bassoryna*, główna część składowa gummy tragantowej, różni się od poprzedzającej tём, że z wodą tylko pęcznieje, nie rozpuszcza się.

*Śluz roślinny.* Nasienie lniane, korzeń ślazu, mchy, salep, ziarna pigwy i t. p. pęcznieją w zetknięciu z wodą z powodu zawartego w nich śluzu roślinnego, który zdaje się być gumą zawierającą więcej soli jak gumy zwyczajne. Sole te pozostające po spaleniu śluzu składają się głównie z węglanu i fosforanu wapna.

#### 4. CUKIER.

Wszystkie gatunki cukru są w wodzie rozpuszczalne, mają smak słodki i działaniem drożdży podpadają tak zwaną fermentacyi alkoholowej, t. j. rozkładowi na kwas węglany i alkohol.



Działaniem materij proteinowych zwierzęcych, cukry przechodzą w inny rodzaj fermentacyi, której produktami pierwotnemi są kwasy: mleczny i masłowy.

Rozróżniamy następujące rodzaje cukru:

1. *Cukier krystaliczny* (Rohrzucker), znajdujący się w trzcinie cukrowej, w burakach, w soku jesionu, w marchwi, w ananasie, melonie, w łodygach kukurydzy i w większej części owoców strefy podrównikowej.

2. *Cukier owocowy* (Traubenzucker), który krystalizuje niedokładnie w grudki, znajduje się w wielu owocach i może być sztucznie otrzymany działaniem kwasów na wodany węgiel.

3. *Cukier mleczny*, pochodzenia zwierzęcego, znajdujący się w mleku.

4. *Cukier niekrystaliczny*, znajdujący się we wszystkich owocach kwaśnych.



Prawie całą ilość cukru do konsumpcyi potrzebną, dostarcza trzcina cukrowa i buraki; w Ameryce gdzieniegdzie otrzymują jeszcze cukier z soku klonu (*Acer sacharinum*).

Produkcya cukru krystalicznego dochodzi do 2,000 milionów funtów rocznie, z których tylko 250 milionów przypada na fabrykacyą z buraków. Królestwo Polskie produkuje około 20 milionów funtów cukru z buraków na rok. Konsumcya cukru w Europie wynosi  $\frac{2}{3}$  całej produkcji. W Anglii przypada na głowę 25 funtów cukru rocznie, w Belgii 17, we Francyi 8.

*Fabrykacya cukru z buraków.* Do fabrykacyi tej używają się prawie wyłącznie buraki białe znane pod nazwiskiem szlązkich (*Beta silesica*). Buraki tego gatunku u nas w kraju uprawiane (w Gostyńskim) zawierały podług robionych doświadczeń (*Natanson*) przecięciowo 10 do 11% cukru krystalicznego. Przy starannem prowadzeniu fabrykacyi otrzymuje się z nich  $6\frac{1}{2}$  do 7% cukru rafinowanego. Gdzie reszta zostaje zaraz zobaczymy.

Przerabianie buraków prowadzone być może tylko przez cztery do pięciu miesięcy po ich zbiorze. Przez ten czas buraki przechowują się w kopcach przykrytych słomą i ziemią; dłuższego leżenia najczęściej nie wytrzymują, i zaczynają porastać lub gnić, przyczem ilość cukru w nich zawartego zmniejsza się stopniowo.

Skład buraków w 100 cz.:

Wody . . . . .	83,5
Cukru . . . . .	10,5
Drzewnika . . . . .	0,8
Białka i innych materyj azotowych . . . . .	1,5
Materyj organicznych bezazotowych jak: gumma, pektyna, kwas szczawiowy, kwas jablkowy, olejek lotny właściwy, tłuszcz, chlorofyl, farbniki . . . . .	2,8
Soli, jak: fosforan wapna i magnezyi; krzemian, siarczan i saletran potażu; chlorek potasu i sodu; krzemionka, kwasorodnik żelaza i t. p. . . . .	0,9
	100,0

Buraki płócą się naprzód strumieniem wody, w cylindrze z listew drewnianych (na cal od siebie odstających) złożonym, i obracającym się około swęj osi. Następnie idą na tarkę, gdzie zamieniają się na miazgę delikatną z której sok wyciska się prasami hydraulicznemi. Tarka składa się z bębna na którym osadzone są pilki żelazne; bęben taki obraca się kilkaset razy na minutę. Miazga buraczana zawija się w płyty welniane, które przełożone blachami żelaznemi idą pod prasy. Tym sposobem otrzymuje się 80 do 85% soku zawartego w burakach. Tu, pierwsza strata cukru, gdyż 15 do 20% soku równie bogatego w cukier jak sok wyciśnięty, zostaje w wytłoczynach. Strata ta wynosi jak widzimy 1,5 do 2%. Wytłoczyny buraczane są bardzo dobrym pokarmem dla bydła. Wszelkie starania aby otrzymać resztującą ilość soku pozostałą w wytłokach, pokazały się dotychczas mało praktycznemi. Powtórne moczenie ich w wodzie i prasowanie jest robotą kosztowną i daje soki rozcieńczone, wymagające wiele materiału opałowego do stężenia. Sposób maceracyi (*Dombsle, Schützenbach*) t. j. otrzymywanie soku nie przez prasowanie, ale przez wytrawienie gorącą wodą buraków porzniętych na kawalki lub rozartych, również nie znalazł zwolenników, i gdziekolwiek tylko jest w użyciu, chociaż często był probowany. Wprowadza on dość znaczną ilość wody, którą później odparować potrzeba. Jednakowoż sposób maceracyi jest w zasadzie bardzo racjonalny, uwalnia od użycia machin skomplikowanych i dobrze prowadzony musiałby dawać doskonale wypadki. Główną niedogodnością maceracyi, była dotychczas łatwo powstająca przytém fermentacya soków ciepłych, a czasem i tworzenie się galarety kwasu pektynowego przez dłuższe jego zetknięcie z wodą. Jednemu i drugiemu zapobiega się przez utrzymywanie temperatury wody ciągle w bliskości punktu wrzenia, i przez dodatek natychmiastowy pewnej ilości mleka wapiennego.

Otrzymana miazga buraków czernieje prędko na powietrzu z powodu ukwasaradniania się materij azotowych. Materye te sprowadzają również fermentacyą soku, zostawionego przez czas dłuższy w temperaturze nieco wyższej nad +10—15°; z tego więc powodu, pospiesznie oddzielone być powinny.



Oddzielenie większej części materij azotowych odbywa się przez tak zwaną *defekacyą*, t. j. przez zagotowanie soku z mlekiem wapienném ( $\frac{1}{2}$  funta wapna na 1000 funtów soku). Białko roślinne się ścina, wywiązuje się cokolwiek amoniaku działaniem wapna na materje azotowe, a większa część tych materij opada w związkach nierozpuszczalnych z wapnem, tworząc w części pianę na powierzchni soku, a w części osad na spodzie. Odpadki te znane są pod nazwiskiem szlamu defekacyjnego, i osobnemu podlegają prasowaniu dla wyciśnięcia soku, mechanicznie w nich zawartego. Wyciśnięte, są doskonałym nawozem; zawierają podług *Ducastela* 0,58% azotu, a w 100 cz.

Wody . . . . .	59,15
Materij organicznych . . . . .	21,85
Wapna i innych materij mineralnych	19
	100,00

Sok klarowny, koloru jasno żółtego, odciekający po defekacyi, zawiera wiele wapna w roztworze w połączeniu z cukrem. Wapno to oddziela się przez *saturacyą* soku kwasem węglanym, otrzymywanym z palącego się koksu. Dla spalania koksu jak najzupełniejszego, to jest dla utworzenia jak największej o ile można ilości kwasu węglanego, nie zaś produktów suchej destylacyi, przeciąga się przez zapalony koks silny strumień powietrza za pomocą małej maszynki parowej. Powietrze to nasycą się kwasem węglanym i po przejściu przez rury zimną wodą otoczone, wyrzucone jest tą samą maszynką w kotły napełnione sokiem. Nadmiar kwasu węglanego oddala się przez zagotowanie soku.

Po saturacyi sok idzie na filtry, wielkie cylindry żelazne napełnione ziarnistym węglem z kości. Węgiel ten otrzymany przez wypalenie kości w naczyniach zamkniętych, posiada znakomitą władzę odfarbowywania. Sok bezbarwny idący z filtrów stęży się do 25° B. Ponieważ cukier krystaliczny przez gotowanie roztworów, zamienia się w stosunku czasu i temperatury na niekrystaliczny, przeto stężanie odbywać się powinno prędko i w niskim stopniu ciepła. Cel ten osiąga się przez gotowanie soku w próżni. W wielkich kotłach żelaznych lub miedzianych zamkniętych (*Vacuum*), napełnionych do poło-

wy węzownicami, przez które przechodzi para, robi się próżnia za pomocą osobnych machin wyciągających powietrze, i wrzucających zarazem zimną wodę do cylindra z kotłami temi komunikującego. Woda zimna przez nagłe skraplanie pary próżnię powiększa. Otrzymuje się tym sposobem próżnię 20 do 24 cali merkuryusza, sok wre w temperaturze + 70 do 85° i odparowywanie idzie bardzo prędko.

Sok stężony na 25° B. nabrał jednak znowu żółtego koloru i przed dalszém zagęszczeniem musi jeszcze raz iść na filtry. Następnie dopiero stęża się aż do krystalizacyi, i masę wpół ciekłą wlewa się w formy żelazne ostrokątne. Po odcieknięciu ciekłego syropu masa żółta, stała, w formach zostająca, stanowi cukier surowy. Syropy odciekające stężają się tak często, póki wydają cukier krystaliczny. Nareszcie gdy ilość soli mineralnych, które wszystkie w tych syropach zostają, wzrośnie w nich od 7 do 10% i ilość cukru niekrystalicznego także kilkanaście procent wynosi, wtedy syropy te chociaż zawierające 40 na sto cukru krystalicznego, nie mogą już więcej krystalizować i stanowią *melasy*, które używane bywają do otrzymywania alkoholu. Melasów otrzymuje się w stosunku do buraków około 3%, a że one zawierają połowę co do swęj wagi cukru czy to krystalicznego, czy niekrystalicznego, więc ginie tu znowu 1,5% cukru co do wagi buraków.

Cukier surowy musi być *rafinowany* przed oddaniem go na konsumpcyę. Rafinowanie polega na rozpuszczeniu cukru surowego w małej ilości wody, i strąceniu materij obcych przez zagotowanie syropu z białkiem krwi i mialkim węglem z kości (*klaryfikacya*). Białko ścinając się zabiera ze sobą wszelkie nieczystości, węgiel odfarbowuje syropy. Syrop oczyszczony i jeszcze raz przefiltrowany stęża się w próżni aż do krystalizacyi, i masę skryształizowaną napełnia się w formy żelazne, mające postać głów cukrowych. Ostateczne oczyszczenie odbywa się przez nalewanie w formy od podstawy głowy, małej ilości zupełnie czystego, nasyconego roztworu cukru, tak zwanej *klersy*, która żółtawy syrop między kryształami zawarty, przed sobą wypędza. Nakoniec cukier z form się wybija i suszy w temperaturze 30 do 40°.

Fabrykacja cukru z trzciny:

*Skład trzciny:*

Wody . . . . .	72%
Cukru i materij rozpuszczalnych	17,8
Drzewnika . . . . .	9,8
Soli . . . . .	0,4

Trzcina cukrowa jest jak widzimy daleko bogatsza w cukier niż buraki, a jednak w koloniach nie otrzymują przecięciowo więcej jak 8% czyli połowę cukru w trzcinie zawartego. Przyczyną tego jest poczęści natura trzciny, poczęści mniej udoskonalony sposób fabrykacji. Włókno trzciny jest twarde, gąbczaste, nie daje się tak łatwo i tak dobrze wycisnąć jak włókno buraków. Wyciskanie odbywa się przez prasowanie trzciny między leżącymi walcami żelaznymi, narznanymi na powierzchni. Tym sposobem otrzymują 60 do 65% soku zawartego w trzcinie; wytłoki zwane *bagassą* suszą się i służą za materiał opałowy. W stronach w których trzcina cukrowa rośnie, temperatura atmosfery jest daleko wyższa jak u nas; soki prędko podpadają fermentacji. Defekacja odbywa się jak przy fabrykacji z buraków. Steżanie dzieje się zwykle na wolnym ogniu i następuje zaraz po defekacji, bez nasycenia kwasem węglanym i bez użycia węgla z kości. Massa skryształizowana, zostaje po odcieknięciu zapakowaną w skrzynie lub beczki i przechodzi dla rafinowania do Europy, gdzie środki podane przez mechanikę i chemią, środki, których kolonie użyć nie umieją lub nie mogą, pozwalają oczyszczenie to korzystniej wykonać.

Węgiel z kości używany do odfarbowywania roztworów cukru, ograniczoną tylko ilość soku odfarbować może i po jakim czasie moc swoją traci. Dopiero od czasu, jak nauczono się własność odfarbowywania węglowi przywracać, środek ten stał się mniej kosztownym i praktycznym. *Odżywianie* to węgla dzieje się przez fermentacją dobrowolną, z dodatkiem 1 do 1½% kwasu solnego dla rozpuszczenia wapna z syropów połkniętego. Przez fermentacją rozkładają się materje orga-

niczne w węglu zawarte. Następnie węgiel wymywa się wodą i na nowo wypala; tak traktowany własności odbarwiającej prawie w zupełności odzyskuje.

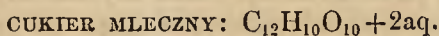
Kryształy cukru należą do systematu monoklinicznego, są przezroczyste, bezbarwne, smak mają słodki, rozpuszczają się w  $\frac{1}{3}$  części wody zimnej, łatwiej w gorącej i posiadają c. wł. 1,606. Łamane w ciemności, świecą. Cukier krystaliczny topi się w  $+ 160^{\circ}$ ; między  $210$  do  $220^{\circ}$  brunatnieje, traci wodę i zamienia się w *karamel*. W wyższej temperaturze daje produktu destylacji wspólne wszystkim wodom węgla. Cukier krystaliczny rozpuszcza się w spirytusie, ale jest nierozpuszczalny w alkoholu bezwodnym i eterze; przez długie gotowanie z wodą przechodzi w niekrystaliczny; przemianę tę dokonywają prędko kwasy rozcieńczone, trochę trudniej alkalia i drożdże. Długie gotowanie z kwasami rozcieńczonemi, sprządza utworzenie się materij brunatnych humusowych (kwas glucynowy, apoglucynowy i huminowy). Kwas siarczany stężony zwęglą go i czerni jak inne wodany węgla. Przez gotowanie z kwasem saletrzanym cukier krystaliczny przechodzi jak wszystkie rodzaje cukru, naprzód w kwas cukrowy, później w kwas szczawiowy. Cukier krystaliczny polaryzuje światło na prawo. Z zasadami mineralnemi łączy się przejmując rolę kwasu. Cukrzan wapna ma formułę:  $C_{12}H_{10}O_{10}CaO$ ; jest łatwiej rozpuszczalny w wodzie zimnej jak w gorącej, z którego to powodu nasycony roztwór cukrzanu wapna, męci się przez zagotowanie. Z chlorkiem sodu cukier daje związek krystaliczny. Metale szlachetne z roztworów ich soli przez gotowanie redukuje. Poddany suchej destylacji z wapnem lub potażem gryzącym, wydaje głównie aceton i metaceton.

#### CUKIER OWOCOWY (Traubenzucker) $C_{12}H_{12}O_{12} + 2aq$ .

Znajduje się w wielu owocach, jak w winogronach, śliwkach, figach i t. p., następnie w miodzie, w urynie ludzkiej podczas choroby zwaney *diabetes melitus*, we krwi i w wątrobie w stanie normalnym (*Bernard, Lehmann, Schmidt*), powstaje nakoniec z drzewnika, krochmalu, gumy i cukru krystalicznego.

go działaniem kwasów rozcieńczonych, a z krochmalu również i działaniem diastazy. W wielu materyach organicznych jak np. w amygdalinie, salicynie, populinie, w garbnikach i t. p. jest w połączeniu z innymi gruppami pierwiastków organicznych i oddzielony być może od nich działaniem kwasów.

Cukier owocowy krystalizuje niewyraźnie, w grudki (krümmelzucker), jest daleko mniej słodki od krystalicznego, rozpuszcza się zaledwie w  $1\frac{1}{3}$  cz. wody zimnej, bardzo łatwo w gorącej; w spirytusie jest również trudniej rozpuszczalny od cukru krystalicznego. Światło polaryzuje na prawo. W wyższej temperaturze i w ogóle z silnymi czynnikami chemicznymi zachowuje się jak cukier krystaliczny. Łączy się z zasadami; w gotowaniu z kwasami daje materye brunatne humusowe. Metale szlachetne prędkiej redukuje z roztworów, jak cukier krystaliczny. Z roztworu potażowego siarczanu miedzi, strąca za ogrzaniem kwasorodek miedzi czerwony (próba *Trommera*). Używa się cukier ten głównie do producyi alkoholu przez fermentacyę; a nawet cukier krystaliczny dla tego tylko podlega fermentacyi alkoholowej, że działaniem drożdży przechodzi powoli na cukier owocowy.



Znajduje się w mleku zwierząt ssących i otrzymany być może przez odparowanie serwatki, z której krystalizuje w białych czworobocznych słupach. W Szwajcaryj otrzymują go w znacznej ilości jako produkt uboczny przy fabrykacyi serów. U Kirgizów służy do wyrabiania napoju spirytusowego, zwanego *kumys* (z mleka kobyłego).

Cukier mleczny rozpuszcza się w 5 do 6 cz. wody zimnej, w  $2\frac{1}{2}$  cz. gorącej, nierozpuszczalny jest w alkoholu i eterze. Światło polaryzuje na prawo. Z roztworu potażowego siarczanu miedzi redukuje kwasorodek miedzi.

CUKIER NIEKRystaliczny (Glucose):  $C_{12}H_{12}O_{12}$ .

Znajduje się w owocach kwaśnych, i tworzy się z cukru krystalicznego lub owocowego przez działanie kwasów rozcieńczonych, przez długie gotowanie z wodą, przez działanie drożdży i t. d.

Cukier niekrystaliczny tworzy masę szklaną, podobną do gumy, przyciągającą wilgoć z powietrza. Światło polaryzuje na lewo; zresztą zachowuje się jak cukier owocowy.

*Dochodzenie cukru.* O bytności cukru przekonywamy się najpewniej przez fermentację alkoholową; oprócz tego smak, polaryzacja światła i redukcja kwasorodku miedzi z soli kwasorodnika, oto środki pomocnicze w tym razie.

Cukier krystaliczny różni się od innych rodzajów cukru zachowaniem swoim względem alkaliów; cukier owocowy lub niekrystaliczny brunatnieje natychmiast przy zagotowaniu z małą ilością potażu gryzącego, cukier zaś krystaliczny zmienia się bardzo wolno, w miarę tego jak działaniem potażu przechodzi na owocowy. Równie powolna w stosunku do innych rodzajów cukru jest redukcja kwasorodku miedzi z roztworów soli kwasorodnika przez cukier krystaliczny. Nareszcie jak powiedzieliśmy, cukier krystaliczny i owocowy obracają promień światła polaryzowanego na prawo, cukier niekrystaliczny na lewo.

Jeżeli idzie o oznaczenie ilości cukru bez względu na jego rodzaj, dochodzenie jest łatwe. Używa się teraz powszechnie w tym celu podług metody *Bareswilla*, roztworu potażowego winianu miedzi, z którego cukier za ogrzaniem natychmiast strąca kwasorodek miedzi czerwony. Roztwór ten czulszy jest daleko na tę reakcją od projektowanego pierwotnie przez *Trommera*, siarczanu miedzi i potażu.

Cukier krystaliczny musi być przed rozpoczęciem rozbioru zamieniony na niekrystaliczny przez gotowanie z rozcieńczonym kwasem siarczanym. Ilość opadającego kwasorodku miedzi jest zupełnie stosunkową do ilości cukru; jeżeli więc użyty roztwór potażowy winianu miedzi, był poprzednio *umianowany* (titrirt, titré) pewną ilością cukru czystego za-

mienionego przez kwas siarczany na niekrystaliczny, można z ilości otrzymanego osadu obliczyć ilość cukru zawartego w danej materji.

Jeżeli jest obawa że w badanej materji zawarte są inne związki redukujące, mogące wpływać na wypadek rozbioru, lepiej jest, chociaż mozolniej, wykonać oznaczenie cukru za pomocą fermentacji alkoholowej. Z ilości utworzonego kwasu węglanego ilość cukru obliczyć się daje.

Najlepszy sposób dochodzenia cukru polega na zachowaniu się jego względem światła polaryzowanego. Ten rodzaj analizy zawdzięczamy fizykowi francuzkiemu *Biot*. Wydoskonalony on został później przez *Clerget'a* i optyka *Soleil*. Zasada jego jest mniej więcej następująca. Jeżeli promień światła polaryzowanego przechodzi przez znajdujący się w rurce metalowej krążek przezroczystego kwarcu, złożony z dwóch półkrążków równej grubości, wyciosanych prostopadle do osi kryształu, polaryzujących w strony przeciwne,— to działanie tych dwóch blaszek kwarcu wzajemnie się znosi i dwa półkrążki będą miały kolor jednakowy, jeżeli przez pryzma patrzeć na nie będziemy. Jeżeli zaś między blaszki kwarcu i pryzma wprowadzimy rurkę zawierającą roztwór cukru, wtedy stosownie do natury tego cukru, działanie jego połączy się z działaniem półkrążka kwarcu polaryzującego na prawo, lub tego który polaryzuje na lewo, i dwa półkrążki okazywać będą kolory różne, tem dalsze od siebie w kolorach tęczy, im kolumna cukru jest dłuższa lub roztwór w cukier bogatszy. Aparat jest tak urządzony, że za pomocą pryzmów kwarcu przez kręcenie koła stopniowanego podnosi się siła polaryzacji półkrążka, którego działanie przez cukier zmienionem nie zostało i przywraca się tym sposobem kolor jednakowy dwóch półkrążków; z ilości zaś stopni o które koło obrócić trzeba było, bezpośrednio wnioskować można o ilości cukru zawartego w roztworze.

Jeżeli znajdują się razem cukier krystaliczny i niekrystaliczny, lub materje obce również na światło polaryzowane działające, trzeba zrobić dwa doświadczenia, jedno sposobem zwyczajnym, drugie po zamienieniu cukru krystalicznego przez gotowanie z kwasem solnym na niekrystaliczny, pola-

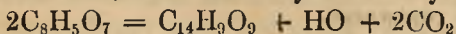
ryzujący na lewo, wymagający obrócenia koła stopniowanego w lewą stronę. Dwie te próby wystarczają, jak to łatwo pojąć, do oznaczenia ilości obu rodzajów cukru.

Rozumié się, że roztwory cukru do tego rodzaju analizy muszą być zupełnie przezroczyste i o ile można jasne. Zwykle oddala się materye organiczne farbujące octanem ołowiu zasadowym, który je strąca; gdy to nie pomaga, filtruje się przez węgiel z kości (1).

## II. MATERYE PEKTYNOWE.

Związki téj familii znajdujące się we wszystkich prawie roślinach, w naturze swéj do wodorów węgla zbliżone, ale w kwasoród bogatsze, odznaczają się własnością tworzenia z wodą galaret nierozpuszczalnych. Otrzymywanie galaret (gélées) z owoców polega na téj własności ciał pektynowych, w szczególności zaś kwasu pektynowego i pektozynowego.

Materye pektynowe są nielotne, niekrystalizują, nie mają smaku ni zapachu, łatwo się rozkładają na powietrzu, są nierozpuszczalne w alkoholu i eterze, niektóre z nich rozpuszczają się w wodzie. Podług *Fremy*'ego wszystkie są między sobą polimeryczne, a najprostszym ich wyrazem jest:  $C_8H_7O_5 + nHO$ . Przez gotowanie z kwasami lub alkaliarni łatwo przechodzą jedne w drugie; tę samą przemianę sprowadza ferment właściwy, zwykle im towarzyszący, zwany *pektazą*, którą otrzymać można w stanie odosobnionym z soku buraków, przez strącenie alkoholem. Na światło polaryzowane ciała pektynowe nie działają; w temperaturze 200° rozkładają się na wodę, kwas węglany i kwas *pyropektynowy*:  $C_{14}H_9O_9$ , nierozpuszczalny w wodzie, i wydający z zasadami związki mające jak sam kwas, kolor brunatny lub czarny:




---

(1) Dokładne i jasne opisanie rozbiorn cukruw przez polaryzację znaleźć można, w dziele: *Cours de chimie générale p. Fremy et Pelouse*. T. III. Paris, 1850.



*Fremy* utrzymuje, że w owocach niedojrzałych znajduje się materya nierozpuszczalna, *pektoza*, która jest źródłem tworzenia się ciał pektynowych, powstających przy dojrzywaniu owocu lub sztuczném działaniu kwasów na pektozę.

*Fremy* rozróżnia w tej rodzinie następujące związki :

*Pektyna* (Braconnot):  $C_{64}H_{40}O_{56} + 8HO$ . Znajduje się w dojrzałych owocach, z niedojrzałych tworzy się przy ogrzewaniu ich, działaniem kwasu cytrynowego i jabłkowego tych owoców na pektozę. Otrzymać ją można najłatwiej z soku gruszek przez strącenie alkoholem, po oddaleniu wapna za pomocą kwasu szczawowego, a białka za pomocą garbnika. Z stężonych roztworów opada w ciągnących się nitkach, z rozcieńczonych jako galareta. Pektyna jest bezbarwna, obojętna, rozpuszczalna w wodzie; octan ołowiu zasadowy strąca ją z roztworów. Przez gotowanie przechodzi w *parapektynę*, różniącą się od niej głównie tem, że i octan ołowiu obojętny daje z nią osady.

Działaniem kwasów na *parapektynę*, tworzy się *metapektyna*, mająca skład pektyny, ale czerwieniąca lakmus i dająca z kwasami związki nierozpuszczalne w alkoholu.

Działaniem rozcieńczonych roztworów alkaliów na *pektynę* w zwyczajnej temperaturze, lub działaniem pektozy na *pektynę*, tworzy się kwas *pektozynowy*:  $C_{32}H_{20}O_{28} + 3HO$ . Kwas ten jest trudno rozpuszczalny w zimnej wodzie, łatwiej daleko w gorącej z której po oziębieniu wydziela się galaretowato. Sole jego są również galaretowate.

Przez gotowanie z wodą lub z alkaliami, kwas *pektozynowy* przechodzi w *pektynowy*:  $C_{32}H_{20}O_{28} + 2HO$ . Kwas ten przedstawia galaretę w wodzie nierozpuszczalną, czerwieniącą lakmus, przezroczystą i po wysuszeniu. Tylko sole jego z alkaliami są w wodzie rozpuszczalne. Przez gotowanie z wodą przechodzi w kwas *parapektynowy* rozpuszczalny w wodzie, przez gotowanie z alkaliami w kwas *metapektynowy*:  $C_8H_5O_7 + 2HO$ , którego wszystkie sole są w wodzie rozpuszczalne i który przez octan ołowiu obojętny nie zostaje strącony z roztworów.

APIINA:  $C_{12}H_{14}O_{13}$  (*Planta i Wallace*)

Substancja ta zawarta w pietruszce i dająca się wyciągnąć z niej przez gotowanie z wodą, odznacza się nadzwyczajną skłonnością do gelatynowania. Gorący roztwór 1 cz. apiiny w 1000 cz. wody zamienia się po oziębieniu na galaretę. Apiina jest proszkiem bezbarwnym, bez smaku i zapachu, topi się w  $180^{\circ}$  i po oziębieniu ma postać masy szklistej. W temperaturze  $200^{\circ}$  zaczyna się rozkładać. W wodzie gorącej, w alkoholu i alkaliach jest rozpuszczalna; w eterze się nie rozpuszcza. Odznacza się zafarbowaniem *czerwonem* koloru krwi, które roztwór jej daje z siarczanem żelaza.

MATERIE PRÓCHNOWE.

Pod nazwą próchnicy, materij humusowych, obejmują w chemii organicznej ciała powstające przez powolny rozkład związków bezazotowych, w roślinach zawartych, znajdujące się w ziemi ornjej, w torfie, w wodach wielu źródeł i t. p. Są one stopniem pośrednim rozkładu roślin na związki ostateczne, jak kwas węglany, woda i amoniak. Ciała te stanowiące zapewne jeszcze mieszaniny różnych związków, tworzą się i *sztucznie*, przy działaniu rozcieńczonych kwasów lub alkaliów na wodany węgla, zawierają w stosunku do węgla mniej wodorodu i kwasorodu jak te ostatnie, są bezazotowe, ale z *chciwością pochłaniają amoniak* i łączą się z nim. Pod względem fizycznych własności, są nielotne, niekryształizujące, koloru brunatnego lub czarnego, rozmaitego stopnia rozpuszczalności w wodzie i alkaliach. Związki ich mają również kolor ciemny.

*Mulder* odróżnia w tej grupie głównie następujące związki:

Kwas źródłowy:  $C_{24}H_{12}O_{16} + 3HO + (H_4NO)$  znajduje się najczęściej w wodzie źródlanej, w małej ilości i w ziemi ornjej, w spróchniałem drzewie i w ochrze. Kwasowi źródłowemu towarzyszy zwykle *kwas poźródłowy* (Quellsatzsäure):  $C_{48}H_{12}O_{24} + 4HO$ , który powstaje z niego przez ukwasarodnie-

nie. Oba kwasy są rozpuszczalne w wodzie; źródłowy jest jasno-brunatny, smak ma słabo ściągający, łączy się z 3 rw. zasady i zawsze zawiera pewną ilość amoniaku, od którego oczyścić go niepodobna. Sole jego z alkaliami są w wodzie rozpuszczalne, z innymi zasadami nierozpuszczalne. Kwas poźródłowy, tworzący się także działaniem kwasu saletrzanego na inne materye próchnowe i na florydynę, ma kolor ciemno-brunatny i smak ściągający.

Kwasy: *ulminowy*  $C_{40}H_{14}O_{12}$ , *huminowy*  $C_{40}H_{12}O_{12}$  i *geinowy*  $C_{40}H_{12}O_{14}$ , znajdują się w znaczniejszej ilości w gruncie znanym pod nazwą czarnoziem.

Przez gotowanie 8 cz. cukru z 2 cz. kwasu solnego i 20 cz. wody, otrzymuje się mieszaninę kwasu ulminowego i huminowego. Kwas ulminowy jest rozpuszczalny w wodzie, drugie dwa kwasy rozpuszczają się tylko w roztworach alkaliów. Wszystkie mają kolor ciemno-brunatny.

*Ulmina* i *humina* stanowią część materyj próchnowych najciemniejszą w kolorze, i nierozpuszczalną w wodzie i alkaliach. Działaniem kwasu saletrzanego przechodzą w kwas szczawiowy, mrówkowy i w poźródłan amoniaku.

Działaniem kwasów rozcieńczonych na cukier krystaliczny, tworzy się w przystępie powietrza w temperaturze  $100^{\circ}$ , lub w zwyczajnej temperaturze po dłuższym czasie, *kwas glicynowy*  $C_3H_5O_5$ . Kwas ten niekrystaliczny, nielotny, rozplywa się na powietrzu i przechodzi w *kwas apoglicynowy*  $C_{18}H_9O_8 \cdot 2HO$ , który zbliża się własnościami swemi zupełnie do materyj próchnowych, a nawet działaniem kwasu siarczanego przechodzi w kwas huminowy.

### III. CIAŁA PROTEINOWE.

Materye te zawierające oprócz trzech zwykłych pierwiastków ciał organicznych, jeszcze azot i siarkę, a czasem i fosfor, w składzie swoim skomplikowane, wysokie mają znaczenie w życiu roślin i zwierząt. Każda komórka roślinna zawiera pewną ilość materyj proteinowych rozpuszczonych w soku lub wydzielonych na wewnętrzną powłocę ścian ko-

mórki, same zaś ściany utworzone są z materij bezazotowych (drzewnik). Krew, owa najważniejsza ciecz zwierzęca, ustrój nerwowy i mięśnie składają się głównie z materij proteinowych. Ciała proteinowe są stałe, obojętne, niekryształizujące, skłonne bardzo do samowolnego rozkładu i działające na inne materje organiczne jako fermenta. Odznaczają się po większej części własnością istnienia w dwóch modyfikacyach izomerycznych, w stanie rozpuszczalnym i nierozpuszczalnym; przejście z jednego stanu do drugiego następuje bardzo łatwo np. przez samo ogrzanie lub wydalenie z organizmu, w którym były zawarte. Materjom proteinowym towarzyszą zwykle w naturze sole nieorganiczne, od których trudno jest je oddzielić; najczęściej i w największej ilości fosforany alkaliów i ziem alkalicznych.

Ciała proteinowe odznaczają się następującymi reakcyami: są rozpuszczalne w alkaliach i z roztworów tych mogą być strącone przez kwasy, ale w modyfikacyi nierozpuszczalnej. Kwas saletrzany farbuję je żółto, tworząc kwas *xantoproteinowy* (ząd żółte plamy na skórze od kwasu saletrzanego); gotowane z kwasem solnym stężonym w przystępie powietrza farbują się *fioletowo*; z saletranem kwasorodku i kwasorodniku merkuryusza, zawierającym kwas saletrowy, *czerwono* (*Millon*), z jodem żółto. Sole metali ciężkich dają z niemi związki nierozpuszczalne. Ferro- i ferricyanek potasu, jak również i kwas garbnikowy strącają ciała proteinowe z roztworów. Chlor wydziela z ich roztworów białe kłaczkę, w których część wodorodu jest przez chlor podstawiona. Ogrzewane z ciałami ukwasaradniającymi, jak braunsztein i kwas siarczany, lub dwuchromian potażu i kwas siarczany, materje proteinowe wydają rozmaite kwasy tłuszczowe, aldehydy tych kwasów, kwas benzoilowy i jego aldehyd (olejek gorzkich migdałów). Przy gotowaniu z kwasem saletrzany tworzy się między innymi produktami kwas cukrowy i szczawiowy, z kwasem solnym, kwas mrówkowy i huminowy. Produkta te naprowadzają na myśl, że ciała proteinowe zawierają w związku grupę bezazotową, zbliżającą się do wodorów węgla.

Z powodu podobieństwa własności, jakie wszystkie materje proteinowe okazują, *Mulder* przyjmował, że zawierają

jedną i tę samą grupę atomów:  $C_{20}H_{31}N_5O_{12}$ , która dopiero w połączeniu z różnemi ilościami siarki i fosforu, ma tworzyć rozmaite materye proteinowe. Ciało odpowiadające powyższemu wyrazowi chemicznemu, posiadające główne własności ciał proteinowych, nazywał on *proteiną*, i otrzymywał je przez strącenie kwasem octowym białka z roztworu w potażu, i następne wymycie wodą, alkoholem i eterem. *Liebig* i *Laskowski* wykazali, że tak otrzymana proteina *Muldera* zawiera jeszcze siarkę, od której materye proteinowe bez zniszczenia oddzielić się nie dają. Siarka zawarta jest w ciałach proteinowych w dwojakięj postaci; jedną część oddalić można przez roztwór potażu gryzącego jako siarek potasu, druga otrzymać się daje tylko przez stopienie materyj tych z saletrą. O racjonalnym składzie ciał proteinowych dokładnego nie mamy wyobrażenia; wielu już chemików nad tém pracowało, ale nie udało się przewyciężyć trudności, jakie ciała te przedstawiają tego rodzaju poszukiwaniom. Niekryształizujące i nielotne, nie dają się prawie otrzymać w stanie chemicznej czystości: skład ich jest bardzo zawikłany, łatwo się rozkładają, z innemi ciałami wydają związki w różnych bardzo stosunkach i również niekryształiczne.

BIAŁKO:  $(C_{72}H_{112}N_{15}S_2O_{44})$ .

Znajduje się w każdej komórce roślinnej w stanie rozpuszczalnym; podobnież w większej części płynów zwierzęcych, w znaczniejszej ilości w surowicy krwi, w mleczu pokarmowym (chylus), w lymfie i cieczy mięsnej. Stanowi główną część składową jajka.

W stanie rozpuszczalnym białko przedstawia ciecz bezbarwną, przezroczystą, bez smaku i zapachu; lakmusu nie czerwieni, światło polaryzuje na lewo. Ogrzane od  $61^{\circ}$  do  $63^{\circ}$  przechodzi w modyfikacyą nierozpuszczalną: tworzą się naprzód kłaczkki, później cała masa twardnieje, *białko krzepnie*. W stanie skrzepłym jest białe, sprężyste, po wysuszeniu nabiera koloru żółtawego i staje się podobnem do materyj rogowych. Białko skrzepłe nie rozpuszcza się już w zimnej wodzie, w go-

raczej cokolwiek, ale nie bez zmiany chemicznej. Alkohol strąca białko z roztworów w modyfikacji nierozpuszczalnej; strącone przez spirytus rozpuszcza się napowrót w wodzie. Bytność alkaliów gryzących, przeszkadza krzepnięciu białka, ponieważ tworzą się związki rozpuszczalne białka z alkaliami (białkany). Stopiony wodań potażu rozkłada białko na rozmaite produkty: wywiązuje się wodoród i amoniak, tworzy się kwas masłowy, waleryanowy, szczawiowy, leucyna, tyrozyna i t. p. Z barytą i wapnem białko wydaje związki nierozpuszczalne. Kwas saletrzany strąca białko z roztworów zupełnie. Kwas siarczany rozcieńczony sprawdza strącenie białka po pewnym przeciągu czasu dopiero. Kwas fosforowy trzyczasadowy, kwas octowy, winny i inne kwasy organiczne, ścinają na zimno białko w stanie galaretowatym, ale przez gotowanie galareta znowu się rozpuszcza. Roztwory białka strącane jeszcze zostają przez sublimat, octan ołowiu zasadowy, siarczan miedzi, saletran srebra, alun, cjanek żółty, dwuchromian potażu i kwas garbnikowy. Białko nie rozkłada wody ukwasorodnionej.

W jajku i we krwi białko znajduje się w związku z sodą, jako białkan sody; z tego powodu dla dokładnego strącenia go używa się małego dodatku kwasu. *Globulina* stanowiąca główną część składową krążków krwi, *kryształina* znajdująca się w soczewce oka i *witellina* w żółtku jajka, zdają się być również białkiem, i różnić się pewnymi drobnymi własnościami od białka tylko dla tego, że zawierają inne mineralne domieszania. Podług *Lehmanna*, witellina jest mieszaniną białka i sernika.

#### SERNIK (*Casein*).

Tak nazywamy materią proteinową zawartą w mleku. Sernik różni się od białka tem, że nie krzepnie przez zagotowanie, ale przy zagęszczaniu płynu wydziela się na jego powierzchni w postaci błonek. Kwasy strącają go z roztworu. Gdy mleko skwaśnieje, t. j. gdy z cukru w niem zawartego utworzy się kwas mleczny, sernik krzepnie. Skrzepla, rozpuszcza się w roztworze soli kuchennej, saletry, salmiaku

i t. p. Do robienia sera, wydzielenie sernika z mleka sprowadza się przez podpuszczkę cielęcą (Labmagen), która zawiera jakąś substancją mającą własność ścinania sernika.

Wielka ilość roślin, szczególnie należące do rodziny *grozkowych* (leguminosae), zawierają w soku swym ciało, w własnościach do sernika podobne, znane pod nazwą *sernika roślinnego* (legumin, grosznik). Otrzymać je najłatwiej można przez wygotowanie grochu wodą i strącenie z przesączonej cieczy małą ilością kwasu octowego.

### WŁÓKNIK ZWIERZĘCY CZYLI FIBRYNA.

Ciało to proteinowe, znajduje się w rozpuszczeniu w surowicy krwi i w lymfie, i odznacza się własnością krzepnięcia na powietrzu zaraz po wyjściu z organizmu. Ono to sprowadza tworzenie się skrzepu krwi (Blutkuchen), który składa się z krążków krwi i z włóknika zwierzęcego.

Część stała mięśni, tak zwane włókno mięsne (Muskelfaserstoff), utworzone jest z materji, w własnościach swych i składzie bardzo do włóknika zbliżonej, różniąc się od niego chemicznie prawie jedynie rozpuszczalnością w rozcieńczonym kwasie solnym. Różnice fizyczne włókna mięsnego od fibryny, pochodzą od stanu organizacyi, której ciało to przy tworzeniu się mięśni uległo.

Włóknik zwierzęcy otrzymany przez bicie krwi przeciekaniem szklanym na którym się osadza, i następne wymycie wodą, alkoholem i eterem, przedstawia materję bezbarwną, przezroczystą, sprężystą, nierozpuszczalną w powyższych trzech rozczynnikach. Suszony stanowi masę żółtawą, do rogu podobną, bez smaku i zapachu. W 200° zaczyna się rozkładać, a po spaleniu zostawia zawsze 2—3% popiołów, powstających głównie z fosforanu wapna i fosforanu magnezyi. Długie gotowanie z wodą zmienia go na materję rozpuszczalną. W stanie wilgotnym przyciąga kwasoród z powietrza i wydaje kwas węglany (*Scherer*). Nalany wodą gnije prędko, tworzy się siarek amonu, kwas octowy, masłowy, waleryanowy, leucyna i t. p., znaczna zaś część włóknika po

kilku tygodniach rozpuszcza się w wodzie, *przeszedłszy w białko* (Liebig).

Włóknik łączy się z zasadami, reakcyja alkaliczna potażu może być przezeń zobojętnioną. Kwas siarczany rozcieńczony nie działa na włóknik zwierzęcy, stężony, sprowadza pęcznienie, a za ogrzaniem rozpuszczenie włóknika. Kwas fosforowy i octowy stężony zamieniają go na galaretę rozpuszczalną w wodzie gorącej. Włóknik krwi rozpuszcza się w roztworze saletry, rozkłada wodę ukwasorodnioną, z resztą zachowuje się chemicznie zupełnie jak białko.

#### GLUTEN (Kleber).

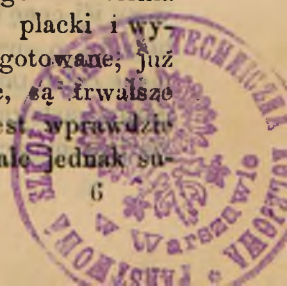
Jest to materyja azotowa, odpowiadająca w roślinach włóknikowi zwierzęcemu. Wspominaliśmy o jęj otrzymywaniu już z powodu fabrykacyi krochmalu. Gluten tak otrzymany jest mieszaniną dwóch substancyj wreszcie bardzo podobnych, z której jedna jest nierozpuszczalną, druga rozpuszczalną w alkoholu. W zetknięciu z wodą, gluten pęcznieje, później przechodzi w gnicie. Roztwór potażu gryzącego lub kwas octowy rozpuszczają gluten; z tego roztworu może on być na nowo strącony przez zobojętnienie. Woda zawierająca ślady kwasu solnego rozpuszcza go również i roztwór zachowuje się jak roztwór białka. Zresztą zachowanie glutenu jest takie, jak innych materyj proteinowych.

Dyastaza, materyja tworząca się przy kiełkowaniu ziarn zbożowych, o której nie wiadomo czy należy do ciał proteinowych pod względem swego składu, otrzymać się daje z kiełkowanego i szrotowanego jęczmienia przez wytrawienie wodą ciepłą, ogrzanie przefiltrowanego roztworu do + 75° dla ścięcia białka, i strącenie alkoholem bezwodnym. Osad dla oczyszczenia jeszcze raz się w wodzie rozpuszcza i strąca alkoholem. Tak otrzymana, niemająca jednak czystości związku chemicznego dyastaza, przedstawia masę białą bezkształtną, której 1 cz. przeprowadzić może 2,000 cz. krochmalu w dextrynę i cukier. Roztwór jęj wodny jest obojętny, po niejakiem czasie kwaśnieje i własność swą przeprowadzania krochmalu w cukier traci. Własność ta ginie również przez zagotowanie.



Chleb. Pieczenie chleba ma na celu przeprowadzenie mąki ziarn zbożowych, szczególniejszej pszenicy i żyta, w postać pokarmu łatwo strawnego i posiadającego smak przyjemny. Mąka bogata w dwa najważniejsze pierwiastki pokarmowe, w krochmal i gluten, woda, trochę drożdży (p. fermentacją alkoholową) i soli kuchennej, oto materiały do otrzymywania chleba. Wszystko to, dla równego rozdzielania materiałów i przeprowadzenia (działaniem glutenu) pewnej ilości krochmalu w dextrynę i cukier, zarabia się na ciasto, sprężyste i ciągle z powodu zawartego w niem glutenu. Następnie ciasto pozostawia się w ciepłym miejscu kilkogodzinnej fermentacji. Za pośrednictwem drożdży cukier rozpada się na kwas węglany i alkohol. Kwas węglany wywięzujący się, zatrzymany w elastycznej massie, wzdyma ją, robi dziurkowatą, do gąbki podobną; ciasto, jak powiadają, rośnie. Nareszcie formuje się chleby, przeciąga je wilgotną szczotką, (aby przy wysuszeniu powierzchnia zbyt nie pękała) i poddaje pieczeniu w temperaturze 160 do 250°. Pieczenie wstrzymuje dalszy postęp fermentacji, która by spowodowała tworzenie się kwasu octowego, nadaje massie większą stałość i powiększa jej dziurkowatość przez odparowanie wody i alkoholu; oprócz tego krochmal wewnątrz chleba przechodzi częściowo, a w skórce zupełnie w dextrynę, i przez przypalenie skórki tworzy się cokolwiek substancji żółto-brunatnej przyjemnego smaku, zwaną assamarem. Zamiast drożdży używają często ciasta fermentowanego, zachowanego od ostatniego pieczenia chleba. Ciasto to, zwane zaczynem, jest już kwaśne i nadaje chlebowi smak kwaskowaty.

Chleb powyższym sposobem otrzymany, jest łatwo strawny, ma smak przyjemny, ale nie może być długo przechowywany z powodu znacznej ilości wody w nim zawartej (43-50%). Dla tego też nie można zaopatrywać okrętów lub armij chlebem tego rodzaju, jeżeli wybierają się na dłuższą cokolwiek wyprawę. Uciec się należy w tym razie do prostego zarobienia mąki z wodą, uformowania ciasta w cienkie placki i wypieczenia bez fermentacji. Suchary tak przygotowane, już z nazwiska swego oddalenie wody oznajmujące, są trwalsze i dłużej przechowane być mogą. Brak smaku jest, wprawdzie w tym produkcie doprowadzony do szczytu, ale jednak su-



chary na nowo roztarte używać można zamiast mąki, do robienia wszelkiego rodzaju potraw, dość smacznych nawet i pożywnych, za użyciem stosownych dodatków.

Wspomnieliśmy już wyżej, że przy fermentacji chleba wywiązuje się pewna ilość alkoholu. Przed kilkunastą laty probowano w Anglii alkohol ten chwycić, za pomocą osobno urządzonych aparatów. W wielkiej piekarni wojskowej w Chelsea pod Londynem wydano około 20,000 funtów szterlingów, na zbudowanie aparatów. Starania te wszakże okazały się bezowocnymi, gdyż nakłady i koszta przewyższały znacznie wartość otrzymanego alkoholu. Na 1000 funtów chleba otrzymywano tam zaledwie dwie kwarty spirytusu. Jednocześnie zważywszy że sam Londyn wypieka rocznie około 8 milionów cetnarów chleba, przychodzimy do wniosku, że 1,600,000 kwart spirytusu, bezkorzystnie uchodzi w jego mglistą atmosferę.

Również w Anglii robiono próby, dla zastąpienia fermentacji chleba, sztucznym wywiązywaniem kwasu węglanego, z dwuwęglanu sody i kwasu solnego, użytych w stosunku do utworzenia soli potrzebnym. Oszczędzenie drożdży i cukru na którego koszt kwas węglany w chlebie się wywiązuje, było tu myślą przewodniczącą. W niektórych miejscach chleb jeszcze dotychczas bywa w ten sposób wypiekany; powierzchowność jego jest piękna i smak dobry, ale cała operacja wymaga znacznej dokładności i starania, żeby się udała. Niebezpieczeństwo zepsucia całego wypieku jest przyczyną, że postępowanie to nie znalazło dotychczas zwolenników.

W latach ogólnego głodu i drożyzny, bardzo wiele zajmowano się kwestyą surrogatów dla pieczenia chleba. Nie trzeba zapominać w tych razach, że nie o bezwzględną taniłość chleba tu chodzi, ale o taniłość względnie do jego pożywności. Dla tego też mąka kartoflana, uboga w materye proteinowe, rzadko będzie stosownym do innej mąki dodatkiem, porównawszy jej cenę i wartość. Przeciwnie, mąka z grochu, fasoli, bobu i t. p. przydana w pewnej ilości do zwyczajnej mąki, dać może chleb tani i pożywny. Na nazwisko prawdziwych surrogatów zasługują dwie tylko substancje, jako składniad małą wartość mające: otręby odchodzące przy mieleniu ziarn zbo-

żowych, i osad pozostający się ze słołu jęczmiennego przy robieniu piwa. Obie te materye zawierające znaczną jeszcze ilość ciał proteinowych, mogą być korzystnie użyte jako dodatki do ostatnich gatunków mąki. Probowaćby narzeczcie można dodatku glutenu, pozostającego przy wyrabianiu krochmalu.

#### HEMATOKRYSTALINA.

Z krążków krwi otrzymać się daje w pewnych okolicznościach materya krystalizująca, w zachowaniu swém i składzie do ciał proteinowych bardzo podobna. Już dosyć dawno jak zrobiono spostrzeżenie, że krew która z naczyń krwionośnych wystąpiła i przez czas niejaki pomiędzy tkanką ciała pozostawała, wydziela czasem w małej ilości kryształy ciała organicznego, koloru żółto-czerwonego, nierozpuszczalne w wodzie, alkoholu, eterze, w rozcieńczonych kwasach i alkaliach, które *Virchow* uważał za przeistoczony farbnik krwi, hematynę, i nazwał z tego powodu *hematoidyną*. Później *Reichert* odkrył przypadkiem na łożysku płodu świuki morskiej, kryształy ciała proteinowego. Nakoniec w ostatnim czasie *Funke* i *Lehmann* otrzymali z krążków krwi substancją zupełnie do kryształów *Reicherta* podobną, różną wszakże od owęj mało znanęj hematoidyny, i nadali jej nazwisko *hematokrystaliny*.

Hematokrystalina otrzymana być może przez wylugowanie wodą skrzepu krwi, i przepuszczanie przez roztwór ten kwasorodu a następnie kwasu węglanego, przyczém wydzielanie kryształów zaraz następuje, szczególnie łatwo w bezpośredniem świetle słonecznem.

Hematokrystalina nie istnieje gotowa we krwi. Z jakiej materyi krążków się tworzy, niewiadomo; najprawdopodobniej z globuliny i hematyny.

Kryształy hematokrystaliny mają formę różną, stosownie do rodzaju zwierzęcia z którego krwi otrzymane zostały. Krew żylna śledziony u koni i psów, krew ryb i w ogóle więkšej części zwierząt daje kryształy pryzmatyczne, które są

dosyć rozpuszczalne w wodzie, i wydzielają się z roztworu dopiero za dodaniem alkoholu. Krew myszy, szczura i świnki morskiej daje tetraedry trudno rozpuszczalne w wodzie. Krew wiewiórki daje kryształy systematu sześciociennego (hexagonal). Krew susła romboedry.

Hematokryształina nie znana jest jeszcze w stanie zupełnej czystości; przekryształizowana kilkakrotnie zostawia po spaleniu 0,7—0,9% popiołów, w których znajduje się wiele żelaza. Znaczniejsze ilości nie dają się przekryształizować, gdyż roztwory jej rozkładają się nawet przy odparowywaniu w próżni.

Kryształy mają kolor czerwony, rozkładają się prędko na powietrzu, natychmiast w temperaturze 160°; rozpuszczają się w wodzie, z której za ogrzaniem do 63° wydziela się hematokryształina w stanie skręplonym. W alkoholu są trudno rozpuszczalne; kwas saletrzany daje w ich roztworze wodnym osad biały, kwas siarczany, solny i octowy nie dają osadu; stężony ług potażu farbuje je żółto, amoniak je rozpuszcza. Roztwór hematokryształiny przybiera zafarbowanie czerwone za dodaniem saletranu kwasorodku i kwasorodniku merkuryusza; saletran srebra, siarczan miedzi i sublimat, dają w nim osady. Wszystko to są reakcyje ciał proteinowych, a skład hematokryształiny przekonywa nas, że mamy przed sobą pierwszy przykład krystalicznego ciała proteinowego. Jeżeli się uda otrzymać ją w stanie zupełnej czystości, wiadomości nasze co do racjonalnego składu materij proteinowych mogą uczynić znaczne postępy, co byłoby rzeczą niezmiernie ważną dla całej chemii organicznej i fizjologii.

HEMATYNA:  $C_{44}H_{22}N_3O_6Fe$  (Mulder).

Przytaczamy tu farbnik ten, nie należący do rodziny materij proteinowych, jedynie dla uzupełnienia opisu ważniejszych części składowych krwi, o której wkrótce obszerniej mówić będziemy.

Hematyna jest przyczyną czerwonego koloru krążków krwi. Żelazo zdaje się być w niej zawarte w stanie metal-

cznym, w rodniku, ponieważ nie daje się wydzielić zwyczajnymi odczynnikami chemicznymi, i ponieważ hematyna z stężonym kwasem siarczanym wywiera wodór, i wydaje siarczan żelaza. Jednak kolor czerwony hematyny nie zdaje się pochodzić od żelaza, nie ginie bowiem po wytrawieniu jej stężonym kwasem siarczanym (*Mulder*).

Hematyna otrzymana być może przez wylugowanie krwi wysuszonej spirytusem, któremu dodano trochę kwasu siarczanego. Do brunatnego roztworu dodaje się węglanu amoniaku, dla strącenia rozpuszczonej w pewnej ilości globuliny, a ciecz przesączona, osadza po odparowaniu hematynę, jako proszek brunatno-czerwony, bez smaku i zapachu, nierozpuszczalny w wodzie, alkoholu i eterze, ale rozpuszczający się w rozcieńczonych alkaliach i w spirytusie, któremu dodano małą ilość kwasu siarczanego. Działaniem chloru na zawieszoną w wodzie hematynę, wydzielają się białe kłaczkowate (zapewne produkt podstawienia przez chlor), a w roztworze zostaje chlornik żelaza.

#### MATERYE ROGOWE.

Tak nazywamy ciała z których składają się włosy, pióra, paznokcie, rogi, kopyta, szyldekret, naskórek i t. p. Różnią się one w składzie od materij proteinowych większą ilością siarki, dochodzącą do 5%.

Materje rogowe ogrzane topią się, palą następnie jasnym płomieniem, wydając zapach pochodzący od produktów azotowych suchej destylacji. W gorącej wodzie miękają, i w tym stanie dają się spajać pod mocnym ciśnieniem. Działaniem pary mającej temperaturę wyższą od 100°, rozpuszczają się powoli. Materje rogowe rozpuszczają się z łatwością w potażu gryzącym; wodan potażu stopiony wywołuje tworzenie się kwasu octowego, masłowego, waleryanowego, leucyny, tyrozyny i t. p. produktów. Kwas siarczanowy stężony rozkłada je i rozpuszcza, przyczem również tworzy się leucyna i tyrozyna. Kwas solny dymiący daje roztwór fioletowy, kwas saletrzany zafarbowanie żółte.

**Fibroina.** Materya w własnościach swych do ciał rogowych bardzo zbliżona, stanowiąca główną część składową jedwabiu. Jedwab składa się mniej więcej:

z 53% fibroiny  
20% materyj w klej zmiennych  
24% białka  
3—4% farbnika i tłuszczu.

Zewnętrzne warstwy powstają z materyi w klej zmiennych i białka, wewnętrzne z fibroiny, która po wygotowaniu jedwabiu wodą, alkoholem, eterem i kwasem octowym pozostaje w stanie czystym jako materya biała, błyszcząca, giętka, rozpuszczalna w ługu potażu gryzącego. Różni się ona od ciał proteinowych nierozpuszczalnością w kwasie octowym i tём, że z kwasem saletrzanym nie daje kwasu xantoproteinowego.

**Chityna**  $C_{17}H_{14}NO_{11}$  (*C. Schmidt*). Materya ta odznacza się tak jak włókno roślinne nierozpuszczalnością w wodzie, alkoholu, eterze, rozcieńczonych kwasach i w alkaliach, stanowi główną część składową nadskrzydełkowych pokryw chrząszczów, pancerzy skorupiaków i skóry pajaków. Chityna jest bezbarwna, przezroczysta, rozpuszczalna w stężonych kwasach bez zafarbowania. Przy gotowaniu z rozcieńczonym kwasem siarczanym daje leucynę i tyrozynę.

**Kwas xantoproteinowy;**  $C_{79}H_{54}N_9O_{27}$  (*Van der Pant*). Otrzymany być może działaniem kwasu saletrzanego na białko w zwyczajnej temperaturze, jako proszek koloru pomarańczowego, nierozpuszczalny w zimnej wodzie, w alkoholu i eterze, trudno rozpuszczalny w wodzie gorącej, łatwo w kwasie saletrzanym, siarczanym, solnym, w alkaliach, w wodzie wapiennej i barytowej. Roztwory mają kolor żółty lub czerwony. Związki kwasu xantoproteinowego z zasadami nie krystalizują.

#### IV. MATERYE W KLEJ ZWIERZĘCY ZMIENNE.

Ciała te po materyach proteinowych są najważniejszym organizmu zwierzęcego pierwiastkiem. Z nich głównie powstaje tkanka wiązkowa (*Bindegewebe*), blony włókniste (*seröse*

Hüte), skóra, chrząstki niekostniejące, chrząstki kości i t. p. Materye te zawsze uorganizowane, są same przez się w wodzie nierozpuszczalne, ale przez długie gotowanie z wodą przechodzą w *klej* mający skład ten sam co materya pierwotna, rozpuszczający się w wodzie gorącej, lecz tworzący galaretę po oziębieniu. Ta to własność, równie jak niedawanie zafarbowań z rozmaitemi odczynnikami wyliczonymi przy materyach proteinowych i niestrącalność przez ferro- i ferricyanek potasu, różni je głównie od ciał poprzedniej familii, do których w składzie są bardzo zbliżone. Materye w *klej* zmienne mogą służyć za pokarm dla zwierząt, ale nie są w stanie zastąpić w zupełności ciał proteinowych.

Dwa odróżniamy rodzaje kleju: *glutynę* i *chondrynę*. Glutyna (klej stolarski) powstaje przez gotowanie kości, ścięgn, skór, pęcherzów rybich i t. p. Chondryna przez gotowanie chrząstek niekostniejących i chrząstek kości, nim takowe przez osadzenie się w nich fosforanu i węglanu wapna, na kości zamienione zostały.

Glutyna:  $C_{13}H_{10}N_2O_5$  (*Mulder*) zawiera więcej cokolwiek azotu od chondryny i różni się od niej tem, że alun, chlornik żelaza, siarczan kwasorodniku żelaza, kwas octowy i octan ołowiu nie dają w jej roztworach osadu (*Joh. Müller*); wszelako materye wydające chondrynę po traktowaniu ich potażem gryzącym, dają przez gotowanie z wodą glutynę (*Schultze*). Glutyna wysuszona przedstawia masę bezbarwną, przezroczystą, kruchą, bez smaku i zapachu. W wodzie gorącej się rozpuszcza, a roztwór ten zamienia się po oziębnięciu na galaretę, jeżeli zawiera chociaż 1% glutyny; w alkoholu i eterze glutyna jest nierozpuszczalną. Kwasy rozcieńczone dają z nią roztwory, nie mające już własności tworzenia galarety. Kwasy i alkalia stężone, rozkładają glutynę, między innymi związkami tworzy się przytém glikokol i leucyna. Ogrzewana z ciałami ukwasaradniającymi, jak kwas siarczany z braunszteinem, glutyna daje produkta te same, co ciała proteinowe. Przy suchej destylacji jej tworzy się mnóstwo produktów: węglan amoniaku, siarek i cyanek amonu, metylina, etylina, butylina, trimetylina, anilina, pikolina i t. p.

Przez częste odparowywanie i rozpuszczanie, klej traci stopniowo swą własność spajania. Na powietrzu przechodzi w gnicie. Materycy w klej zmienne dają z kwasem garbnikowym związki nierozpuszczalne *bardzo trwałe*, tworzące główny materiał skóry garbowanej. Oprócz kwasu garbnikowego, żaden kwas nie strąca roztworu glutyny.

Klej otrzymuje się fabrycznie głównie z odpadków skór niegarbowanych, ze ścięgna, rogów i kości. Kości muszą być poprzednio wyługowane kwasem solnym dla rozpuszczenia fosforanu i węglanu wapna. Odpadki powyższe czyszczą się przez moczenie w inleku wapiennym i wymycie, następnie gotują się z wodą w kotłach otwartych, ogrzewanych parą. Skoro tylko próba po ostygnięciu krzepnie, zawieszają się gotowanie, filtruje roztwór gorący przez słomę, i wlewa w skrzynie drewniane, a powstała galareta rozrzyna się na tafle i suszy.

Z pęcherza jesiotrów robią klej (karuk) bardzo biały i czysty, używany często do czyszczenia rozmaitych cieczy, szczególnież win, do preparowania karminu i t. p. Czyszczenie polega na dodaniu kleju, następnie garbnika (np. odwaru herbaty) który go strąca, a osad utworzony zabiera mechanicznie wszystkie cząstki obce w cieczy zawieszane.

#### ŻYWIENIE SIĘ ROŚLIN.

Roślina jest najważniejszą w naturze pracownią dla wyrobu związków organicznych. Kwasoród, kwas węglany, woda, amoniak i niektóre sole nieorganiczne są tu materiałem pierwotnym, każda z niezliczonych komórek rośliny osobnym warsztatem, ciepło i światło siłą poruszającą, chemiczne i fizyczne przemiany wypadkiem pracy. Owe pierwiastki pochodzące w znacznej części ze szczątków istot niegdyś żyjących, zespala się na nowo w roślinie, za pośrednictwem danego zarodka, na materycy zdolne do organizacyi i życia. W niezmierniej tej robocie, znany materiały pierwotnie użyte i utwory z nich powstałe; ale koleje przez które początkowe związki przechodzić muszą i stosunek wzajemny sił natury



będący przemian tych warunkiem, są dla nas po większej części zagadką jeszcze.

Zarodek rośliny otrzymuje pierwszy popęd do rozwoju za pomocą wilgoci, kwasorodu powietrza i pewnego stopnia ciepła. Woda jest pośrednikiem wzajemnego na się działania części składowych nasienia, przez ich rozpuszczenie lub rozmiękczenie. Kwasoród przy kiełkowaniu absorbowany (*Bous-singault*), łączy się prawdopodobnie z materjami proteinowemi, które stają się tym sposobem fermentem dla krochmalu znajdującego się w nasieniu. Wywiązuje się pewna ilość kwasu węglanego, ciepło wewnętrzne nasienia się podwyższa, krochmal przechodzi częściowo w dextrynę i cukier; przytem zarodek się rozwija, rozsadza zmiękczone powłoki zewnętrzne, i puściwszy z jednej strony korzonki w ziemię, z drugiej liścienie (cotyledones) w powietrze, zamienia się w rzeczywistą roślinę. Od chwili ukazania się liści i korzeni, dwóch głównych narzędzi przyswajania sobie nieorganicznego pożywienia, roślina przestaje się rozwijać na koszt żywności nagromadzonej w nasieniu, i zaczyna szukać jej w powietrzu i w ziemi.

Doświadczenia *Teodora de Saussure* wykazały, że węgiel zawarty w związkach organicznych roślin, pochodzi głównie z kwasu węglanego powietrza. Łatwo się o tem przekonać. Roślina umieszczona w atmosferze bogatej w kwas węglany (nie więcej jak  $\frac{1}{12}$  powietrza), pod dzwonem szklanym, wegetuje bardzo silnie; po niej jakim czasie kwas węglany zostaje wyczerpany, a miejsce jego zajmuje kwasoród. Redukcyja ta kwasu węglanego i ztąd wynikające przyswojenie węgla, odbywa się jednak tylko za pomocą zielonych części rośliny, i to pod wpływem światła słonecznego. Wszystkie organa innego koloru podlegają procesowi wprost przeciwnemu: polykają kwasoród a wydzielają kwas węglany. Jednak oddychanie części zielonych pod wpływem światła, przewyższa znacznie co do ilości polykanego kwasu węglanego, wydzielanie tego gazu w nocy, i wydzielanie go przez organa innych kolorów. Tym sposobem w rezultacie, węgiel zostaje przyswojony, a rośliny żywiąc się kwasem węglanym wydzielanym przy oddychaniu zwierząt, oddają im w zamian kwasoród do utrzymania ich życia niezbędny. Nie trzeba sobie jednak wyobra-

zać, że kwasoród kwasu węglanego bezpośrednio i całkowicie uwolniony zostaje. Oddychanie roślin zachodzić musi zapewne w sposób podobny do dokładniej nam już znanego oddychania zwierząt. Pierwsze pochłanianie gazów polega na ich wymianie (diffusion), przez szparki (stomata) rośliny. Pochłonięty kwas węglany w zetknięciu z materyami w soku rośliny rozpuszczonemi, redukuje się stopniowo, łączy się z niemi, a kwasoród w części uwolniony dochodzi do szparek, i tam na nowo wymienia się z gazami powietrza. W roślinie tworzą się związki ciągle w kwasoród uboższe, naprzód prawdopodobnie kwasy organiczne, następnie wodany węgla, nakoniec tłuszcze, żywice i olejki lotne.

Woda czerpana przez korzonki rośliny z ziemi (może i przez liście z powietrza), jest prawie wyłącznym źródłem wodorodu, a obok kwasu węglanego drugim źródłem kwasorodu w skład związków roślinnych wchodzącego.

Doświadczenia *Saussure'a* prowadziły na myśl, że może i azot powietrza służy roślinom bezpośrednio za pożywienie, a ziemia jest dla nich tylko zbiornikiem soli nieorganicznych i punktem oparcia. W samej rzeczy prace *Liebiga*, a następnie *Boussingaulta* dowiodły, że ziarno rzucone w ziemię wypaloną zupełnie, a zatem niezawierającą śladu materyj organicznych, polewane wodą czystą, wyrosnąć może w roślinę przechodzącą wszystkie stopnie rozwoju, i zawierającą w swych materyach proteinowych w dwójnasób lub więcej azotu niż ziarno pierwotne. Przyswajanie więc azotu z powietrza jest faktem niezaprzeczonem; dostarcza go znajdujący się w niem zawsze, chociaż w małej stosunkowo ilości, węglan amoniaku. W skutku tych doświadczeń *Liebig* przez pewien czas utrzymywał, że wartość gruntu i nawozów zależy tylko od jakości i ilości ciał mineralnych w nich zawartych. Zdanie to było błędnem. Roślina może żyć w gruncie niezawierającym śladu materyj organicznych, ale nigdy nie będzie w nim silnie węgutować jak to jest celem rolnictwa. Materye azotowe gruntu lub nawozów rozkładając się, wywięzują węglan amoniaku, który roślina sobie przyswaja, a ten pokarm silny wzmacnia ją, wzrost jej przyspiesza i owoc pomnaża. Próchnica powsta-

ła ze szczątków nawpół rozłożonych roślin, nadająca ziemi ów kolor ciemny tak ceniony, próchnica o której ważność i wartość tak długo się spierano, nie jest może bezpośrednio przez rośliny przyswajaną, ale niezawodnie jest nader ważna i pożyteczna przez własność zagęszczania amoniaku, przez swe własności fizyczne i przez kwas węglany, który przy rozkładzie w znacznej ilości wywiewuje.

Materye mineralne, stanowiące niejako szkielet rośliny, są w pewnej ilości koniecznym warunkiem jej bytu. Najpowszechniej znajdujemy w roślinach alkalia w związku z kwasami organicznymi, chlorki, siarczany, czasem i saletrany alkaliów, fosforan wapna i magnezyi, krzemionkę, kwasorodek żelaza i manganu. Materye te pozostają po spaleniu roślin w postaci popiołów, zawierających sole alkaliów z kwasami organicznymi w stanie węglanów, na które przy spaleniu zamienionymi zostały (1). Niektóre z tych soli nieorganicznych, są niezbędne do wykształcenia pewnych części rośliny i innymi zastąpić się nie dają; tak, fosforany ziarn zbożowych są zawsze w stałym stosunku do zawartych w ziarnach materij proteinowych.

Jedynem źródłem soli nieorganicznych dla roślin jest ziemia orna. Korzonki ich polykać mogą tylko ciała rozpuszczone w wodzie, a to za pomocą swych *gąbeczek* (spongiolae), na zasadach endosmozy. Na wartość więc gruntu nie tyle wpływa obecność soli mineralnych, ile stan rozpuszczalności w jakim się one znajdują (2); z drugiej zaś strony ilość, a w części i rodzaj soli przez roślinę absorbowanych, nie tylko zależy od składu gruntu, ale i od budowy tkanki *gąbeczek*

(1) Oto ilość popiołów pozostająca po spaleniu niektórych roślin na 100 cz. w stanie suchym:

Siano . . . . .	9	Buraki . . . . .	6
Słoma pszenicy . . . . .	7	Owies . . . . .	4
„ owsa . . . . .	5	Pszenica . . . . .	2,4
„ żyta . . . . .	3,6	Żyto . . . . .	2,3.

(2) Z tego powodu przy rozbiórach gruntu osobno oznaczyć i najbardziej zważać należy, na materye w wodzie i rozcieńczonych kwasach rozpuszczalne. Rolę kwasu rozcieńczonego przejmuje w naturze woda zawierająca kwas węglany.

przez którą ciecz się przeciska, budowy różnej w różnych roślinach. W gruncie bogatym w wapno, każda roślina zawierać będzie więcej wapna, jak w gruncie w wapno ubogim, ale stosunek tego powiększenia będzie znaczniejszy u jednego rodzaju roślin niż u drugiego, stosownie do tego, czy budowa tkanki ich gąbeczek korzonkowych i natura ich soków, jest mniej lub więcej przyjazną endosmozie soli wapna.

Z tego cośmy tu o żywieniu się roślin powiedzieli, same przez się wynikają warunki dobroci gruntów, i wartości nawozów pod względem chemicznym. Gлина, piasek i margiel, stanowią podstawę każdego gruntu. Stosunki w jakich ciała te są w gruncie zawarte, znakomity wywierają wpływ na własności jego fizyczne, z których najważniejsze są: stan skupienia, możność absorbowania wilgoci i gazów, kapilarność i własność pochłaniania ciepła. Wartość pożywna gruntu, zależy od ilości zawartych w nim soli rozpuszczalnych i szczątków materij organicznych, szczególnie azotowych. Materie organiczne z rozkładu roślin powstałe, jako mające zawsze kolor ciemny, czynią oprócz tego grunt zdolniejszym do prędkiej absorbcji ciepła słonecznego.

Każdy wszakże, choćby najbogatszy grunt, z czasem przez uprawę roślin wyczerpanyby został, gdybyśmy stratę tę nie starali się zastąpić rozmaitemi, pod innym względem najczęściej niemającymi wartości odpadkami, które znane są pod nazwiskiem nawozów. Ponieważ rośliny, węgiel swój i wodoród otrzymują z powietrza i wody, przeto na ilość tych pierwiastków zawartą w nawozach, nie zwraca się uwagi, biorąc natomiast bogactwo ich w azot za miarę ich wartości. Miara ta byłaby zupełnie fałszywą, gdyby w największej części używanych dotychczas na nawóz materij, pewnej ilości ciał azotowych, nie towarzyszyła, jak to ma miejsce, stała odpowiednia ilość soli mineralnych.

Najważniejszym nawozem, zawierającym wszystkie ciała dożywienia roślin potrzebne, są odchody zwierzęce, znane w pomieszaniu ze słomą pod nazwiskiem *gnoju*. Gnoj *normalny*, pochodzący z odchodów stałych i ciekłych bydła rogatych, zawiera 0,4% azotu w stanie zwykłej wilgoci, a 2% w stanie suchym. Odchody ludzkie doskonałym są nawozem,

choć mało w Europie dotychczas używanym, z powodu przykrójch woni. Uryny bezpośrednio użyć się dają, gdzie transport jest niedaleki; odchodom stałym odebrać można woń przez pomieszczenie ich z gnojem, z torfem suszonym, lub wreszcie z darniną wypaloną na węgiel w naczyniach zamkniętych. Środki te zdają się działać fizycznie, przez pochłanianie wywięzujących się gazów.

Załączamy tu tablicę, podającą mniej więcej ilość azotu zawartą w rozmaitych materyach nawozowych, przypominając wszakże, że i stan w jakim azot w tych materyach istnieje, wywiera wielki wpływ na ich wartość. Stan ten jest przyczyną pędszego lub wolniejszego ich rozkładu, i zamiany azotu na węglan amoniaku.

Ilość azotu na 100 cz. materyi w stanie zwyczajnej wilgoci.

Odchody mieszane (stałe i ciekłe) kóz . . . . .	2,1
„ „ „ owiec . . . . .	1,1
„ „ „ koni . . . . .	0,7
„ „ „ świń . . . . .	0,6
„ „ „ bydła rogat. . . . .	0,4
Odchody ludzkie . . . . .	2,0
„ ptasie . . . . .	8,0
Uryna końska . . . . .	1,2
„ ludzka . . . . .	0,7
„ krowia . . . . .	0,4
Guano . . . . .	13,9
Makuchy lniane . . . . .	5,2
„ rzepakowe . . . . .	4,9
Trawy łąk naturalnych . . . . .	0,5
Liście buraków . . . . .	0,5
„ topoli . . . . .	0,6
„ dębu . . . . .	1,1
Miazga buraków wyprasowana . . . . .	0,37
Szlam od defekacyi soku burakowego . . . . .	0,5
Trociny sosnowe . . . . .	0,2
Mięso . . . . .	2,6
Krew ciekła . . . . .	2,7
Kości świeże . . . . .	5,3.

Oprócz powyższych, i innych tym podobnych materij nawozowych organicznych, używane bywają jeszcze rozmaite materje nieorganiczne, jako nawozy specjalne. Stosownie do rodzaju roślin, stosunek pojedynczych soli w nich zawartych jest, jak już powiedzieliśmy, nader rozmaity; nawet części jednej rośliny, jak słoma i ziarno, jak łodyga i liście, różnią się znacznie w tym względzie. Sole alkaliów szczególnież pomocne są rozwijaniu się słomy i liści, które zawierają je w najznaczniejszej ilości, fosforany rozwijaniu się ziarn i owoców.

Racyonalne rolnictwo powinoby, powie każdy, oznaczyć sole w gruncie się znajdujące, oznaczyć sole w roślinie zawarte, i wykazać, jakich pewnej ziemi i pewnej roślinie trzeba dodatków mineralnych. Jedna tu trudność robi piękne to zadanie chemii rolniczej mało jeszcze praktycznem, i zmusza nas zwykle do używania *ogólnych* nawozów, to jest materij organicznych, zawierających, jak materje w powyższej tablicy wyliczone, wszystkie mniej więcej pierwiastki do życia roślin potrzebne. Trudność ta, jest wybranie *przecięciowej* próby gruntu do rozbioru; trudność tém większa im ziemia mniej jest jednostajna i mniej dokładnie obrobiona. Chcąc otrzymać wypadki pewnej wartości, wykonać trzeba rozbiory licznych prób, z różnych miejsc wziętych. Aby dać przykład jak różne są wypadki takich rozbiorów, przytaczamy tu analizę gruntu z jednego pola, przez dwóch dobrych chemików wykonaną :

W 100 cz. gruntu suchego.		I.	II.
1. Materij organicznych	. . . . .	1,36	— 1,89
	Potazu . . . . .	0,13	— 0,38
	Sody . . . . .	0,05	— 0,27
	Wapna . . . . .	0,12	— 0,39
	Magnezyi . . . . .	. . . . .	0,17
	Glinki . . . . .	0,57	— 2,78
2. Materij rozpuszczalnych w rozcieńczonym kwasie solnym.	{	Kwasorodniku żelaza i manganu . . . . .	0,93 — 1,10
	{	Krzemionki . . . . .	0,85
	{	Kwasu fosfornego . . . . .	0,17 — 0,06
	{	Kwasu siarczanego . . . . .	0,08
	{	Kwasu węglanego . . . . .	0,10 — 0,40
	{	Chloru . . . . .	0,01 — 0,20

3. Materij nierozpuszczalnych w kwasach.	}	Potażu . . . . .	0,93	—	0,55
		Sody . . . . .	0,33	—	0,40
		Wapna . . . . .	0,63		
		Magnezyi . . . . .	0,28		
		Glinki . . . . .	3,92	—	3,39
		Kwasorodniku żelaza	1,15	—	1,78
		Krzemionki . . . . .	87,29	—	86,25

Między materjami nieorganicznemi używanemi na nawóz, pierwsze miejsce zajmują naturalnie popioły pozostałe po spaleniu drzewa, węgla kamiennych, torfu i t. p. Są one nawozem mineralnym ogólnym. Kości zawierające znaczną ilość materji organicznych, głównie są cenione z powodu swego bogactwa w fosforan wapna (p. kości). Oprócz tego używają gdzieśgdzie jeszcze soli amoniakalnych, soli kuchennej, saletry chilijskiej ( $\text{NO}_3\text{NaO}$ ) i t. p. Użyteczność tej ostatniej, uznana empirycznie od lat kilkunastu, wyjaśnioną teraz została, podług najnowszych doświadczeń *Ville'a* azot jej i saletranów w ogóle, bezpośrednio przyswajany zostaje przez rośliny. Margiel, wapno, gips, i t. p. nie są w ścisłym znaczeniu nawozami, nie służą bowiem za pożywienie dla roślin, lecz za środek polepszenia własności gruntu. Działanie marglu jest głównie fizyczne, działanie wapna polega na przyspieszeniu rozkładu materji organicznych w gruncie zawartych i przeprowadzeniu ich azotu w amoniak, działanie zaś gipsu na przeprowadzaniu węglanu amoniaku, który jest lotny, w siarczan amoniaku stały, mogący być przyswajany przez korzonki rośliny.

Wspomnieć tu jeszcze musimy w końcu o tak zwanym nawozie zielonym. Pewne rośliny czerpią więcej jak inne pożywienia z powietrza, tak dalece, że zasiane i następnie, gdy dojdą do pewnej wielkości, napowrót w grunt przyorane, wzbogacają ziemię. Nawóz ten kosztuje o tyle, o ile traci się nasienie i ile wymaga pracy uprawa gruntu; uprawa ta wszakże fizyczne własności gruntu polepsza. Do roślin najbardziej na nawóz zielony używanych liczy się: lucerna, koniczyna, szporek, rzepnica i t. p.

## ZYWIENIE SIĘ ZWIERZĄT (*wyższych*).

Pożywienie zwierząt składa się z wody, wodorów węgla, tłuszczów, ciał proteinowych i tych soli nieorganicznych, które napotykamy w roślinach. Pożywienie to jak widzimy jest po większej części organicznego już pochodzenia, nawet sole mineralne najłatwiej przyswajając sobie mogą zwierzęta w normalnym pokarmie, w połączeniu z materiami roślinnymi, szczególnie proteinowymi. Istnienie więc roślin jest koniecznym warunkiem istnienia zwierząt, niektóre z nich wszakże używać mogą na pokarm oprócz materij roślinnych, ciał innych zwierząt.

Pożywienie roślinne lub zwierzęce wprowadzone z zewnątrz przez jamę ustną do przewodu pokarmowego, obrócone być może na użytek organizmu tylko w stanie rozpuszczonym, przez przejście na prawach endosmozy w naczynia krwionośne lub limfatyczne (mleczowe), otaczające gęstą siecią ściany żołądka i kiszek. Woda i ciała w niej rozpuszczone, bezpośrednio wchodzą w stosunek endosmotyczny, z cieciami tych naczyń. Przeprowadzenie w stan rozpuszczalny drzewnika, krochmalu, tłuszczów i materij proteinowych, odbywa się za pomocą pięciu rozmaitych cieczy, wydzielanych w kanałach pokarmowych, a mianowicie za pomocą śliny, soku żołądkowego, soku brzuszno-ślinnego, soku kiszek cienkich i grubych, które wkrótce z osobna opiszemy.

Przeszedłszy w krew, materje pokarmowe szczególnie proteinowe, przesiąkają tkanki ciała i służą do odżywienia organów, które natomiast, oddają krwi produkta rozkładu już zużyte i do organizacyi niezdatne. Z powodu tego ciągłego krążenia materji, napotykamy we krwi przedstawicieli wszystkich pięciu klas ciał pokarmowych. Ciała te przychodzą w płucach w zetknięcie z kwasorodem powietrza, pochłaniają go fizycznie i podlegają później w całym przebiegu naczyń krwionośnych i w samych tkankach, powolnemu ukwasorodnieniu. Przechodząc przez rozmaite stopnie ukwasorodnienia, materje bezazotowe, jak wodany węgla i tłuszcze, zamienione zostają ostatecznie na kwas węglany i wodę, materje



proteinowe na kwas węglany, wodę i mocznik ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{N}$ ), w którym azot ich zawarty jest prawie w zupełności. Cały bieg tego procesu nie jest jeszcze dokładnie znany, wiemy tylko że powstają tu jedne po drugich rozmaite związki w składzie coraz prostsze, będące produktami już to bezpośredniego działania kwasorodu, już to rozpadania się pierwotnych materij. Tak np. z ciał proteinowych tworzą się we krwi lub w tkankach między innymi kreatyna, kreatynina, leucyna, tyrozyna, glikokol, tauryna, kwas hipurowy i kwas moczowy, z tłuszczów kwas cholowy, z wodorów węgla kwas mrówkowy, inozynowy i t. p.

Ukwasaradnianie się materij pokarmowych i materij zwierzęcych zużytych, jest źródłem ciepła zwierzęcego.

Ostateczne produkta rozkładu, niezdadne już na użytek organizmu, następującemi drogami wydalone z niego zostają. Kwas węglany wydychany jest przez płuca, gdzie na zasadach dyfuzji gazów wymienia się ciągle z kwasorodem. Woda wydaloną zostaje po większej części również przez płuca, w mniejszej ilości w pocie i w urynie. Mocznik, przedstawiający niejako miarę przerobu materij azotowych w organizmie, wydziela się za pomocą nerek, w moczu. Niestrawione części pokarmów odchodzą w kale, wraz z pewną ilością żółci zawierającej największą część siarki materij proteinowych. Sole nieorganiczne wydzielone zostają głównie w moczu, po części w żółci odchodów stałych, po części w pocie skutkiem transpiracyi.

Oddychanie zwierząt jest jak widzieliśmy procesem wprost przeciwnym oddychaniu roślin; u pierwszych pochłanianie kwasorodu i następne ukwasorodnienie, u drugich pochłanianie kwasu węglanego i ciągła redukcya, są wypadkiem oddychania. Dotychczas uważano zwykle pokarmy bezazotowe, za służące jedynie do produkowania ciepła zwierzęcego, ciała proteinowe zaś za służące do odnawiania saméjże tkanki zwierzęcej. Dwie te klasy pokarmów nie mają jednak wyłącznie takiego znaczenia; materye bezazotowe, szczególnie tłuszczce, wchodzą w znacznej ilości w skład organów i cieczy, węgiel i wodoród ciał proteinowych przyczynia się do produkcji ciepła zwierzęcego. Nie można wszakże odmó-

wić ciałom proteinowym większej wartości pod względem pożywным. Ciała te zawierając wszelkie pierwiastki wchodzące w skład organizmu zwierzęcego, są w stanie same przez się przez pewien czas życie utrzymywać; jednak ilość znajdującego się w nich węgla i wodorodu jest zbyt mała w stosunku do azotu, i dla wywiązania dostatecznego ciepła, tak wielkie massy materij proteinowych przerobione i strawione, tak wielkiej ilości mocznika wydzielone być muszą, że organizm pracy tej na czas dłuższy podolać nie może.

Ślina. Ciecz ta wydzielana z gruczołków ślinowych (przyusznych, podjęzykowych i podszczękowych) posiada, *po zmieszaniu się ze śluzem ust*, własność przeprowadzania nierozpuszczalnego krochmalu, w cukier owocowy. Ślina służy przytém przez zwilgocenie pokarmów do łatwiejszego ich rozdrobnienia przez zęby, ułatwia polykanie i przeprowadza pokarmy w stan rozrobienia, sprzyjający działaniu soku żołądkowego. Ślina jest bezfarbna, cokolwiek zamętniona przez zawieszone w niej cząstki nadbłonka (epithelium), reakcją ma alkaliczną (od białkanu sody), i zawiera między materjami proteinowemi, osobne podług niektórych chemików ciało, zwane *ptyaliną* czyli materją ślinową, (*Berzelius, Gmelin, Lehmann*) trudno rozpuszczalne w wodzie, nierozpuszczalne w alkoholu, połączone w ślinie z alkaliami, strącające się z roztworu przez małą ilość kwasu octowego, i posiadające w wysokim stopniu własność przeprowadzania krochmalu w dextrynę i cukier (*Mialhe*). Między solami znajdującemi się w ślinie na szczególną uwagę zasługuje rodanek potasu, (*Mitscherlich, Jakubowicz*), którego nigdzie zresztą nie napotkano dotychczas w organizmie. Człowiek dorosły wydziela dziennie około 1½ kilograma śliny (*Bidder i Schmidt*).

Ślina ludzka zawiera około 1% materij stałych. Skład jej jest mniej więcej następujący na 100 cz.:

Wody . . . . .	98,81
Ptyaliny . . . . .	0,18
Białkanu sody . . . . .	0,08
Tłuszczu . . . . .	0,05
Śluzu . . . . .	0,26

Chlorku potasu i sodu .	0,14
Chlorku wapienia . .	0,18
Mleczanu potażu i sody	0,07
Rodanku potasu . . .	0,09
Fosforanu wapna . .	0,02
Krzemionki . . . .	0,01.

Sok żołądkowy wydzielający się z rozmaitych gruczołków ścian żołądka, stanowi ciecz przezroczystą, właściwego słabego zapachu, smaku słonawo-kwaśnego; reakcja jego jest kwaśna od kwasu solnego, zawartego w nim w dość znacznej ilości w stanie wolnym (*Prout, Schmidt*); często znajdujemy w nim wolny kwas mleczny (*Lehmann*). Sok żołądkowy posiada w wysokim stopniu własność przemieniania i rozpuszczania materij proteinowych nierozpuszczalnych, jak białko skrzepłe, włókna mięsne i t. p. Własność ta pochodzi głównie od osobnej materij organicznej, zwanj *pepsyną*, którą otrzymać można z soku żołądkowego przez wyciągnięcie alkoholem bezwodnym materij stałych, pozostałych po odparowaniu, lub przez bezpośrednie strącenie jej z soku przez octan ołowiu, i rozłożenie osadu siarkowodorodem. Pepsyna przedstawia masę żółtą, do gummy podobną, łatwo rozpuszczalną w wodzie, nierozpuszczalną w alkoholu. Sublimat strąca z stężonego roztworu wodnego pepsyny osad biały, którego materya organiczna zawiera 53% węgla, 67% wodoru, 17,8% azotu, i 22,5% kwasorodu.

Ilość soku żołądkowego wydzielana dziennie przez dorosłego człowieka, wynosić ma podług *Biddera* i *Schmidta* 6 kilogramów. Sok żołądkowy zawiera 1—1,5% materij stałych. Skład jego podajemy podług jednego z licznych rozbiórów *Schmidta*.

Sok żołądkowy psa, przy pożywieniu czysto mięsnym w 1000 cz. :

Wody . . . . .	971,87
Pepsyny . . . . .	19,08
Kwasu solnego . . . . .	2,93
Chlorku potasu . . . . .	1,25

Chlorku sodu . . . . .	2,22
Chlorku wapienia . . . . .	0,03
Chlorku amonu . . . . .	0,39
Fosforanu wapna, magnezyi i żelaza	2,22.

Sok brzuszno-ślinny czyli pankreatyczny, wylewa się w kiszki cienkie z gruczołu brzuszno-ślinnego (pancreas). Jest to ciecz bezbarwna przezroczysta, lepka, reakcyi alkalicznej, c. wł. 1,011, posiadająca własność prędkiego przewodzenia i rozkładania tłuszczów obojętnych, na kwasy tłuszczowe i glicerynę. Człowiek dorosły wydziela dziennie około 15 kilogramów soku brzuszno-ślinnego. Skład jego podług najnowszych rozbiorów *Schmidta* jest w 100 cz.:

Wody . . . . .	97,99
Materyj organicznych	1,26
Chlorku sodu . . . . .	0,35
Chlorku potasu . . . . .	0,11
Sody . . . . .	0,29
Fosforanu wapna . . . . .	0,01
Fosforanu magnezyi	0,002

Żółć produkowana przez wątrobę i wylewana w kiszki cienkie, służy do umożliwienia endosmozy tłuszczów (*Bidder* i *Schmidt*); o składzie jej i własnościach później mówić będziemy.

Sok kiszek cienkich. Ciecz ta której działaniu pokarmy ostatecznie są poddane, posiada połączone własności przewodzenia i wodanów węgla i materyj proteiny w stan rozpuszczalny. Reakcyja jej jest alkaliczna, ilość materyj stałych znaczniejsza jak w innych sokach, wynosząca bowiem 2—2,6%. Skład następujący (*Schmidt*):

Wody . . . . .	96,53
Szczątków nadbłonka i materyj organicznych nierozpuszczalnych	0,96
Materyj stałych rozpuszczonych	2,51

---

100,00.

Materye stałe składają się w 100 cz. z:

Tłuszczu . . . . .	2,80
Cholanu i glikocholanu sody	65,96
Tauryny . . . . .	1,03
Innych materij organicznych	14,80
Soli mineralnych . . . . .	15,41

Krew. Najważniejszy ten płyn w organizmach zwierząt kręgowych, będący pośrednikiem wszystkich procesów chemicznych w nich zachodzących, stanowi na pozór ciecz jednolitą, koloru czerwonego. Ciecz ta składa się wszakże z mikroskopowych *krążków* stałych, *czerwonych*, otoczonych błoną, i z cieczy bezkolorowej w której te krążki pływają, tak zwanego *plazmatu* (plasma). W plazmacie krwi znajduje się w rozpuszczeniu włóknik, który po wydaleniu krwi z organizmu lub po śmierci zwierzęcia krzepnie dobrowolnie, zabiera z sobą krążki krwi, i płyn ten rozdziela tym sposobem na osad sprężysty, zwany *skrzepem* krwi (Blutkuchen) i na ciecz bezkolorową, znaną pod nazwiskiem *surowicy* (Blutserum). Na prędkość krzepnięcia włóknika rozmaite wpływają okoliczności: poruszanie krwi, przystęp powietrza, małe ilości wody przyspieszają krzepnięcie; dodatek pewnych ilości cukru, białka lub innych materij obojętnych opóźnia je.

Wielkość i forma krążków krwi jest różna u różnych rodzajów zwierząt. Zwierzęta ssące mają krążki okrągłe; ptaki, ziemnowodne i ryby, podługowate, owalne.

Krążki krwi ludzkiej mają około  $\frac{1}{300}$  linii średnicy, u innych zwierząt ssących są jeszcze cokolwiek mniejsze, nierównie zaś większe w drugich rodzajach zwierząt kręgowych. Krążki krwi zwierząt ziemnowodnych dochodzą  $\frac{1}{72}$  linii średnicy. Oprócz krążków czerwonych znajdujemy w krwi jeszcze małą ilość krążków bezbarwnych.

Krew zawiera przeszło 20% materij stałych. Skład jej jest następujący (*Simon*):

Wody . . . . .	79,86
Globuliny (krążków krwi) . . . . .	10,08
Białka . . . . .	7,76

Hematyny . . . . .	0,52
Fibryny . . . . .	0,22
Tłuszczu . . . . .	0,27
Soli nieorganicznych i materij ekstraktowych	0,99

Podajemy tu jeszcze osobno skład krążków i skład plazmatu podług rozbiórów *Schmidta*.

<i>Krążki krwi w 1000 cz.</i>	<i>Plazmat w. 1000 cz.</i>
Wody . . . . .	688,0 . . . . . 902,9
Globuliny . . . . .	282,2 Białka . 78,8
Hematyny . . . . .	16,7 Włóknika 4,0
Tłuszczu . . . . .	2,3 . . . . . 1,7
Materij ekstraktowych	2,6 . . . . . 3,9
Chloru . . . . .	1,6 . . . . . 3,6
Kwasu siarczanego . .	0,06 . . . . . 0,1
Kwasu fosforowego . .	1,1 . . . . . 0,2
Potażu . . . . .	3,7 . . . . . 0,4
Sody. . . . .	1,2 . . . . . 3,6
Fosforanu wapna . . .	0,1 . . . . . 0,3
Fosforanu magnezyi . .	0,07 . . . . . 0,2

Jak widzimy sole nieorganiczne nierówno są między krążki i plazmat rozdzielone: w pierwszych przeważa kwas fosforowy i potaż, w drugim chlor i sod.

W krwi krążącej w naczyniach ciała zawarta jest zawsze pewna ilość gazów, jakoto: kwasu węglanego, kwasorodu i azotu. Krew arteryalna, której kolor jest jasno czerwony, zawiera stosunkowo więcej kwasorodu a mniej kwasu węglanego, niż ciemno-czerwona krew żylna. Kwasorodu nabiera krew w płucach, przy oddychaniu zwierzęcia; kwasoród ten w ciągu całego krążenia krwi, działa ukwasaradniająco na rozmaite materje w krwi zawarte, i przez pośrednie stopnie przeprowadza je w kwas węglany, wodę i azot, których nadmiar przy powrocie krwi żylnéj do płuc wydany zostaje, a krew nabrawszy znowu pewną ilość kwasorodu, odzyskuje kolor jasno-czerwony i własności krwi arteryalnéj. Proces ten ukwasorodnienia jest, jak już powiedzieliśmy, główném źródłem ciepła zwierzęcego.

Ilość gazów w krwi zawartych znalazł *Magnus* następującą. Na 100 centymetrów sześciennych krwi arteryjnej konia, 7,8 cent. sz. gazów, między którymi 4,3 kwasu węglanego, 1,5 kwasorodu i 2 azotu. W 100 cent. sz. krwi żylnéj konia, znalazł 7,3 cent. sz. gazów, między którymi 5,2 kwasu węglanego, 1,2 kwasorodu i 0,9 azotu.

Ciężkość właściwa krążków krwi ludzkiej oznaczoną być może u mężczyzn na 1,0885 do 1,0889, u kobiet 1,0880 do 1,0886. Ciężkość ta zmienia się w rozmaitych stanach patologicznych organizmu; tak np. *Schmidt* oznaczył w cholerye c. wł. krążków krwi na 1,1025, przeciwnie w niektórych chorobach znacznie zniżoną, np. w wodnej puchlinie 1,0819. Krążki krwi mają dążenie do osadzania się. Dążenie to nie pochodzi jednak wyłącznie od stosunku ich ciężkości właściwej do ciężkości surowicy krwi, bo powiększa się ono przez rozpuszczenie pewnych materij np. cukru w surowicy, a zatem przez powiększenie jéj ciężkości właściwej. Zdaje się, że prędkość osadzania się krążków zależy od różnicy w składzie surowicy i cieczy w krążkach zawartéj, czyli od siły istniejących pomiędzy nimi strumieni endosmotycznych. W pewnych chorobach powstaje na powierzchni skrzepu krwi warstwa bezkolorowa (*crusta flogistica*); warstwa ta składa się z włóknika, a utworzenie jéj pochodzi z prędkiego osadzania się krążków, jeszcze przed skrzepnięciem włóknika, który tym sposobem nie zamyka w sobie krążków czerwonych i stanowi powłokę bezkolorową. Tworzenie się takich powłók bezbarwnych można téż sprowadzić sztucznie w każdéj krwi, przez dodanie materij przyspieszających osadzanie się krążków.

Ciemność koloru krwi nie pochodzi jedynie od większej lub mniejszej ilości hematyny, ale od postaci, od kształtu samych krążków. Za dodaniem wody krew ciemnieje, ponieważ krążki wypełniają się i pęcznią; dodatek soli sprowadza blednienie krwi, bo krążki więcéj się ściągają. Również i gazy wywierają wpływ na kolor krwi.

Pod materjami ekstraktowemi, o których podaliśmy wyżej, że w pewnej ilości wchodzi w skład krwi, rozumieć się w chemii materje organiczne w wodzie rozpuszczalne, pod-

ne do materyj próchnowych, brunatniejące działaniem kwasorodu powietrza, co do składu chemicznego nie dobrze jeszcze znane. Są to zapewne mieszaniny rozmaitych związków, których rozdzielenie i zbadanie jest bardzo trudne z powodu ich nielotności i niezdolności do krystalizowania. Obecność materyj ekstraktowych utrudnia nawet i krystalizacją ciał, w zwyczajnych okolicznościach łatwo krystalizujących. Jednak w miarę postępu nauki uczymy się powoli rozróżniać te ciała, i klasyfikować je między familie do których należą. I tak, między materyjami ekstraktowymi krwi znaleziono już w małej ilości jako stałe części składowe: cukier, cholesterynę, mocznic, kwas moczowy i kwas hipurowy, a rzeczą jest niezawodną, że wszystkie materyje rozpuszczalne znajdujące się w jakichkolwiek tkankach ciała zwierzęcego, muszą być w pewnej ilości i w krwi zawarte.

Rozbiór krwi na ważniejsze jej części składowe, wykonany być może w sposób następujący (*Scherer*). Rozdziela się pewną ilość krwi na trzy części; z pierwszej przez wysuszenie oznacza się ilość wody i materyj stałych, następnie przez wytrawienie pozostałości eterem ilość tłuszczu, nakoniec przez wypalenie ilość soli nieorganicznych, które dalej mogą być badane. Z części drugiej przez bicie pręcikiem szklanym strąca się włóknik, który się osadza na pręciku, a po wymyciu wodą i wysuszeniu, zważony być może; następnie przez zagotowanie reszty cieczy z dodaniem kilku kropel kwasu octowego, ścina się białko, które krążki krwi za sobą pociąga, osad wymywa się, suszy i waży: oznacza on ilość białka więcej ilością krążków krwi. Część trzecią zostawia się dobrowolnemu skrzepnieniu, skrzep powstały z włóknika i krążków krwi osącza się, suszy i waży, z pozostałości można przez zagotowanie strącić białko. Tym sposobem mając oznaczone: 1<sup>o</sup> włóknik, 2<sup>o</sup> białko więcej ilością krążków, 3<sup>o</sup> włóknik więcej ilością krążków, 4<sup>o</sup> białko samo, ma się wszystkie dane do obliczenia i kontroli ilości tych ciał zawartej w krwi. Rozbiór krwi daje wszakże tylko przybliżone wypadki co do stosunku surowicy i krążków, gdyż dokładne oddzielenie tych ostatnich nie dało się dotychczas ani powyższemi, ani innemi środkami skutecznić. Oprócz tego otrzy-



mujemy dla krążków krwi liczbę, wyrażającą wagę ich w stanie, w którym są pozbawione po większej części ciał w nich rozpuszczonych. Rozbiory te mają jednak wielką wartość porównawczą. *Schmidt* starał się oznaczyć stosunek powyższym sposobem otrzymanej cyfry, do rzeczywistej wagi krążków świeżych, napełnionych cieczą. Doszedł on—przez mierzenie mikrometryczne objętości krążków w krwi świeżej, do objętości cieczy między-krążkowej, przez mierzenie (również pod mikroskopem) zmniejszenia objętości jakiego doznają krążki przez powolne wysuszenie, nakoniec przez porównanie soli zawartych w surowicy i w skrzepie,— do wypadku, że liczbę otrzymaną podług powyższej metody rozbiory krwi pomnożyć należy przez cztery, aby otrzymać wagę rzeczywistą krążków mokrych.

W poszukiwaniach sądowych często zachodzi potrzeba rozstrzygnięcia kwestyi, czy plamy brunatne na sukniach, narzędziach, podłodze i t. p., pochodzą od krwi lub nie. Jeżeli plamy te nie są dawne, okazują po napuszczeniu wodą pod mikroskopem krążki krwi. Poznanie dawniejszych plam krwi polega na odkryciu obecności hematyny. Hematyna zawiera żelazo w rodniku, niedające się wykryć zwyczajnymi odczynnikami; jeżeli więc po zupełnem oddaleniu żelaza z plam podejrzanych, przez wytrawienie ich rozcińczonym kwasem solnym, i po zarobieniu ich z wodą, woda chlorowa sprowadza wydzielanie się kłaczków białych (p. hematyna), a w roztworze no nowo znajduje się żelazo — można być pewnym, że się ma do czynienia z hematyną. Oprócz tego farbnik ten wyciągnięty z plamy podejrzanej, alkoholem zawierającym małą ilość kwasu siarczanego, nadaje roztworowi dwufarbnosć bardzo charakterystyczną, t. j. w świetle wpadającym kolor czerwony, w świetle przenikającym kolor zielony.

Mlecz pokarmowy (Chylus). Płyn ten utworzony ze strawionych części pokarmów, nagromadza się w sieci naczyń, które swój początek biorą w ścianach kiszek. Chylus stanowi ciecz mleczną, reakcyi alkalicznej, koloru żółtawo-białego. Po wydaleniu z organizmu ścina się jak krew, z powodu zawartej w nim fibryny. W ogóle skład jego zbliża się bardzo do składu plazmatu krwi.

Mleko. Płyn ten wydzielany u zwierząt ssących z gruczołów piersiowych, będąc wyłącznym pokarmem zwierząt tych w stanie niemowlęctwa, zawiera wszystkie ciała do utrzymania ich życia potrzebne, i to w stosunkach najodpowiedniejszych dla dobrego bytu młodych indywiduali. Mleko więc jest pod pewnym względem wzorem pokarmów. Dla zwierząt dorosłych jest za wodniste, aby za wyłączny pokarm służyć mogło; zbyt wielkie ilości mleka użyteby być musiały, dla dostarczenia odpowiedniej masy pokarmów stałych.

Mleko zawiera z rodziny wodorów węgla — cukier mleczny, z tłuszczów — kwas masłowy, kaprynowy, stearowy, palmitowy i t. p. w połączeniu z gliceryną (masło); z rodziny ciał proteinowych — sernik, nareszcie sole nieorganiczne do utrzymania życia, a szczególnie fosforany do tworzenia kości potrzebne. Mleko jest więc roztworem cukru mlecznego, sernika i pewnych soli nieorganicznych, w którym znajduje się w zawieszeniu masło, w postaci kulek mikroskopowych, otoczonych błoną ciała proteinowego. Kulki te nadają mleku, będącemu tym sposobem rodzajem emulsji, nieprzezroczystość i kolor biały. Ciężkość właściwa mleka krowiego jest 1,03; skład następujący (*Boussingault*):

Wody . . . . .	87,0
Masła . . . . .	4,0
Sernika . . . . .	3,6
Cukru mlecznego i materyj ekstraktowych	5,0
Soli, pomiędzy którymi połowa fosforanów	0,4

100,00

Mleko, jak wszystkie cieczki zwierzęce, jest do pewnego stopnia zmienne w swym składzie stosunkowym, zależnie od rodzaju zwierzęcia które je wydaje, od jegożywienia, organizacji i t. p. Przez dłuższe stanie, rozdziela się mleko na dwie warstwy; kulki masła jako lżejsze zbierają się głównie u góry, i wzbogacając warstwę tę w tłuszcz, tworzą to, co nazywamy śmietanką; część dolna zwana jest mlekiem w ścisłym znaczeniu tego wyrazu. Mleko świeże ma zwykle reakcją alkaliczną lub obojętną; działaniem kwasorodu powie-

trza po jakimś czasie sernik staje się fermentem dla cukru zawartego w mleku, tworzy się kwas mleczny, reakcja przechodzi w kwaśną, sernik się ścina, przyczem całe mleko krzepnie w kawały, jeżeli nie jest zbyt wodniste. Kwaśnienie to mleka następuje prędzej w lecie niż w zimie, z powodu wyższej temperatury. Zagotowanie mleka wstrzymuje cokolwiek jego kwaśnienie, z powodu wypędzenia powietrza w niem zawartego. Przez gotowanie mleka w naczyniu blaszaném, mającém u góry cienką rurkę cynową lub ołowianą, aż do zupełnego wypędzenia powietrza, i przez następne zatopienie rurki, można mleko bardzo długi czas przechować od zepsucia (*Mabru*). Mleko w tak zatopioném naczyniu trzymane, pokazało się zupełnie świeżem po przeciągu dziewięciu miesięcy, tylko śmietanka zgromadziła się na wierzchu cieczy.

Różne proponowano metody do prędkiego oznaczenia wartości mleka, jednak żadna z nich nie okazała się praktyczną, i dotychczas jedynie pewnym środkiem jest rozbiór chemiczny. Ciężkość właściwa nie może służyć za kontrolę, ponieważ z jednej strony bogactwo w masło ją zniża, z drugiej obfitość w inne materye podwyższa. Czasem używają jeszcze narzędzia znanego pod nazwą *galaktoskopu Donne'go*. Narzędzie to składa się z dwóch cylindrów metalowych, zakończonych szybkami szklanymi i wchodzących w siebie na podobieństwo teleskopu. W cylindry te wlewa się mleko, i nakierowawszy narzędzie naprzeciw światła stałej siły, dochodzi się jak wielkiej kolumny mleka potrzeba dla stracenia widoku światła. Jest to więc miara nieprzezroczystości mleka, zależącej od bogactwa jego w kulki masła. Wszelkie zafalszowanie mleka ciałami nieprzezroczystymi jak krochmal i t. p. czyni próbę tę, podającą wreszcie tylko ilość tłuszczu, zupełnie mylną.

Rozbiór mleka najłatwiej wykonany być może podług metody *Haidlena*. Używa on do przeprowadzenia sernika w stan skrępy dodatku pewnej, oznaczonej ilości gipsu do mleka, odparowuje następnie mleko do suchości dla oznaczenia ilości wody, z pozostałości wyciąga tłuszcz eterem (strata na wadze daje ilość masła), cukier mleczny wytrawia spirytusem, resztę zaś składającą się z sernika, soli nieorgani-

cznych i gipsu wypala, dla oznaczenia przez stratę ilości sernika. Po wypaleniu zostają sole nieorganiczne mleka, wraz z wiadomą ilością dodanego gipsu.

Fabrykacya sera. Ser składa się głównie z sernika, zawierającego mechanicznie pewną ilość masła i soli, i otrzymywany hywa albo z mleka z którego śmietanę zebrano (ser chudy), albo z mleka świeżego (ser tłusty). W pierwszym razie mleko zebrane najczęściej zostawiają dobrowolnemu skrzepnieniu, wyrzucają skrzep na płótno, przez które przecieka tak zwana *serwatka*, zawierająca cukier mleczny i sole nieorganiczne. Do pozostałej na płótnie masy dodają soli kuchennej, i urobiwszy ją w pewną formę, suszą na powietrzu. Sery z mleka niezbieranego, bogatego w masło, jak holenderskie, szwajcarskie, limburgskie, i t. p. muszą być otrzymywane przez sztuczne ścięcie sernika, przed oddzieleniem się śmietanki. Przeprowadzenie to sernika w stan nierozpuszczalny wykonywa się zwykle, przez ogrzewanie mleka z podpuszczką cielejącą. Podpuszczka jest to żołądek czwarty cieląt, wysuszony, uwędzony lub zasolony dla ochronienia go od gnicia. Użycie podpuszczki, w której gruczołkach znajduje się substancya ścinająca sernik, od bardzo dawnych pochodzi już czasów. Nie wiadomo jaka z części składowych soku żołądkowego cieląt, działa tak silnie na sernik. Cał kwadratowy podpuszczki wystarcza do przeprowadzenia osmdziesięciu kwart mleka w stan skrzepły. Sernik wydzielony przez podpuszczkę zawiera fosforany ziem alkalicznych, które tym sposobem w ser przechodzą; przy wydzielaniu sernika przez dobrowolne kwaśnienie mleka lub przez dodatek kwasu, sole te pozostają w rozpuszczeniu w kwaśnej natenczas serwatce.

Smak, zapach właściwy i inne własności rozmaitych serów, nietylko zależą od rodzaju i dobroci mleka użytego do ich wyrobienia, ale i od różnych sposobów fabrykacyi, jak np. od słabszego lub mocniejszego wyprassowania masy, od ilości dodanej soli kuchennej, od czasu przez który ser poddany jest pewnemu rodzajowi fermentacyi, od temperatury piwnic w których z początku jest przechowywany, nareszcie od rozmaitych dodatków, jak kminek, szafran i t. p.

Fabrykacya sera i masła jest pod względem ekonomicznym z tego głównie powodu ważna, że pozwala otrzymywać z mleka produktu stałe, znoszące transport w dalekie strony, i mniej podległe zepsuciu.

Odchody zwierzęce stałe (1). Odchody te powstają z niestrawionych pozostałości pokarmów, z pewnej ilości żółci, i ze śluzu i cząstek nadbłonka przewodu pokarmowego. *Berzeliusz* podaje skład odchodów człowieka żywnego chlebem i mięsem, jak następuje:

Na 100 cz.

Wody . . . . .	75,3
Niestrawionych części pokarmów, jak włókna zwierzęce, ziarna krochmalu i t. p. . . . .	7,0
Żółci, tłuszczów i materij nierozpuszczalnych z kiszek grubych . . . . .	12,9
Białka . . . . .	0,9
Materij ekstraktowych . . . . .	3,7
Soli mineralnych . . . . .	1,2

Sole składają się głównie z fosforanów: potażu, wapna, magnezyi i amoniaku, z małych ilości siarczanów i chlorków potasu i sodu, i z węglanów alkalicznych. Przykry odór odchodów ludzkich pochodzi od rozkładającej się żółci.

*Skład odchodów konia :*

Wody . . . . .	67,0
Resztki niestrawionego siana i owsa . . . . .	14,0
Krochmalu . . . . .	12,8
Żółci . . . . .	1,9
Materij ekstraktowych i soli . . . . .	3,4

Ilość azotu w odchodach rozmaitych zwierząt wyżej podaliśmy. Człowiek dorosły daje dziennie 120 do 180 gramów kału, w którym jest 30 do 45 gramów materij stałych.

Kośćci składają się głównie z fosforanu i węglanu wapna, i z chrząstki w klej zmiennój. Przez wypalenie, materye

---

(1) O urynie mówić będziemy po opisanii mocznika i kwasu moczowego.

organiczne zostają zniszczone, a pozostałe części mineralne zachowują formę pierwotną kości. Przez wytrawienie kwasem solnym, fosforan i węglan wapna zostają rozpuszczone, a pozostała chrząstka również formę kości zachowuje.

Podajemy tu jeden z licznych rozbiórów kości, w ostatnich czasach przez p. *Bibra* wykonanych, w którym odróżniony jest skład części ścisłej, od części gąbkowatej kości.

Kość udowa 58-letniego człowieka, wysuszona w 100° zawierała :

W części ścisłej	W części gąbkowatej
Fosforanu wapna . . . . .	58,23 . . . 42,82
Węglanu wapna . . . . .	8,35 . . . 19,37
Fosforanu magnezyi . . . . .	1,03 . . . 1,00
Soli rozpuszczalnych w wodzie	0,92 . . . 0,99
Chrząstki organicznej . . . . .	30,10 . . . 33,92
Tłuszczu . . . . .	1,27 . . . 1,9.

W niektórych chorobach kości, ilość materij mineralnych zmniejsza się ciągle, kości tracą swą twardość i krzywią się.

Zęby mają skład do kości podobny, tylko ich zewnętrzna emalia, składa się z samych prawie ciał mineralnych, zawiera bowiem zaledwie 3 do 5% materij organicznych. W emalii zębów napotyamy daleko częściej jak w kościach, pewną ilość fluorku wapienia.

Kości mają znakomite zastosowania w technice. Są one jednem z przejść pośrednich krążenia fosforanów w naturze. Fosforan wapna znajduje się w gruncie ornym w małej ilości, woda deszczowa zawierająca kwas węglany rozpuszcza go powoli, a rośliny roztwór ten korzonkami pochłaniają, i przeprowadzają fosforan wapna głównie w ziarna swe i owoce. Następnie dopiero służąc zwierzętom za pożywienie, rośliny są pośrednikami nagromadzania się fosforanu wapna w organizmach zwierzęcych. Zwierzę ginie, a fosforan wapna zawarty w kościach jego, oddany być powinien ziemi, aby jej nie zubożyć w ten pierwiastek tak szacowny, niezbędny do dobrego bytu roślin i do utrzymania życia zwierząt. Ztąd war-

tość kości jako nawozu. Kości świeże oprócz fosforanu wapna zawierają chrząstkę w klej zmienną, bogatą w azot.

Kości użyte na nawóz bez żadnego poprzednio przygotowania, rozkładają się i rozpuszczają bardzo wolno; drobne zmielenie, rozpuszczalność ich cokolwiek powiększa. Najpierw w Anglii w r. 1835 zaczęto, za poradą księcia Richmond, prezesa towarzystwa rolniczego w Londynie, używać kwasu siarczanego, dla przeprowadzenia fosforanu wapna zasadowego ( $3\text{P}\text{O}_5 + 8\text{Ca}\text{O} + \text{H}\text{O}$ ), nierozpuszczalnego, zawartego w kościach, na fosforan kwaśny ( $\text{P}\text{O}_5\text{Ca}\text{O}, 2\text{H}\text{O}$ ) łatwo rozpuszczalny. Przymiętym, traktowanie kwasem siarczanym przyspiesza również rozkład materij organicznych. Sposób ten postępowania wkrótce znakomicie się rozprzestrzenił, i w Anglii kości traktowane kwasem siarczanym, są powszechnym produktem handlowym. U nas jednak kwas siarczanym jest zbyt drogi, a ilość jego do rozłożenia kości potrzebna zbyt wielka, aby ta metoda z korzyścią używaną być mogła. Inny tu polecić można środek niekosztowny i dobre dający wypadki, ale wymagający użycia pary kilku atmosfer. Kości poddane parze tego ciśnienia w kotłach zamkniętych, dają się rozbić za lekkim uderzeniem na proszek, zaczynają następnie w kilka dni fermentować i wywiązywać amoniak, a fosforan wapna jest w stanie dostatecznego rozdzielenia, aby przez wodę deszczową, zawierającą kwas węglany, powolnemu mógł uleść rozpuszczeniu.

Kości używają się jeszcze, jak to przy fabrykacji cukru wspomnieliśmy, do wyrabiania węgla zwierzęcego, posiadającego w wysokim stopniu własność odfarbowywania cieczy. Robią jeszcze w niektórych miastach, przez wygotowanie kości wodą ogrzaną (w kotłach zamkniętych) do temperatury wyższej od  $100^{\circ}$ , zupy mające służyć biednym za pożywienie, tak zwane zupy Rumfordzkie. Ścisłe doświadczenia przekonały, że chociaż chrząstka w klej zmienna, przeprowadzona w stan rozpuszczalny powyższym sposobem, zostaje strawioną, jednakowoż pomimo bogactwa swego w azot, nie jest w stanie na dłuższy czas zastąpić zupełnie pożywienie proteinowe.

Kości używają się na koniec do fabrykacji fosforu.

Muskuly. Pośredniki te wszelkiego ruchu u zwierząt, stanowiące to, co powszednio nazywamy mięsem, zbudowane są z mikroskopowych włókien uorganizowanej fibryny, połączonych między sobą tkanką wiązkową (Bindegewebe), przeplatanych naczyniami i nerwami, i przesiąkniętych cieczą muskularną, zawierającą rozmaite materye organiczne i sole mineralne w rozpuszczeniu.

Skład mięsa wołowego jest, podług pięknych w tym przedmiocie prac *Liebiga*, następujący na 100 cz.:

Wody . . . . .	74,0—80,0
Włóknika . . . . .	15,4—17,7
Materyj w klej zmienionych	0,6— 1,9
Białka . . . . .	2,2— 3,0
Kreatyny . . . . .	0,07—0,14
Kreatyniny . . . . .	ślady
Inozytu . . . . .	ślady
Kwasu inozynowego . . .	ślady
Tłuszczu . . . . .	1,5— 2,3
Kwasu mlecznego . . . .	0,60—0,68
Kwasu fosfornego . . . .	0,66—0,70
Potażu . . . . .	0,50—0,54
Sody . . . . .	0,07—0,09
Chlorku sody . . . . .	0,04—0,09
Wapna . . . . .	0,02—0,03
Magnezyi . . . . .	0,04—0,05

Ciecz muskularna ma reakcyę kwaśną, pochodzącą od wolnego kwasu mlecznego; krew jak powiedzieliśmy jest alkaliczna. Tym sposobem dwie ciecze reakcyi chemicznej zupełnie przeciwnej, przedzielone są tylko błoną naczyń krwionośnych. Zetknięcie takie może być źródłem prądów elektrycznych (*Liebig*), i silnym bodźcem do endosmozy.

Przez ugotowanie, skład mięsa znacznym podlega zmianom. Za nalaniem wody zimnej wszystkie części rozpuszczalne, jak białko, fosforany i mleczone alkaliów, przechodzą wraz z pewną ilością później stopionego tłuszczu w odwar otrzymany (rosół). Chcąc mieć smaczne mięso gotowane, bez



względu na rosół, trzeba je wprowadzić od razu do wrzącej wody, dla zwarzenia białka i zatrzymania go tym sposobem w mięsie. Nadto, białko zwarzone utrudnia mechanicznie, rozpuszczanie się innych części składowych mięsa przy gotowaniu, które niezbyt długo trwać powinno. Z tychto powodów mięso pieczone, jako ugotowane we własnym soku, nie straciwszy nic z swych materyj rozpuszczalnych, jest tak smaczne i tak pożywne. Wyciąg przez długie gotowanie mięsa z wodą otrzymany, i odparowany następnie do suchości, daje w stosunku do mięsa około 3% materyi stałej, brunatnej, (zawierającej wszystkie części rozpuszczalne mięsa i pewną ilość materyj w klej zmiennych), która znaną jest powszechnie pod nazwiskiem bulionu.

**Jajka.** Jajka ptasie składają się z trzech wydatnie różnych od siebie części: ze skorupy, z tak zwanego *białka* i z *żółtka*. Skorupa zawiera 89,6% węglanu wapna, 5,7% fosforanu wapna, ślady magnezyi i 4,7% materyj organicznych (*Vauquelin*). Białko jest rzeczywiście stężonym roztworem białka, otoczonym błoną; roztwór ten ma 86% wody, ślady cukru i tłuszczu. Żółtko składa się z cieczy trudno płynnej, w której rozróżnić można żółte kulki i pęcherzyki tłuszczu; skład żółtka jest dosyć zawikłany: najważniejsze materye w następującej znajdujemy ilości (*Gobley*):

Wody . . . . .	51,18
Witelliny . . . . .	15,76
Margaryny i oleiny . . . . .	21,30
Cholesteryny . . . . .	0,43
Tłuszczów zawierających fosfor	1,20
Fosforanu wapna i magnezyi .	1,02
Siarczanów i chlorków alkaliów	6,27
Różnych materyj organicznych (farbniki, kwas mleczny, materye azotowe i t. p.) . . . . .	1,25.

Do rozwoju jajek konieczny jest przystęp powietrza; przez skorupę wapienną zachodzi rodzaj oddychania. Jajko połyka kwasoród, wydaje kwas węglany i azot; lecz nie całą

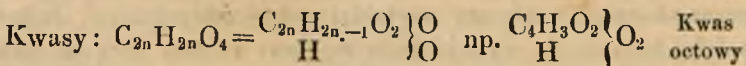
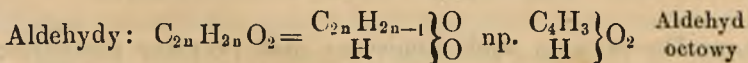
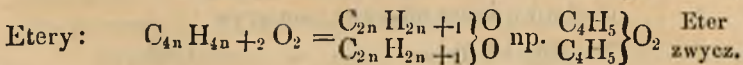
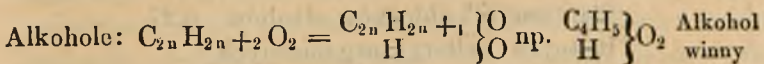


ilość kwasorodu uchodzi napowrót w postaci kwasu węglanego; pewna część łączy się z materyami organicznemi jajka. Podczas rozwijania się, jajko traci z początku na wadze, szczególnież tłuszcz niknie po większej części. Jajka których skorupę powleczone woskiem lub zanurzone w mleku wapniennem, mogą być bardzo długo przechowane *bez zepsucia*.

## V. KWASY TŁUSZCZOWE OGÓLNEJ FORMUŁY C<sub>2n</sub>H<sub>2n</sub>O<sub>4</sub>, ALKOHOLE, ETERY, ALDEHYDY I INNE ZWIĄZKI POKREWNE.

Obszerna ta familia ciał organicznych, zawierająca kilka szeregów związków jednorodnych, jest jedną z najdokładniej znanych; zbadanie jęj przyczyniło się bardzo do rozwińnięcia pojęć o racjonalnym składzie materyj organicznych.

Trzy w tęg familii odróżniać będziemy rodzaje rodników. Pierwsze, elektrycznie dodatne, z węgla i wodorodu złożone, mające formułę ogólną C<sub>2n</sub>H<sub>2n+1</sub> np. gdy n=2: C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>, *etyl*. Drugie zawierające o dwa wodorodu mniej od poprzedzających C<sub>2n</sub>H<sub>2n-1</sub> np. C<sub>4</sub>H<sub>3</sub> *acetyl*. Trzecie nareszcie elektrycznie ujemne, zawierające o dwa kwasorodu więcej od poprzedzających, C<sub>2n</sub>H<sub>2n-1</sub>O<sub>2</sub> np. C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> *acetoil*. Związki rodników pierwszego rodzaju, alkohole i etery, stanowiące stronę etektrycznie dodatnią tych szeregów, wydają przez ukwasorodnienie związki elektrycznie ujemne rodników drugiego i trzeciego rodzaju, aldehydy i kwasy. Typem najpowszechniejszym w tej familii jest podwójny równoważnik wody, a formuły ogólne związków są następujące:



Oprócz powyższej wyliczonych, znamy jeszcze bardzo wiele innych rodzajów połączeń, powstających z wymienio-nych trzech rodników, jak ich związki z haloidami, z kwasami mineralnemi, bezwodniki kwasów (anhydrite) i t. p.

Chemicy niemieccy aż do czasów ostatnich doświadczeń *Gerhardta*, dwa tylko rodzaje rodników przyjmowali w tych szeregach, naprzykład w grupie powyższej, etyl ( $C_4H_5$ ) i acetyl ( $C_4H_3$ ), uważając kwas octowy za wodan trzykwaso-rodnika acetylu,  $C_4H_3O_3, H_2O$ . *Gerhardt* dowiódł, że sposób ten zapatrywania się jest fałszywy, i że związek  $C_4H_3O_2$  zawierają-jący kwasoród, jest rzeczywistym rodnikiem kwasu octowego; uważając następnie i aldehyd za wodorodek tego rodnika ( $\left. \begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ H \end{matrix} \right\}$ ), i odmawiając związkowi  $C_4H_3$  charakteru pier-wiastku organicznego, użył nazwy acetyl dla oznaczenia no-wego rodnika kwasu octowego. Chociaż formuła *Gerhardta* dla aldehydu ma wiele prawdopodobieństwa za sobą, jednak kwestya typu do którego aldehyd należy, nie może być jeszcze w tej chwili rozstrzygnięta. Zachowaliśmy więc w niniejszym wykładzie formułę racjonalną  $\left. \begin{matrix} C_4H_3 \\ H \end{matrix} \right\} O_2$ , jako jaśniej tłuma-czącą tworzenie się i zachowanie aldehydu. W ogóle też nie można, jak to uczynił *Gerhardt*, odmówić grupie  $C_4H_3$  cha-rakteru rodnika, ponieważ wiele związków jej jest znanych, a nawet w ostatnich czasach odkryty został amoniak w któ-rym rodnik ten jest za wodoród podstawiony,  $\left. \begin{matrix} C_4H_3 \\ H \end{matrix} \right\} (N. (Na- \\ H \left( \text{tanson}).$

Tym sposobem niemieccy chemicy nazywają acetylem rodnik  $C_4H_3$ , stronnicy *Gerhardta* dają nazwę tę rodnikowi  $C_4H_3O_2$ ; niemale z tego powodu panuje w chemii organicznej zamieszanie. Dla odróżnienia ich, zostawiamy jak wyżej po-wiedzieliśmy pierwszemu nazwę *acetyl*, drugi zaś zwać będzie-my *acetoilem* (acetoxyl).

Niektóre rodniki alkoholów wydzielone zostały w osta-tnich latach przez *Kolbego* i *Franklanda*. Przedstawiają one we własnościach swych znakomite podobieństwo do wodorod-  
du, którego są organiczném powtórzeniem. Rodniki ujemne

aldehydów i kwasów nieznane są w stanie odosobnionym, tylko w związkach. Rodniki alkoholów wprowadzone być mogą za wodoród w rozmaite związki; z amoniaku powstaje tym sposobem liczny szereg sztucznych alkaliów organicznych, będących tak samo w własnościach odmianą organiczną amoniaku, jak same rodniki są odmianą wodorodu. Rodniki alkoholów nie łączą się wszakże bezpośrednio, jako całość, z haloidami na podobieństwo wodorodu, gdyż haloidy objawiają zaraz powinowactwo swe do wodorodu w nich zawartego, i wydają z niemi tym sposobem produkta podstawienia. Jednakoż związki tych rodników z haloidami, związki ich kwasorodków z kwasami, otrzymać się dają drogą podwójnego rozkładu.

Najniższe ogniwo w niniejszej familii stanowią związki metylu  $C_2H_3$ , formylu  $C_2H$  i formolu  $C_2HO_2$ , których formuły otrzymujemy podstawiając w formułach ogólnych za  $n$  jedność. Każde wyższe w szeregu ogniwo, różni się od poprzedniego o dwa równoważniki węgla i dwa wodorodu ( $C_2H_2$ ) więcej, idąc tak aż do 60 rw. węgla i 60 rw. wodorodu, czyli podstawiając za  $n$  cyfry od jedności do trzydziestu. Nie wszystkie jeszcze ogniwa szeregów tych są znane, najzupełniejsze są szeregi kwasów i alkoholów, które dla przykładu przytaczamy.

— E	+ E
Kwas mrówkowy: $C_2H_2O_4$	Alkohol metylowy $C_2H_4O_2$
„ octowy $C_4H_4O_4$	„ etylowy $C_4H_6O_2$
„ propionowy $C_6H_6O_4$	„ tritylowy $C_6H_8O_2$
„ masłowy $C_8H_8O_4$	„ butylowy $C_8H_{10}O_2$
„ waleryanowy $C_{10}H_{10}O_4$	„ amylowy $C_{10}H_{12}O_2$
„ kapronowy $C_{12}H_{12}O_4$	„ kaprołowy $C_{12}H_{14}O_2$
„ enantowy $C_{14}H_{14}O_4$	„ <del>erytrylowy</del> $C_{14}H_{16}O_2$
„ kaprylowy $C_{16}H_{16}O_4$	„ kaprylowy $C_{16}H_{18}O_2$
„ pelargonowy $C_{18}H_{18}O_4$	
„ rutyłowy $C_{20}H_{20}O_4$	
„ laurostearowy $C_{24}H_{24}O_4$	
„ kokcynewy $C_{26}H_{26}O_4$	
„ mirystylowy $C_{28}H_{28}O_4$	

Kwas palmitowy	$C_{32}H_{64}O_2$	Alkohol cetylowy	$C_{32}H_{64}O_2$
„ margarowy (?)	$C_{34}H_{68}O_2$		
„ stearowy	$C_{36}H_{72}O_2$		
„ arachowy	$C_{40}H_{80}O_2$		
„ cerotynowy	$C_{54}H_{108}O_2$	Alkohol cerytowy	$C_{54}H_{108}O_2$
„ melissynowy	$C_{60}H_{120}O_2$	„ mirycylowy	$C_{60}H_{120}O_2$

Tworzenie się i zachowanie, względem rozmaitych czynników chemicznych, jest zupełnie podobne u wszystkich ogniwi przytoczonych szeregów; jeżeli więc powiadamy, że działaniem alkaliów w wyższej temperaturze na alkohol winny powstaje kwas octowy, to działanie ich na inne alkohole da odpowiednio im kwasy; jeżeli kwas octowy rozkłada się działaniem prądu elektrycznego na kwas węglany, wodoród i na metyl, rodnik alkoholu o jeden stopień niższego, to kwasy jednorodne z kwasem octowym dadzą w tych okolicznościach kwas węglany, wodoród i rodnik alkoholu o jeden stopień niższego. Jednym słowem analogia zachowania chemicznego idzie tak daleko, o ile na to tylko pozwalają własności fizyczne, które się podług pewnych praw wciąż stopniowo zmieniają.

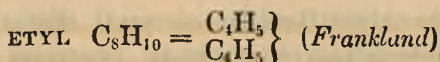
Kwas mrówkowy wrze w  $+ 100^{\circ}$ , wszystkie kwasy z nim jednorodne mają punkt wrzenia wyższy, a to w stosunku mniej więcej dwudziestu stopni C. za każde dwa równoważniki węgla i dwa wodorodu, które więcej zawierają. Punkt wrzenia podwyższa się tym sposobem w miarę wzrastania ilości węgla; aż nareszcie lotność kwasów tłuszczowych ginie zupełnie i najwyższe ogniwa nie mogą być destylowane bez rozkładu. Takie samo prawo istnieje dla alkoholów i innych związków tej rodziny.

Najniższe ogniwa szeregu alkoholów i kwasów są rozpuszczalne w wodzie, i przedstawiają ciecze bardzo rzadkie. W miarę wzbogacania się ich w węgiel i wodoród, rozpuszczalność się zmniejsza, ciecze gęstnieją, na koniec stają się nierozpuszczalnemi w wodzie, a ich stan skupienia przechodzi w stały. Kwasy najniższe mają silne powinowactwa, i dają z wapnem i barytą sole rozpuszczalne w wodzie, coraz wyżej własności kwasowe słabną, a sole wapienne i barytowe stają się najprzód trudno, a później wcale nierozpuszczalne.

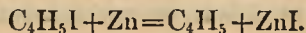
Z powodu stopniowej zmiany własności i znakomitego podobieństwa, jakie okazują dwa ogniwa jednego szeregu bezpośrednio następujące po sobie, rozdzielenie ich w danym razie znacznym podlega trudnościom. Destylacja lub krystalizacja częściowa (ciało lotniejsze naprzód przechodzi, ciało trudniej rozpuszczalne naprzód krystalizuje): oto najczęstszy środek którym się posługujemy. Mając mieszaninę dwóch kwasów lotnych np. masłowego i waleryanowego, zubożenić można jedną część cieczy potażem, i do tej części dodać drugą nie zubożoną. Kwas masłowy jako silniejszy, całą ilość alkali zatrzymuje, kwas waleryanowy pozostaje w stanie wolnym, i może być przez destylacją otrzymany. Operacją tę powtarzać trzeba nieraz kilkakrotnie, dla zupełnego kwasów takich rozdzielenia. Mając dwa kwasy nietotne np. stearowy i palmitowy, strąca się je częściowo za pomocą magnezyi; w osadzie głównie zawarty będzie stearan magnezyi. Rozłożywszy osad kwasem mineralnym i strąciwszy jeszcze raz częściowo, otrzymać można czysty stearan magnezyi. Chemiczna czystość jakiegokolwiek związku tych szeregów, poznaje się po właściwym, niezmiennym się podczas destylacji punkcie wrzenia, po punkcie topliwości, który przy związkach stałych podwyższa się również w miarę bogactwa ich w węgiel i wodoród, po rozpuszczalności w rozmaitych rozczynnikach, po ciężkości właściwej pary i innych własnościach fizycznych, a nareszcie po rozbiórce elementarnym, gdy te dane nie wystarczają.

---

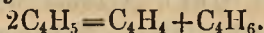
Zaczynamy opis tej familii od grupy etylu i rodników odpowiadających mu na stronie elektrycznie ujemnej, jako najważniejszych i najdokładniej znanych. Przekształcenia chemiczne których związki tej grupy doznają, mogą służyć za wzór dla innych grup, jako zachowujących się zupełnie podobnie; z tego też powodu obszerniej od innych je opisujemy.



Otrzymany być może przez ogrzewanie jodku etylu z cynkiem w temperaturze 150°, w rurach szklanych zatopionych.

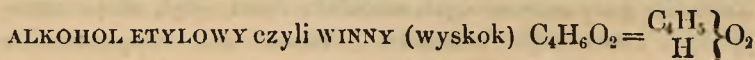


Przy tej operacji tworzą się jeszcze z dalszego rozkładu etylu, dwa gazy: *elajl*  $C_4H_4$  i wodorodek etylu  $C_4H_5, H$ .

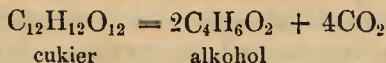


Oprócz tego powstaje jako produkt uboczny nowy rodnik organiczny, zawierający cynk, tak zwany *cynketyl* ( $ZnC_4H_5$ ).

Etyl jest w zwyczajnej temperaturze gazem bezbarwnym, eterycznego zapachu, c. wł. 2,0039, pod ciśnieniem  $2\frac{1}{4}$  atmosfery skrapla się już w temperaturze  $+3^\circ$  na ciecz bezbarwną, bardzo lekką; bez ciśnienia jeszcze w  $-18^\circ$  zachowuje stan gazowy. Etyl jest łatwo zapalny, pali się płomieniem jasnym. W wodzie jest trudno rozpuszczalny, ale rozpuszcza się z łatwością w alkoholu, który absorbuje w temperaturze  $+14^\circ$ , 18 objętości etylu; roztwór ten staje się mlecznym za dodaniem wody i gaz napowrót uchodzi. Kwas siarczany, saletrzany i chromny nie działają na etyl nawet w stanie stężonym, chlor i brom rozkładają go w świetle słonecznym.



Alkohol ten, będący podstawą wszystkich napojów spirytusowych, jak wino, piwo, wódka, rum i t. p. bierze swe źródło głównie w procesie fermentacji cukru owocowego; wszystkie inne wodany węgla o tyle wydają alkohol, o ile w cukier owocowy lub niekryształiczny przeprowadzone być mogą.



100 części cukru rozpada się więc na 51,11 alkoholu i 48,88 kwasu węglanego.

W roku zeszłym *Berthelot* otrzymał alkohol z materiałów czysto nieorganicznych; opisanie tworzenia się jego na tej drodze podamy później przy claylu (p. tenże).

Alkohol bezwodny jest cieczą bezbarwną, łatwo ruchliwą, przyjemnego zapachu, smaku palącego, działającą na organizm jako silna trucizna, w rozcieńczeniu zaś upajająco. Alkohol zapala się z łatwością i pali słabym, niebieskawym płomieniem; jego ciężkość właściwa jest 0,792 w  $+20^{\circ}$  C., jego ciepło właściwe, 0,615. Alkohol wrze w temperaturze  $78,4^{\circ}$ , c. wł. jego pary jest 1,6113. Najmocniejsze zimno jakie dotychczas sztucznie osiągniętem zostało (dziewięćdziesiąt trzy stopnie niżej zera), nie jest w stanie przeprowadzić alkohol w ciało stałe. Alkohol jest złym przewodnikiem elektryczności. Z wodą miesza się on we wszystkich stosunkach, ale objętość mieszaniny jest mniejsza od summy objętości wody i alkoholu; zagęszczenie to jest najznaczniejsze jeżeli pomieszczone 49,8 obj. wody, z 53,7 obj. alkoholu, gdyż 103,5 objętości obu cieczy, dają tylko 100 obj. mieszaniny. Alkohol jest bardzo ważnym rozczynnikiem dla ciał organicznych, rozpuszcza on z łatwością szczególnież związki w węgiel i wodoród bogate, jak olejki lotne, tłuszcze, żywice, etery, alkaloidy i t. p. Z ciał nieorganicznych rozpuszcza brom, jod, małe ilości siarki i fosforu ( $\frac{1}{200}$ ), alkalia, rozmaite ich sole jak siarczki, cyanki i t. p., węglany zaś i siarczany z wyjątkiem siarczanu kwasorodniku żelaza są w alkoholu nierozpuszczalne. Rozmaite gazy nareszcie, jak amoniak, cyan, etyl, rozpuszczają się z łatwością w alkoholu. Niektóre sole rozpuszczalne w alkoholu dają z nim związki krystalizujące, w których alkohol zdaje się zastępować miejsce wody np.  $(\text{NO}_5, \text{MgO} + 3\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2)$  lub  $(\text{ClCa} + 2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2)$ . Woda związki te rozkłada!

Alkohol prowadzony w stanie pary przez rury do chłodności ogrzane, rozpada się na węgiel, węglowodory, aldehyd, naftalin ( $\text{C}_{20}\text{H}_8$ ), benzyn ( $\text{C}_{12}\text{H}_6$ ), alkohol fenylowy ( $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_2$ ) i inne produkta.

Do przeprowadzenia cukru w fermentację alkoholową następujących trzeba warunków. 1<sup>o</sup> Obecności materij azotowych, jak materje proteinowe i w klej zmienne, które działają jako ferment na cukier, lub służą do dobrowolnego two-



zenia się fermentu. 2<sup>o</sup> Ciecz musi być niezbyt stężona, najlepiej 4 części wody na 1 część cukru; ciecz mniej wody zawierające fermentują z trudnością tylko, albo wcale nie. 3<sup>o</sup> Temperatura musi być średnia od 0<sup>o</sup> do + 30<sup>o</sup>; wyższa lub niższa przeszkadza fermentacji.

Najsilniejszym fermentem dla cukru są *drożdże* powstające z rozkładu materij azotowych przy samejże fermentacji. Drożdże, są to mikroskopowe rośliny, zbudowane z komórki czyli pęcherzyka, napelnionego cieczą przejrzystą, i zawierającego wewnątrz kilka jąderka. Rośliny te tworzą się przy niektórych fermentacjach, jak np. przy otrzymywaniu piwa z jęczmienia w tak znacznej ilości, że większa ich część zebrana być może, i użytą następnie do sprowadzenia fermentacji alkoholowej w roztworach cukrowych, zawierających mniej materij azotowych, a zatém fermentujących same przez się z trudnością. Podczas fermentacji, cukier i drożdże zarówno się rozkładają. Do rozkładu pewnej ilości cukru, potrzebną jest pewna ilość drożdży, a to w stosunku 2½—3 części na 100 cz. cukru. Dwa rozróżniają powszechnie rodzaje drożdży: drożdże górne (Oberhefe), tworzące się w temperaturze +18 do +25<sup>o</sup>, i drożdże dolne (Unterhefe), tworzące się w temperaturze od 0<sup>o</sup> do +7<sup>o</sup>. Pierwsze sprowadzają fermentację prędką i gwałtowną, tak, że przez wywięzujący się kwas węglany, porywane są na powierzchnię cieczy; drugie powodują fermentację powolną i zostają na dnie naczynia. Drożdże górne, śledzone pod mikroskopem, rozmnażają się w ten sposób, że w ścianie pęcherzyka powstaje narośl, która rośnie aż do wielkości komórki pierwotnej. Drożdże dolne tworzą się przez wzrastanie pojedynczych w cieczy zawieszonych punktów, które zdają się być jądrami poprzednich komórek. Oba te rodzaje drożdży mogą być jedne w drugie przeprowadzone, przez wystawienie ich przez niejaki czas z roztworami cukru na działanie temperatury, w której rodzaj przeciwny powstaje. Wysuszenie drożdży w 100<sup>o</sup> albo gotowanie z wodą, niszczy zupełnie ich własności fermentacyjne. Podobnie działają mocne kwasy nieorganiczne, kwas szczawiowy, kwas pruski, alkalia i niektóre alkaloidy (strychnina), sublimat, octan miedzi, siarka, kwas siarkowy, saletrowy, chlorek wapna, al-

kohol bezwodny, olejek gorczycowy i terpentynowy, kreozot i t. p. Drożdże które już służyły do fermentacji, wyczerpały się i własności fermentu straciły, są uboższe o połowę w azot, a bogatsze stosunkowo w wodoród; ilość procentowa węgla pozostaje prawie ta sama. Tworzenie się drożdży w cieczy fermentującej, ustaje z wyczerpaniem się materij azotowych, z których powstają.

Podług doświadczeń *Dōppinga* i *Struwego*, obecność drożdży nie jest koniecznym warunkiem fermentacji alkoholowej. Mięso gnijące naprzykład, sprowadza także fermentacją roztworu cukru, ale przy tym procesie tworzą się w znaczniejszej od alkoholu ilości inne produkta, szczególnie kwas masłowy.

Otrzymywanie spirytusu i wódki. Z produktów roślinnych używanych do wyrabiania alkoholu najważniejsze, jak ziarna zbożowe i kartofle, nie zawierają gotowego cukru, ale krochmal, który sztucznie przeprowadzony być musi w cukier, działaniem dyastazy tworzącej się przy kiełkowaniu ziarn zbożowych. Ku temu celowi rzucają ziarna namoczone poprzednio w wodzie, na kupy jedną do dwóch stóp wysokie. Temperatura wkrótce się podnosi i kiełkowanie się rozpoczyna. Kiedy kiełki osiągną wielkości samegoż ziarna, przerywa się ten proces przez przerzucanie, i następane wysuszenie ziarn na powietrzu lub w suszarniach. Tak otrzymany sód suchy, śrutuje się na gruboziarnisty proszek, i *zacier* w osobnych kadziach wodą ogrzaną do 60—75°, przez co reszta krochmalu przechodzi działaniem dyastazy na cukier. Zacier przechodzi następnie w kadzie fermentacyjne, w których dodaje się pewną ilość drożdży i utrzymuje temperaturę 20—25°, aby fermentacja jak najprędzej i najdokładniej się odbyła. Kartofle nie mogą produkować dyastazy; z tego powodu przy otrzymywaniu z nich wódki, dodaje się zawsze do ugotowanych i zarobionych wodą kartofli, 5—6% srodu jęczmiennego bogatego w dyastazę.

Po dwóch lub trzech dniach kiedy fermentacja jest skończona, i bańki kwasu węglanego przestały się wywiązywać, poddaje się ciecz destylacji w aparatach złożonych z kotła i kilku odbieralników czyli rektyfikatorów miedzianych.

Ponieważ punkt wrzenia alkoholu leży o 32° niżej od punktu wrzenia wody, przeto przy ogrzewaniu mieszaniny wody i alkoholu, która wre niżej 100°, otrzymamy w pierwszym już odbieralniku ciecz zawierającą więcej stosunkowo skroplonych par alkoholu, jako ciała lotniejszego, niż pierwotna mieszanina. Ciecz ta przez ciepło z własnego jej skraplania powstałe, przychodzi do wrzenia, i otrzymujemy w drugim odbieralniku, z tego samego co wyżej powodu, ciecz w alkohol jeszcze bogatszą.

Tym sposobem otrzymać można w jednej destylacji, za pomocą rozmaicie na tej zasadzie zbudowanych aparatów (*Pistorius*), alkohol nawet 85—90% (zwykła okowita zawiera 70—80% alkoholu). W kotle zostają materje stałe ziarn zbożowych lub kartofli, znane pod nazwą *wywaru*, i obracane z wielką korzyścią na pożywienie dla bydła.

We Francyi, gdzie pędzenie wódki z ziarn zbożowych jest czasowo zakazane, rzuceno się, podczas panującej w ostatnich latach choroby latorośli winnej, do produkcji alkoholu z buraków, zawierających cukier krystaliczny.

Niektóre zmiany, zaprowadzone w roku 1854 w fabrykacyi tej przez p. *Champonnois*, uczyniły ją na tamtejsze stosunki tak dalece praktyczną, że teraz 150 gorzelni w ten sposób pracujących, przerabia rocznie około 2½ miliona korey buraków. Podług metody p. *Champonnois*, buraki oplukane wodą rozrzynają się za pomocą maszyny na drobne plasterki, umieszczają się następnie w kadziach z dnem podwójnym, i wytrawiają sposobem maceracyi przez kilkakrotne nalanie gorącego wywaru, pozostałego po destylacyi poprzedniego soku.

Dla łatwiejszego przeprowadzenia cukru krystalicznego buraków w owocowy, dodaje się  $\frac{1}{4}$  —  $\frac{1}{2}$  na 1000 soku, kwasu siarczanego, rozcieńczonego przed użyciem 10 cz. wody. Fermentacyą sprowadza się za pomocą drożdży piwnych (2 cz. na 1000 cz. soku). Użycie wywaru z poprzedniej destylacyi, zamiast wody, używanéj dawniej do wytrawiania buraków, jest najważniejszą modyfikacyą wprowadzoną przez p. *Champonnois*. Wywar ten zawiera w znacznej ilości materje azotowe, pektynowe i sole nieorganiczne buraków, które tym sposobem pokrajany burakom zwrócone zostają i zamieniają

je na pokarm bardzo pożywny dla bydła, sprowadzając w pomieszanę z niemi paszy rodzaj fermentacji, trawieniu jej nader przyjazny. Użycie gorącego wywaru, prowadzi za sobą oprócz tego oszczędność w materiale opalowym, potrzebnym w dawniejszych metodach do wytrawienia buraków wodą ciepłą. Buraki dają w porównaniu do kartofli o połowę mniej alkoholu, u nas więc pędzenie wódki z buraków opłaciłoby się mogło tylko w razie, gdyby cena kartofli była dwa razy wyższą od ceny, równej na wagę ilości buraków.

W ostatnich latach robiono również we Francji próby do pędzenia alkoholu, ze świeżo przyswojonej rośliny krajowej gorących, znaną pod nazwą *Sorghum sacharatum*. Łodygi tej rośliny dają 60—65% soku, zawierającego około 10% cukru, w części krystalicznego, w części niekrystalicznego.

Znaczne ilości alkoholu produkują się także z melasów, pozostających przy fabrykacji cukru, a z których już cukru krystalicznego wyciągnąć nie można. Malasy te zawierają 35—50% cukru w dwóch trzecich częściach krystalicznego. Chociaż cukier krystaliczny przechodzi działaniem drożdży powoli w cukier owocowy, i podlega fermentacji alkoholowej, dodaje się zwykle małą ilość kwasu siarczanego dla przyspieszenia tej przemiany. Zresztą melasy powinny być rozcieńczone do 8° Beaumego, i fermentacja sprowadzona dodatkiem 2% drożdży, w temperaturze +20°. Jeżeli idzie o otrzymanie soli potażowych, zawartych w melasach, które pozostają rozcieńczone w wywarze po destylacji, można prowadzić fermentację z roztworami okazującymi 14° B., aby następnie nie mieć zbyt wielkiej ilości wody do odparowania. W takim jednak razie tworzy się zwykle pewna ilość kwasów na koszt alkoholu.

Alkohol otrzymany z wszystkich powyżej wymienionych materyj nie jest jeszcze czysty; zawiera on w małej ilości rozmaite produkta lotne utworzone podczas fermentacji, różne, stosownie do materyału do pędzenia alkoholu użytego. Od produktów tych zwanych *fuzłami*, zależy smak i zapach właściwy otrzymanego alkoholu. Fuzel wódki żytniej składa się z eteru enantowego, eteru margarowego i osobnego olejku zwanego olejkiem żytnim (85% C; 10,2% H; 4,8% O.). Fuzlem

wódki kartoflanej jest alkohol amyłowy ( $C_{10}H_{12}O_2$ ), o którym później obszerniej mówić będziemy. W spirytusie z buraków, lub z melasów buraczanych, znajdują się oprócz alkoholu amyłowego i inne alkohole, jak trityłowy i butyłowy. Od domieszań tego rodzaju alkohol oczyścić się daje, przez destylacją częściową w niższej temperaturze. Fuzle mając wyższy punkt wrzenia od alkoholu, pozostają w ostatnich częściach. Jeszcze dokładniej i łatwiej oczyszczenie to wykonać można, przez rektyfikacją alkoholu z świeżo wypalonym węglem drzewnym lub węglem z kości.

Alkohol bezwodny otrzymuje się przez destylacją zwyyczajnego spirytusu z topionym chlorkiem wapienia, lub z wapnem palonem. Nie zawiera on ani śladu wody, jeżeli siarczan miedzi bezwodny, biały, nie niebieszczeje w zetknięciu z nim; najmniejsza bowiem ilość wody sprawdza utworzenie wodanu siarczanu miedzi, mającego kolor niebieski.

Fabrykacja piwa. Piwo otrzymuje się wyłącznie prawie ze słodu jęczmiennego. Tak jak wyżej podaliśmy, ziarna kielkowane śrutuje się i zacierza wodą ciepłą ( $72^{\circ}$ ); krochmal jęczmienia przechodzi w dextrynę i cukier, które rozpuszczają się w wodzie, na dnie zaś kadzi zaciernej powstaje osad, złożony z drzewnika, glutenu, niezmienionego krochmalu, i reszty ciał nierozpuszczalnych w jęczmieniu zawartych. O tymto osadzie mówiliśmy, jako o stosownym dodatku do mąki pośledniejszego gatunku, dla pieczenia chleba.

Przy robieniu piwa, przeprowadzenie całego krochmalu w cukier a następnie w alkohol, nie jest celem fabrykacyi; przeciwnie, znaczna część krochmalu powinna pozostać na stopniu dextryny, i przejść w piwo w tym stanie, aby nadać trunkowi temu pewną pożywność. Z tego powodu, ciecz otrzymaną w kadzi zaciernej zlewa się od osadu i zagotowuje, dla przecięcia dalszego działania dyastazy i zwarzenia białka. Następnie przyprowadza się ją przez dłuższe gotowanie do stosownego stopnia stężenia, i dodaje pewną ilość chmielu (1—2% w stosunku do słodu), którego olejek lotny nadaje piwu zapach przyjemny, a materya gorzka (Hopfenbitter) oprócz pożądanego smaku, i trwałość większą, przez zwolnienie tak zwanęj *pofermentacyi*. Tym sposobem otrzymana *brzeczka*

przejrzysta, brunatna, będąca roztworem dextryny, cukru, części rozpuszczalnych chmielu, i małych ilości materij azotowych i innych, potrzebuje tylko być poddaną fermentacyi, aby została w piwo zamienioną. Ale roztwór ten ma po dokonaniu stężenia, temperaturę bliską 100°, a fermentacya alkoholowa odbywać się może dokładnie tylko w temperaturach niższych od +25°. Przy powolnym oziębieniu cieczy tworzy się często w temperaturze 40—50° kwas mleczny. Oziębienia należy więc dokonać szybko. Dzieje się to na tak zwanych *oziębnikach* (Kühlstöcke), t. j. na wielkich czworobocznych naczyniach bardzo płaskich, wystawionych na działanie zimnego powietrza, napełnionych cieczą najwięcej do wysokości 3—4 cali. Po oziębieniu, podczas którego tworzy się w oziębnikach mała ilość osadu, przeprowadza się brzeczkę do kadzi fermentacyjnych, i dodaje dla rozpoczęcia fermentacyi małą ilość drożdży. Sposób prowadzenia fermentacyi wpływa bardzo na dobroć piwa. W wyższej temperaturze (+12—19°), przy produkcyi drożdży górnych i fermentacyi gwałtownej, mniej trwale otrzymują się piwa, niż w temperaturze +5—10° i produkcyi drożdży dolnych. Kiedy wywięzywanie kwasu węglanego ustaje (po 36—48 godzin), ściąga się piwo w beczki i zostawia w zimnych piwnicach powolnej *pofermentacyi*. Podczas tego procesu, który trwa często miesiące kilka, piwo powinno być skonsumowane, gdyż kwas węglany przy pofermentacyi ciągle powstający, nadaje piwu smak przyjemny; jeżeli zaś proces ten jest skończony, piwo powinno być przechowane w dobrze zamkniętych butelkach, żeby jeszcze na czas pewien uchronione było od utraty smaku, wywietrzenia, a często nawet i skwaśnienia przez przemianę alkoholu na kwas octowy.

Skład piwa jest bardzo różny, stosownie do sposobu otrzymywania, stosunków i jakości użytych materjałów. Każde piwo zawiera kwas węglany, alkohol i materje stale rozpuszczone, stanowiące *ekstrakt* piwa. Ekstrakt składa się z dextryny, cukru, i z małych ilości: części składowych chmielu, farbnika, materij proteinowych i soli.

W 100 cz. dobrego piwa bawarskiego znalazł *Fuchs*:

Wody . . . . .	90,75
Kwasu węglanego	0,15
Alkoholu . . . . .	3,20
Ekstraktu . . . . .	5,90.

Mocne piwa angielskie zawierają do 8% alkoholu.

Sole nieorganiczne stanowią 3—8% ekstraktu, czyli 0,17—0,45% samego piwa. Skład tych soli w 100 cz. znalazł *Martius* :

Potażu . . . . .	37,22
Sody . . . . .	8,04
Magnezyi . . . . .	5,51
Wapna . . . . .	1,93
Kwasu fosforowego	32,09
Kwasu solnego . . . . .	2,91
Kwasu siarczanego	1,44
Krzemionki . . . . .	10,82.

Ilość alkoholu w piwie, dochodzi się przez destylacją jednej czwartej części cieczy, i oznaczenie w niej za pomocą alkoholometru ilości alkoholu, która stanowi całą ilość w piwie zawartą.

W ogóle ilości alkoholu w mieszaninie jego z wodą, dochodzi się przez oznaczenie ciężkości właściwej mieszaniny. Ciężkość ta nie jest wszakże ciężkością średnią, względnych ilości wody i alkoholu, a to z powodu zagęszczenia, które przy zmieszaniu tych dwóch cieczy zachodzi, jakśmy to już wyżej powiedzieli. Odpowiednie ciężkości właściwe oznaczono raz na zawsze przez doświadczenie, mieszając wodę i alkohol w różnych stosunkach. Tak np.

10% alkoholu w wodzie odpowiada c. wł.	0,9857	} Różnica
20%       "       "       "	0,9751	
30%       "       "       "	0,9646	— 105
40%       "       "       "	0,9510	-- 136
50%       "       "       "	0,9335	— 175
60%       "       "       "	0,9126	— 209
70%       "       "       "	0,8892	— 234
80%       "       "       "	0,8631	— 261
90%       "       "       "	0,8332	— 299

Do oznaczenia ciężkości właściwej używa się areometru, który gdy jest specjalnie urządzony do cieczy spirytusowych, nosi nazwisko alkoholometru. Alkoholometr *Richtera* podaje procenta na wagę, *Trallesa* na objętość. Dla dokładnego wszakże oznaczenia konieczne zwracać należy uwagę na temperaturę, która wpływa znacznie na ciężkość właściwą, i którą podług tablic na to sporządzonych redukować należy. Jako temperaturę normalną przyjęto przy robieniu alkoholometrów  $+15,55^{\circ}\text{C.} = 12,44^{\circ}\text{R} = 60^{\circ}\text{F.}$  W sposób przybliżony łatwo jest zrobić poprawkę co do wpływu temperatury, bez pomocy osobnej tablicy, a to następującym rachunkiem. Ilość stopni wyrażającą różnicę temperatury alkoholu probowanego, od  $15^{\circ}\text{C.}$ , mnoży się przez  $\frac{1}{10}$ , i iloczyn dodaje się do odczytanych na alkoholometrze procentów jeżeli temperatura była niższą, odejmuje zaś jeżeli temperatura była wyższą od  $+15^{\circ}\text{C.}$

Fabrykacja wina. Wino jest fermentowanym sokiem winogron. Własności jego zależą bardzo od gatunku i dojrzałości winogron z których się otrzymuje. Następujące materje napotykamy w winogronach: wodę, drzewnik, cukier owocowy (10—30%) i małe ilości: pektyny, gumy, garbnika, białka i innych materj azotowych, olejków lotnych, tłuszczu, barwników, pektynianu wapna, sody i potażu, kwasu winnego, winianu tych zasad, siarczanów i chlorków alkalicznych, fosforanu wapna, ślady glinki, kwasorodniku żelaza i krzemionki.

Wina białe otrzymywane z żółtych winogron pochodzą z fermentacji samego soku; wina czerwone z winogron niebiesko-czerwonych, z fermentacji całych gron wraz z powłoką. Sok winogron niebieskich jest biały, lecz alkohol utworzony przy fermentacji, rozpuszcza z powłoki niebieskich materje farbujące i garbnik, i nadaje tym sposobem winom czerwonym kolor właściwy i smak ściągający. Sok otrzymany przez rozniesienie i wyprasowanie gron, sam przez się po krótkim czasie przechodzi w fermentację alkoholową, i produkuje dostateczną ilość drożdży, do zupełnego przeprowadzenia tego procesu. Fermentacja odbywa się w wielkich kadziach drewnianych. Gdy wywieźywanie się kwasu węglanego ustaje,



ściąga się wino od drożdży, napełnia w beczki i zostawia w zimnych piwnicach powolnej pofermentacji. Beczki zwykle są siarkowane; kwas siarkowy przy paleniu siarki wywiązany, absorbuje kwasoród i nie pozwala na skwaśnienie wina. Po kilku miesiącach osadza się w beczkach jeszcze pewna ilość drożdży, i tak zwany kamień winny, złożony głównie z dwuwinianu potażu, opadającego w miarę wzrastania w cieczy ilości alkoholu, w którym sól ta jest nierozpuszczalna. Wino przejrzyste zlewa się w butelki lub w inne beczki, w których dopiero, oprócz wspólnego wszystkim winom zapachu, pochodzącego od  $\frac{1}{40000}$  eteru enantowego (*Liebig*), tworzy się powoli właściwy każdemu z osobna winu aromat. Zapach ten, czyli bukiet wina, pochodzi zapewne od rozmaitych eterów, utworzonych z alkoholu, ale znajdujących się w tak małej w winie ilości, że nie udało się dotychczas rozpoznać ich natury. Często oczyszczają wino od materij organicznych w niem zawieszonych, sztucznie, przez dodanie kleju z karuku; klej ten daje z garbnikiem w winie zawartym osad, który mechanicznie zabiera wszystkie części pływające. Jeżeli brak jest w winie naturalnego garbnika, można dodać cokolwiek odwaru herbaty.

Wina musujące, jak wino szampańskie, otrzymują się przez napełnienie wina w butelki, podczas fermentacji. Kwas węglany tym sposobem przemocą zatrzymany, nagromadza się pod silnym ciśnieniem i robi wino musującym. Cała trudność polega na czyszczeniu tych win, to jest na wydaleniu drożdży i osadu w ogóle, bez straty kwasu węglanego. Dzieje się to przez obrócenie butelek dnem do góry; osad zbiera się w szyjce, za najslabszym zaś odchyleniem korka, ciśnienie kwasu węglanego na ciecz, wypycha gwałtownie część wina w szyjce się znajdującą wraz z osadem, poczem butelki napowrót zamknięte zostają.

Niektóre wina, szczególnie reńskie, zawierają pewną ilość wolnego kwasu winnego (0,4—0,6%); nadmiar tego kwasu może być oddalony przez dodatek winianu potażu obojętnego, poczem opada dwuwinian nierozpuszczalny.

Ilość alkoholu w winach jest różna stosownie do gatunku, i to w granicach od 3,5—20%. Ilość ekstraktu wynosić

może 4—10%; zawiera on w sobie głównie cukier, dextrynę, kwas winny, cokolwiek materij proteinowych, farbników i około  $\frac{1}{4}\%$  w stosunku do wina, soli nieorganicznych, zawierających 80—85% fosforanu potażu.

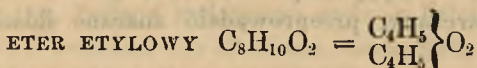
Jeżeli ilość utworzonego przez fermentację alkoholu wynosi kilkanaście procent, pofermentacya wina ustaje, ponieważ alkohol sam jest środkiem przeciwfermentacyjnym; dla tego wina bardzo mocne, mogą być zarazem i słodkie, i cukier ich w alkohol nie przechodzi. Wina słabe są słodkie tylko podczas swęj młodości; po kilku latach cukier w nich zawarty całkowicie rozkłada się na alkohol i kwas węglany, a wina same stają się *wytrawne*.

Różne jeszcze otrzymują tu i owdzie napoje spirytusowe, z rozmaitych owoców i innych materij. Fermentowany sok jablek, wiśni, daje jablecznik i wiśniak; fermentowane mleko kobyłe daje *kunys* Tatarów, którego alkohol z cukru mlecznego pochodzi. Rum otrzymują w Indyach Wschodnich i Ameryce, przez fermentację melasów trzciny cukrowej i soku trzcinowego. Melasy te nie wydają przytem, jak melasy buraczane, olejków nieprzyjemnego zapachu; przeciwnie zapach rumu jest miły, i pochodzi głównie od eteru masłowego, który się przy fermentacyi tworzy. W Europie robią rum sztuczny, dodając do mieszaniny wody i alkoholu w odpowiednich stosunkach, pewną ilość eteru masłowego, otrzymanego z masła, i alkoholu, za pomocą potażu i kwasu siarczanego. Arak otrzymuje się przez fermentację ryżu.

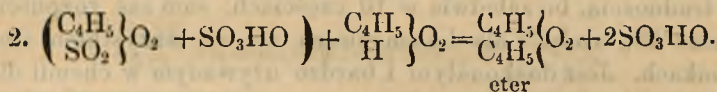
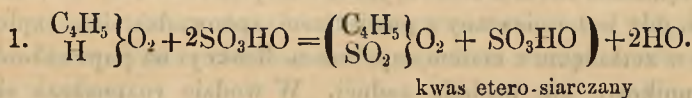
Ilość alkoholu w 100 cz. co do wagi rozmaitych napojów, podaje następująca tablica:

Piwo lekkie bawarskie . . . . .	2,5—3,7
„ mocne „ . . . . .	3,9—4,9
Piwo angielskie od pp. Barclaj et Perkins w Londynie	6,5—8
Porter „ „ „	6,1—6,9
Wino szampańskie . . . . .	3,6—5
	(6—7 objętości CO <sub>2</sub> )
Wino francuzkie białe . . . . .	7,5—12
„ „ mocne Sauterne . . . . .	12—14

Wino francuzkie czerwone Chateau-Margaux . . .	8,5
„ „ „ Chateau-Lafitte . . .	8,7
„ Malaga i Porto . . . . .	15 — 16
„ Cypryjskie . . . . .	15
„ Madeira . . . . .	16 — 20
„ reńskie mocne (Johannisberg) . . . . .	12
„ „ słabe . . . . .	8 — 10
Rum . . . . .	48 — 49



Eter ten, zwany pospolicie eterem siarczanym, otrzymuje się działaniem kwasu siarczanego na alkohol w wyższej temperaturze. Za zetknięciem się tych dwóch ciał, tworzy się kwas etero-siarczany, który rozkłada się w wyższej temperaturze z dalszemi ilościami alkoholu, na eter wolny i kwas siarczany.



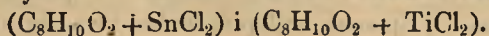
Jak widzimy z pierwszego szematu, woda z alkoholu wydzieloną zostaje; gdy z rozkładu alkoholu tyle wody się wydzieli, że kwas siarczany zbyt mocno rozcieńczony zostanie, aby mógł w zetknięciu z alkoholem tworzyć w zwyczajnej temperaturze kwas etero-siarczany: wtedy produkcja eteru ustaje. Operację opisaną najlepiej wykonywa się, ogrzewając mieszaninę 3 cz. kwasu siarczanego, c. wł. 1,85, z 2 cz. alkoholu c. wł. 0,83, i dopuszczając do niej ciągle alkohol kroplami. Mieszanina taka wre w + 140°. Eter zbiera się w odbieralniku, który powinien być dobrze oziębiony; oczyszczony on być może od domieszanego alkoholu przez klócenie z wo-

dą, z którą się nie miesza, a następnie otrzymany w stanie bezwodnym, przez powtórnią destylację z wapnem palonem.

Użycie większej stosunkowo ilości kwasu siarczanego, jak wyżej podana, podwyższa punkt wrzenia mieszaniny, i sprowadza zamiast utworzenia eteru, dalszy rozkład i powstawanie elaylu ( $C_4H_4$ ).

Eter tworzy się z alkoholu w wyższej temperaturze również i działaniem innych kwasów mineralnych, lub nawet niektórych chlorków, jak chlorku cyny, cynku i t. p. Wszystkie te ciała działają jako pośredniki, i są w stanie, podobnie jak kwas siarczany, przeprowadzić znaczne ilości alkoholu w eter.

Eter stanowi ciecz bezbarwną, bardzo lekką, c. wł. 0,71, pływającą po wodzie. Zapach jego jest aromatyczny, smak słodkawy i palący zarazem. Eter jest bardzo lotny, albowiem wre w  $+35^{\circ}$ ; rozlany, sprowadza przez szybkie parowanie na powietrzu, mocne oziębienie naczynia w którym się znajduje. W  $-44^{\circ}$  krystalizuje się w białe blaszki. Zapalność jego jest nadzwyczajna, i z tego powodu bliskość światła przy robotach z większemi ilościami eteru, jest niebezpieczna. Nieraz także eter, gdy jest zmieszany z powietrzem, sprowadza silną eksplozyę w zetknięciu z ciałem zapalonem. Reakcyi na papierki odczynnikowe nie posiada żadnej. W wodzie rozpuszcza się z trudnością, bo zaledwie w 10 częściach, sam zaś rozpuścić może 3% wody; z alkoholem miesza się we wszystkich stosunkach. Jest doskonałym i bardzo używanym w chemii dla wielu ciał rozczynnikiem. Rozpuszcza on siarkę, fosfor, jod, brom, żywice, tłuszcze, olejki lotne, alkohole, garbnik, farbniki organiczne, alkaloidy, i t. p.; z soli nieorganicznych między innymi sublimat, chlornik żelaza i chlornik złota. Z chlornikiem cyny i tytanu, eter wydaje związki krystaliczne, które się dają destylować bez rozkładu



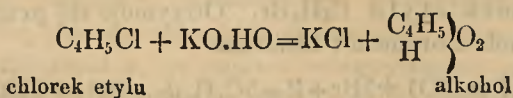
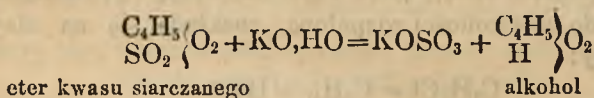
Wdychanie eteru sprowadza na czas niejaki zupełne uspienie i utratę czucia, tak u ludzi jak i zwierząt. Z powodu tej własności, eter używany był przy operacyach chirurgicznych, i przyczynił się bardzo do postępu tej części nauki lekarskiej. Środek ten pomocniczy, usuwając wszelkie bole, pozwalał

wykonywać operacje dokładniej i spokojniej, a nieraz i probować wykonania takich, o których udaniu się dawniej wcale myśleć nie można było. Teraz, użycie eteru w tym celu, zastąpione zostało użyciem chloroformu ( $C_2HCl_3$ ), który własność tę w wyższym posiada stopniu, i nie działa szkodliwie na organizm, jak to czasem przy eterze zauważono.

#### ETERY ZŁOŻONE.

Etery te, będące związkami etylu z haloidami i jego kwasorodku z kwasami lub alkaliami, otrzymują się zwykle przez destylację alkoholu z odpowiednim kwasem, lub z solą nieorganiczną tego kwasu i kwasem siarczanym, lub nareszcie dla otrzymania eterów kwasów organicznych, przez nasycenie alkoholu gazem kwasu solnego, dodanie kwasu organicznego, którego eter ma być otrzymany, i destylację. Działanie kwasu solnego w tym razie, polegać się zdaje na utworzeniu chlorku etylu, i następnym jego rozkładzie przez kwas organiczny.

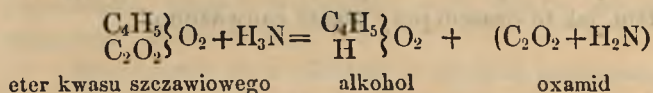
Wszystkie etery rozkładają się działaniem zasad w ten sposób, że tworzy się sól kwasu w eterze zawartego z dodaną zasadą, w miejsce zaś kwasu wstępuje 1 rw. wody, i odradza się alkohol.



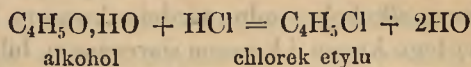
Etery złożone mają po większej części zapach bardzo przyjemny, aromatyczny i korzenny, zbliżający się do zapachu olejków eterycznych, które wszakże, jak później zobaczymy, mają skład inny zupełnie, zawsze są uboższe od eterów w kwasoród, a nieraz wcale nie zawierają kwasorodu. Etery złożone, są jak eter zwyczajny dobrymi rozczynnikami dla siar-

ki i fosforu, żywic, tłuszczów i t. p., same zaś rozpuszczają się z łatwością w alkoholu i eterze zwyczajnym.

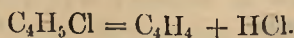
Etery kwasów organicznych, rozkładają się z amoniakiem na alkohol i odpowiednie amidy:



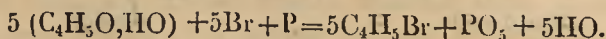
Chlorek etylu.  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$ . Otrzymuje się przez destylację alkoholu z kwasem siarczanym i chlorkiem sodu, lub przez destylację alkoholu nasyconego gazem kwasu solnego.



Tworzy się on również przy ogrzewaniu alkoholu z rozmaitemi chlorkami metalicznymi. Jest to ciecz bezbarwna, aromatycznego, cokolwiek czosnkowego zapachu, smaku słodkiego, lecz palącego. Jest nadzwyczajnie lotny, wrze bowiem w temperaturze  $+11^\circ$ . W  $-20^\circ$  chlorek etylu krystalizuje w sześciiany, jest więc równokształtny z chlorkiem sodu. Rozpuszcza się on w 50 cz. wody, łatwo w alkoholu; jest łatwo zapalny i pali się płomieniem zielonym, jak wszystkie związki organiczne lotne, które chlor zawierają. Prowadzony przez rurę do czerwoności rozpaloną, rozkłada się na etyl i kwas solny:



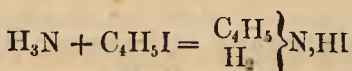
Bromek etylu  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Br}$ . Otrzymuje się przez destylację alkoholu z bromem i fosforem:



Ciecz bezbarwna, eterycznego zapachu, wrze w  $+40,7^\circ$ , cięższa od wody i trudno w niej rozpuszczalna, pali się zielonym płomieniem.

Jodek etylu.  $\text{C}_4\text{H}_5\text{I}$ . Otrzymuje się podobnie jak bromek, zastępując w mieszaninie brom jodem. Jodek etylu jest bezbarwny, ma zapach eteryczny, c. wł. 1,91, wrze w  $+64,6^\circ$ ,

pali się z trudnością wydzielając przytém pary jodu. W wodzie jest trudno rozpuszczalny, wystawiony na działanie światła brunatnieje, przez wydzielenie małej ilości jodu. Z wodą do +150° w rurze zatopionj ogrzany daje kwas jodo-wodorodny i eter ( $C_4H_5I + HIO = HI + C_4H_5O$ ). Chlor wydziela z niego jod, i tworzy chlorek etylu. Kwas saletrzany także jod wydziela. W ogóle trzy opisane związki etylu z haloidami, zachowują się chemicznie bardzo podobnie; bromek i jodek szczególniej są ważne dlatego, że służą do wprowadzania etylu w amoniak, lub inne zasady organiczne, dając tym sposobem cale szeregi sztucznych alkaliów organicznych:



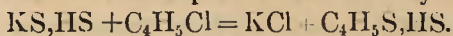
wodojodan etyliaku czyli jodek etyliu

Siarek etylu  $C_4H_5S$ . Otrzymany być może przez destylacyę roztworu siarku potasu nasyconego gazem chlorku etylu ( $KS + C_4H_5Cl = C_4H_5S + KCl$ ). Stanowi ciecz bezbarwną, nieprzyjemnego cebulowego zapachu, c. wł. 0,82; wre w + 73°.

Dwusiarek etylu  $C_4H_5S_2$ . Powstaje przy destylacyi pięciosiarku potasu, z eterosiarczanem potażu. Zapach ma do poprzedniego podobny; punkt wrzenia wyższy (+151°).

Siarek etylu kwaśny (Merkaptan)  $C_4H_5S, H_2S = \begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix}} \right\} S_2$

tworzy się z siarkowodanu potażu i chlorku etylu



Ciecz bezbarwna, przenikliwego, cebulowego zapachu, wre w +61°, pali się niebieskim płomieniem, w wodzie jest trudno rozpuszczalna, na papiery odczynnikowe nie działa. Wodoród siarkowodanu etylu zastąpiony być może przez metale. Potas i sod wywiązują z niego wodoród i miejsce jego

zajmują  $\begin{matrix} C_4H_5 \\ K \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_4H_5 \\ K \end{matrix}} \right\} S_2$  i  $\begin{matrix} C_4H_5 \\ Na \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_4H_5 \\ Na \end{matrix}} \right\} S_2$ ; związki te przedstawiają mas-

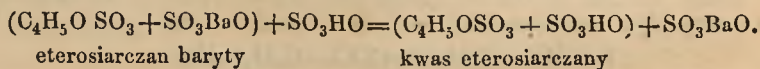
sy białe, łatwo w wodzie rozpuszczalne, przyciągające kwas węglany z powietrza. Kwasorodki metalów ciężkich rozpuszczają się w siarkowodanie etylu, a metale ich zabierają miejsce wodorodu. Siarek etylu i merkuryuszu, krystalizuje w bia-

łe blaszki, niemające żadnego zapachu, niedoznające żadnej zmiany ani działaniem kwasu siarczanego, ani wrzącego łągu potażu. Od trwałości tego związku już dawniej znanego, poszło nazwisko merkaptan (mercurium captans).

Siarczan etylu  $C_4H_5SO_4 = \frac{C_4H_5}{SO_2} \} O_2$ . Otrzymuje się przez bezpośrednio zetknięcie eteru i bezwodnego kwasu siarczanego w zwyczajnej temperaturze. Żaden inny eter złożony w ten sposób jeszcze otrzymać się nie dał. Ciecz oleista, bezbarbna, c. wł. 1,12, smaku palącego, zapachu mięty. W temperaturze  $+130^\circ$  rozkłada się wywiązując kwas siarkowy, alkohol i elayl.

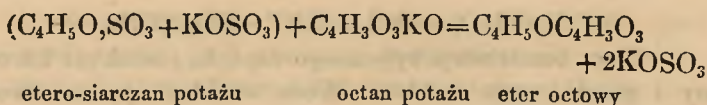
Kwas eterosiarczany czyli siarczan etylu kwaśny, (Weinschwefelsäure):  $C_4H_6S_2O_8 = \left( \frac{C_4H_5}{SO_2} \} O_2 + SO_3, HIO \right)$ .

Tworzy się przy zmieszaniu alkoholu z stężonym kwasem siarczanym. Oczyszczenie tego kwasu polega na rozpuszczalności jego soli wapiennych, barytowych i ołowianych. Mieszaninę alkoholu i kwasu siarczanego nasycą się węglanem baryty, nadmiarowy kwas siarczany opada jako siarczan baryty, a eterosiarczan baryty ( $C_4H_5OSO_3 + SO_3BaO$ ) osadza się przy odparowywaniu roztworu, w bezbarwnych kryształach. Dla otrzymania wolnego kwasu eterosiarczanego, rozkłada się kryształy te taką ilością kwasu siarczanego, jaka jest potrzebną do strącenia całej ilości baryty.

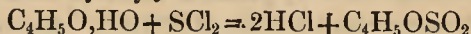


Ciecz odparowana w próżni, przedstawia kwas eterosiarczany w stanie płynu bezbarbnego, oleistego, rozpuszczalnego w wodzie i alkoholu, nierozpuszczalnego w eterze, bez zapachu, smaku kwaśnego. Kwas ten rozkłada się łatwo na powietrzu. Gotowany, rozpada się na alkohol i kwas siarczany, w wyższej temperaturze daje kwas siarkowy i elayl ( $C_4H_4$ ). Wszystkie sole tego kwasu są łatwo w wodzie rozpuszczalne, dobrze krystalizują, a kolor ich zależy od zasady którą zawierają. Etero-siarczan potażu służy często do otrzymywania eterów kwasów słabszych, np.





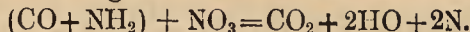
Eter siarkowy czyli siarkon etylu:  $\text{C}_4\text{H}_5\text{OSO}_2$ . Otrzymuje się przez destylację alkoholu z chlorkiem siarki.



Ciecz bezbarwna, w wodzie nierozpuszczalna, wre w  $160^\circ$ , zapach jej przypomina olejek miętowy.

Kwas etero-siarkowy czyli siarkon etylu kwaśny ( $\text{C}_4\text{H}_5\text{OSO}_2 + \text{SO}_2\text{HO}$ ), otrzymany być może przez ukwasodnienie siarkowodanu etylu kwasem saletrzanym. Ciecz oleista, dająca sole łatwo w wodzie rozpuszczalne.

Eter saletrzany  $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_6 = \text{C}_4\text{H}_5\left\{ \begin{array}{l} \text{O}_2 \\ \text{NO}_4 \end{array} \right\}$  otrzymuje się przez destylację alkoholu z kwasem saletrzanym i mocznikiem, który dodaje się dlatego, aby rozkładał całą ilość kwasu saletrowego, powstającego przez ukwasaradniające działanie kwasu saletrzanego na alkohol:

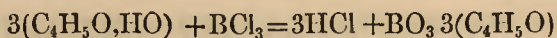


Eter saletrzany jest płynem bezbarwnym, przyjemnego zapachu, smaku słodkiego, wre w  $+85^\circ$ , pali się białym płomieniem, w wodzie jest nierozpuszczalny. Para jego ogrzana wyżej stopnia wrzenia, rozkłada się z eksplozją.

Eter saletrowy  $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_4 = \text{C}_4\text{H}_5\left\{ \begin{array}{l} \text{O}_2 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right\}$ . Tworzy się działaniem kwasu saletrzanego dymiącego lub kwasu saletrowego na alkohol. Eter ten jest bardzo lotny, wre w  $+21^\circ$ , w wodzie jest trudno rozpuszczalny, jest łatwo zapalny, pali się białym płomieniem, kolor ma żółtawy, zapach przyjemny, przypominający renetty; smak szczypiący, c. wł. 0,94.

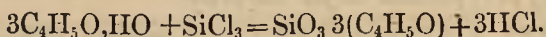
Etery fosforne. Znamy ich trzy: 1).  $\text{PO}_5\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{HO}$  2).  $\text{PO}_5\text{2}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O})\text{HO}$  3).  $\text{PO}_5\text{3}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O})$ , pierwszy i drugi są kwasami, w których woda zastąpioną być może przez zasady, trzeci jest cieczą obojętną, wrzącą w  $140^\circ$ . Etery kwasu fosforowego także są znane.

Eter boryczny  $\text{BO}_3\text{3}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O})$ . Otrzymuje się działaniem chlorku boru na alkohol.



Ciecz bezbarwna przyjemnego zapachu; smak ma korzen-ny i gorzki; wrze w 119°. Woda rozkłada ją na alkohol i kwas boryczny. Eter boryczny pali się zielonym płomieniem; na jego to tworzeniu się polega kolor zielony, którym związki kwasu borycznego farbują płomień alkoholu na nie nalanego.

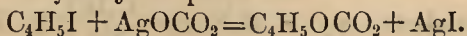
Eter krzemieny  $\text{SiO}_3 \cdot 3(\text{C}_4\text{H}_5\text{O})$ , otrzymany został przez *Ebelmena* działaniem chlorku krzemu na alkohol bezwodny:



Stanowi on ciecz bezbarwną, przyjemnego eterycznego zapachu, c. wł. 0,98, wrze w 165°, pali się białym płomieniem, osadzając krzemionkę. W wodzie jest nierozpuszczalny, ale w dłuższem zetknięciu z nią, lub wystawiony na działanie wilgotnego powietrza rozkłada się, osadzając bezbarwną galaretę krzemionki, która z czasem nabiera twardości kryształu górnego, do którego w ogóle ma znaczne podobieństwo.

Eter nadchloryczny  $\text{C}_4\text{H}_5\text{OClO}_7$  jest cieczą przyjemnego zapachu, łatwo przez ogrzanie wybuchającą.

Eter węglany  $\text{C}_4\text{H}_5\text{OCO}_2 = \frac{\text{C}_4\text{H}_5}{\text{CO}}\text{O}_2$ . Otrzymuje się działaniem sodu na eter szczawiowy; przytém powstają inne produkta rozkładu, a proces cały nie jest dobrze zbadany. Eter węglany tworzy się także działaniem jodku etylu na węglan srebra w wyższej temperaturze



Ciecz eteryczna, bardzo przyjemnego zapachu, c. wł. 0,97, wrze dopiero w 126° i pali się niebieskim płomieniem.

Eter ten ważny jest teoretycznie, bo ogrzewany z amoniakiem w rurach zatopionych, w temperaturze 150° daje amid odpowiedniego kwasu, t. j. amid kwasu węglanego ( $\text{CO} + \text{NH}_2$ ), który jest identyczny z mocznikiem naturalnym, znajdującym się w urynie (*Natanson*).

Kwas eterowęglany nie jest znany w stanie odosobnionym, ale jego sól potażowa ( $\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{O} + \text{CO}_2\text{KO}$ ) tworzy się pod postacią blaszek krystalicznych, przy przepuszczeniu kwasu węglanego przez roztwór potażu w alkoholu bezwodnym. Woda, sól tę rozkłada na alkohol i dwuwęglan potażu.

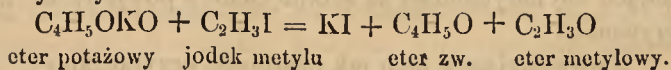
Oprócz opisanych tu eterów kwasów mineralnych, jeszcze wiele innych jest znanych; opuszczamy je wszakże jako nieobudzące żadnego interesu, wspominając tylko jeszcze o kwasie *xantogenowym*  $C_4H_5OCS_2 + CS_2, HIO$ , który może być uważany za kwas eterowęglany, zawierający w miejscu kwasorodu kwasu węglanego, siarkę. Sól potażowa tego kwasu, tworzy się działaniem siarczku węgla na roztwór alkoholowy potażu (*Debus*).

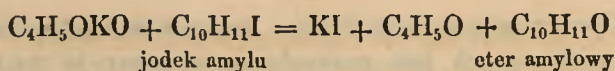
Kwas xantogenowy przedstawia ciecz oleistą, bezbarwną, zapachu nieprzyjemnego, smaku ostrego; czerwieni lakmus, następnie go bieli z powodu wydzielania kwasu siarkowego. Sole jego mają po większej części piękny kolor żółty.

Eter potażowy  $C_4H_5KO_2 = \begin{matrix} C_4H_5 \\ K \end{matrix} O_2$ . Potas rozpuszcza się w alkoholu bezwodnym, z wywiezywaniem wodorodu, a po niejakiem czasie wydzielają się kryształy znacznej wielkości powyższego związku. Sod podobnie się zachowuje jak potas. Woda kryształy te zaraz rozkłada na potaż i alkohol. Eter potażowy jest nielotny, za ogrzaniem rozkłada się.

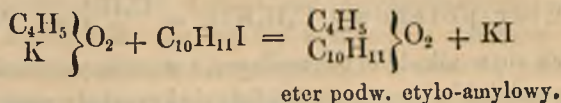
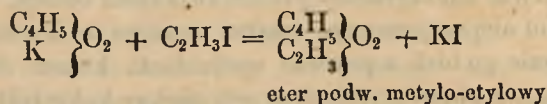
Związek ten otrzymany pierwotnie przez *Williamsona* jest teoretycznie bardzo interesujący: zachowanie jego bowiem spowodowało wielu chemików do przyjęcia podwójnej formuły dla eteru i pisania jego wyrazu racjonalnego  $\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix} O_2$ . Inni chemicy uważają eter za kwasorodek etylu ( $C_4H_5O$ ), a alkohol za wodan tego kwasorodku ( $C_4H_5O, HO$ ). *Gerhardt* i *Williamson* uważają alkohol za wodę, w której jeden równoważnik wodorodu jest podstawiony przez etyl, eter zaś za wodę w której oba równoważniki wodorodu są przez etyl podstawione.

*Williamson* badał zachowanie się eteru potażowego z jodkami innych rodników alkoholowych, szczególnie z jodkiem metylu ( $C_2H_3I$ ) i jodkiem amylu ( $C_{10}H_{11}I$ ). Podług teorii która uważa eter za kwasorodek etylu, powinny powstać przy tém działaniu dwa etery: metylowy i etylowy, lub etylowy i amylowy:





Wypadek doświadczenia jest wszakże zupełnie inny. Oba etery tworzą jeden nowy związek, jeden eter podwójny, który ma odmienne od każdego z pojedyncza eteru własności. Eter ten, powstaje przez zastąpienie potasu w eterze potażowym przez rodnik alkoholowy.



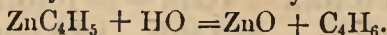
Oprócz tego przyjmując dla eteru formułę pojedynczą  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$ , uchylamy się od ogólnego prawa w chemii organicznej, że c. wł. pary każdego związku, jest równa summie c. wł. pary równoważników pojedynczych pierwiastków, podzielonej przez cztery. Formuła powyższa odpowiada kondensacyi do dwóch objętości, a przyjęcie formuły podwójnej  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ , tak prawdopodobniejszej podług doświadczeń *Williamsona*, uwalnia nas od stanowienia szczególnego w tym razie wyjątku od powszechnego prawa.

#### ZWIĄZKI ETYLU Z METALAMI.

Rodnik etyl, wydaje w związku z niektórymi metalami nowe rodniki, odkryte w ostatnich trzech latach przez *Löwiga* i *Franklanda*. Rodniki te obdarzone podobnie jak potas i sod, nader silnemi powinowactwami, przedstawiają po większej części ciecze dające się destylować, bardzo palne, nieraz zapalające się natychmiast za zetknięciem z powietrzem atmosferycznym.

Najważniejsze z nich jak następuje przytaczamy:

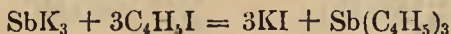
*Cynketyl*  $C_4H_5Zn$ . Tworzy się jako produkt uboczny przy działaniu jodku etylu na cynk. Jest to ciecz bezbarwna, przenikliwego, niemilego zapachu; na powietrzu zapala się i płonie zielonawo-niebieskim płomieniem, wydając dymy kwasorodku cynku. Przy powolnym dopuszczaniu powietrza tworzy się kwasorodek cynketylu  $(C_4H_5Zn)O$  jako masa biała. Woda rozkłada cynketyl na kwasorodek cynku i wodorodek etylu



Cynketyl łączy się bezpośrednio z chlorem, bromem i jodem.

*Stibetyl*  $C_{12}H_{15}Sb = \left. \begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix} \right\} Sb$ . Może być uważany ja-

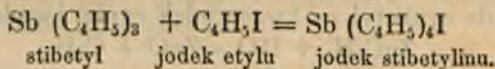
ko wodorodek antymonu, w którym wodoród jest zastąpiony przez etyl. Rodnik ten tworzy się działaniem antymonku potasu na jodek etylu



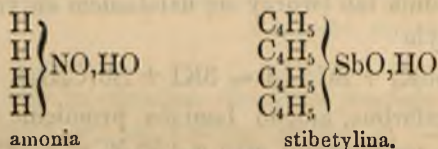
Ciecz bezbarwna, mocno łamiąca promienie światła, zapachu silnego, cebulowego, wre w  $+58,5^{\circ}$ , w  $-29^{\circ}$  jeszcze nie krzepnie; w wodzie jest nierozpuszczalna; ale rozpuszcza się w alkoholu i eterze. Na powietrzu wydaje naprzód dymy, później się zapala białym płomieniem. W zetknięciu z kwasem saletrzanym, z chlorem, lub z bromem zapala się gwałtownie. Przez powolne odparowanie na powietrzu roztworu alkoholowego stibetylu, otrzymuje się jego kwasorodek  $Sb(C_4H_5)_3O_2$ . Odpowiada on kwasowi antymonnemu, w którym 3 rw. kwasorodu zastąpione są przez etyl. Jest to masa bezbarwna, w wodzie i alkoholu rozpuszczalna. Przyprawiona w zetknięciu z dymiącym kwasem saletrzanym, zapala się. Siarczan i saletran stibetylu dają przy odparowywaniu ich roztworów kryształy bezbarwne; saletran ogrzany wyżej  $60^{\circ}$  wybucha. Siarek stibetylu  $Sb(C_4H_5)_3S_2$  otrzymuje się przez gotowanie roztworu rodnika z siarką; krystalizuje w srebrno-błyszczące blaszki nieprzyjemnego zapachu. Chlorek stibetylu  $Sb(C_4H_5)_3Cl_2$  jest cieczą oleistą, w wodzie nierozpuszczalną, zapachu olejku terpentynowego; opada on za dodaniem kwasu solnego do roztworu innej soli rodnika. Podobne własności ma bromek. Jodek przez bezpośrednie zetknięcie rodnika z jodem otrzyma-

ny, przedstawia bezbarbne igielki, słabego zapachu, topiące się w 70°, sublimujące w 100°, rozpuszczalne w wodzie, alkoholu i eterze.

Stibetyl ogrzewany z jodkiem etylu, daje jodek nowego rodniaka *stibetylinu*, odpowiadającego hypotetycznemu rodnikowi amonii, amonowi (H<sub>4</sub>N).



Z jodku tego przez gotowanie z świeżo strąconym kwasorodkiem srebra, otrzymać można nową zasadę organiczną, odpowiadającą amonii, w której azot przez antymon, wodoród zaś przez etyl zastąpiony został :



Stibetylina jest to ciecz bezbarbna, oleista, smaku gorzkiego alkalicznego, niebieszcząca prędko papierek lakmusu czerwony, rozpuszczalna w wodzie i alkoholu, nierozpuszczalna w eterze. Wypędza ona, na wzór potażu, amoniak ze związków, strąca wiele zasad metalicznych z roztworów, między innymi i glinę, która w nadmiarze stibetyliny rozpuszcza się, podobnie jak w nadmiarze potażu. Sole jej są po większej części bezbarbne, krystalizujące. Zachowanie mają bardzo podobne do zachowania soli alkaliów nieorganicznych.

Cynetylu. Cyna łączy się z etylem w bardzo rozmaitych stosunkach, wydając kilka rodników złożonych (*Löwig*). Tworzą się one wszystkie przy działaniu jodku etylu na aliaz cyny i sodu. Najlepiej znany jest *cynetyl* (C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Sn. Jest to ciecz oleista, bezbarbna, przenikliwego zapachu; wre w 150°, na powietrzu przechodzi w kwasorodek cynetylu (C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>Sn)O, proszek biały, właściwego zapachu, nierozpuszczalny w wodzie, alkoholu i eterze, rozpuszczalny w kwasach rozcieńczonych,

i alkaliach. Chlorek, bromek i jodek cynetylu przedstawiają kryształy bezbarwne.

Bizmutotrzyetyl  $\text{Bi}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$  otrzymuje się jak stibetyl; stanowi ciecz bezbarwną, dymiącą, a następnie zapalającą się na powietrzu, zapach ma nieprzyjemny, za ogrzaniem wybucha.

Rodniki z ołowiu i etylu, lub z merkuryuszu i etylu złożone, podobne do poprzednich mają własności i zachowanie, Kwasorodek *merketylu*  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{Hg})\text{O}$  rozpuszcza się w wodzie, a roztwór ten ma reakcją alkaliczną, w palcach czuje się gładko jak ług potażowy, nalany na skórę, sprowadza po jakimś czasie tworzenie się pęcherzów, wypędza amoniak ze związków, i w ogóle zachowuje się jak silne alkali mineralne.

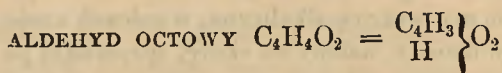
Ze związków arsenu z etylem znane są: *arsenodwuetyl*  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{As}$ , *arsenotrzyetyl*  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{As}$  i połączenia arsenetylinu,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{As}$ .

Arsenodwuetyl odpowiadający dawno już znanemu kakodylowi  $(\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{As}$  w grupie metylu, tworzy się wraz z arsenotrzyetylem przy działaniu jodku etylu na aliaz arsenu i sodu. Arsenodwuetyl jest to ciecz żółtawa, silnego, czosnkowego zapachu, w wodzie nierozpuszczalna, wrząca w  $185^\circ$ . Na powietrzu się zapala, w ogóle powinowactwa ma silne. Przy powolnym odparowywaniu alkoholowego roztworu rodnika, na powietrzu, tworzy się kwas *arsenodwuetylowy*  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AsO}_3\cdot\text{HO}$ , odpowiadający kwasowi kakodylowemu w szeregu metylu. Kwas ten krystalizuje w łatwo rozpuszczalnych blaszkach; smak ma gorzki i kwaśny zarazem, sole jego krystalizują, ale rozplývają się na wilgotnym powietrzu.

Arsenotrzyetyl odpowiada w własnościach swych stibetylowi, i jak on wydaje związki z dwoma równoważnikami innych pierwiastków. Zapach jego i wszystkich jego związków lotnych jest bardzo nieprzyjemny, przypomina wodoród arsenowy i pobudza do lez. Z jodkiem etylu daje on jodek arsenetylinu, z którego, działaniem świeżo strąconego kwasorodku srebra otrzymuje się arsenetylina, silna zasada w zachowaniu do stibetyliny podobna. Chlorek arsenetylinu daje

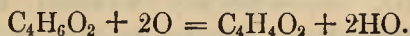
z chlornikiem platyny żółte kryształki, w zimnej wodzie trudno rozpuszczalne ( $\text{As}(\text{C}_4\text{H}_5)_4\text{Cl} + \text{PtCl}_2$ ) odpowiadające chloroplatynianowi amonu ( $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{PtCl}_2$ ).

Oprócz wymienionych rodników złożonych z etylu i metali, znane są jeszcze *selenetyl*  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Se}$  i *telluretyl*  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Te}$ , które również jako ciała pojedyncze, wchodzi z innymi pierwiastkami w związki.



Pod nazwiskiem aldehydów, pochodzącym od *alcohol dehydrogenatus*, rozumie się cały szereg związków, różniących się od odpowiednich alkoholów o 2 rw. wodorodu mniej, od odpowiednich kwasów (w tym razie od kwasu octowego) o 2 rw. kwasorodu mniej. Aldehydy odznaczają się następującymi własnościami: redukują metale szlachetne z ich soli i przechodzą przytęm w odpowiednie kwasy; z potażem brunatnieją, tworząc przez przyciąganie kwasorodu z powietrza rodzaj żywicy (Aldehydharz); z amoniakiem i z dwusiarkonami alkalicznymi wydają związki dobrze krystalizujące.

Aldehyd octowy tworzy się przy działaniu silnych środków ukwasaradniających na alkohol.



Oprócz tego między innymi produktami, przy ukwasorodzeniu materij proteinowych i kwasu mlecznego. Otrzymać go można najłatwiej przez destylację 2 cz. alkoholu, 2 cz. wody, 3 cz. kwasu siarczanego i 3 cz. braunszteinu, przez następną rektyfikację destylatu z chlorkiem wapienia, pomieszczenie z eterem i przepuszczanie amoniaku. Związek amoniaku z aldehydem jest nierozpuszczalny w eterze, i wydziela się wkrótce w pięknych kryształkach, które rozłożone przez kwas siarczany, dają aldehyd w stanie bezwodnym, jeżeli destylat jeszcze raz z chlorkiem wapienia był rektyfikowany.



Aldehyd octowy jest to ciecz bezbarwna, obojętna, bardzo lotna, c. wł. 0,79, zapachu eterycznego. Aldehyd wrze w  $+21^{\circ}$ , wywięzujące się pary drażnią bardzo kanały oddechowe, a oczy do łez pobudzają. Dążność aldehydu do ukwasorodnienia się jest bardzo wielka, i już na powietrzu przechodzi on powoli w kwas octowy. Przy fabrykacji octu ze spirytusu, aldehyd jest pośrednim stopniem ukwasorodnienia. Jeżeli przy fabrykacji octu przystęp powietrza nie jest dość znaczny, do natychmiastowego przeprowadzenia utworzonego aldehydu w kwas octowy, traci się wiele materiału, z powodu znakomitej lotności aldehydu. Aldehyd redukuje z łatwością sole srebra, i osadza srebro metaliczne w postaci zwierciadła na ścianach naczynia, w którym redukcya zachodzi. Z roztworem potażu gryzącego aldehyd brunatnieje, wydając żywicę aldehydową, która jest proszkiem żółtym, w wodzie i alkoholu rozpuszczalnym; od tworzenia się tej żywicy pochodzi żółknienie roztworów alkoholowych potażu (Tinctura kalina). Aldehyd przechowywany w naczyniach zamkniętych, przechodzi czasem z niewiadomej przyczyny, bez zmiany swego składu, w materye krystaliczne, nie mające zapachu ni smaku, w wodzie nierozpuszczalne; materye te nazwano *metaldehyd*, *paraldehyd*, mając je za modyfikacje izomeryczne aldehydu; zdają się to wszakże być nowe związki z innym układem wewnętrznym pierwiastków.

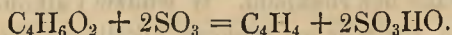
Związek aldehydu z amoniakiem ( $C_4H_4O_2 + H_3N$ ) krystalizuje w romboedry bezbarwne, błyszczące, słabego zapachu terpentynowego. Kryształy te topią się w  $70^{\circ}$ , a w  $100^{\circ}$  mogą być destylowane bez rozkładu. W wodzie i alkoholu są łatwo rozpuszczalne, roztwór ma reakcję alkaliczną; w eterze są nierozpuszczalne. Za dodaniem rozcieńczonego kwasu rozkładają się zaraz, wywięzując aldehyd. Kryształy aldehydamoniaku brunatnieją na powietrzu.

Dwusiarkon aldehydu i amoniaku ( $C_4H_4O_2 + H_3N + 2SO_2$ ) (może  $C_4H_3OSO_2 + H_4NOSO_2$ ), osiada w bezbarwnych igielkach przy przepuszczaniu kwasu siarkowego, przez zimny roztwór aldehydamoniaku w alkoholu bezwodnym. W wodzie jest łatwo rozpuszczalny, ale już przy odparowywaniu roztworu rozkłada się, a za dodaniem kwasu wywięzuje kwas siarkowy i aldehyd,

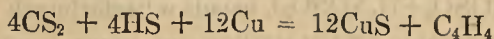
WODORODEK ACETYLU, ELAYL (ölbildendes Gas)  $C_4H_4 = \left. \begin{matrix} C_4H_3 \\ H \end{matrix} \right\}$

Węglowodór ten, tworzący się przy suchej destylacji wielu bardzo materij organicznych, jak np. przy destylacji drzewa, węgla kamiennych, żywic, tłuszczów i t. p. wchodzi w skład gazu, używanego do oświetlania. Stosownie do temperatury, w której gaz otrzymany został, ilość elaylu jest różna; w niższej temperaturze tworzy się go więcej, w wyższej mniej. Gaz oświetlający z węgla kamiennych, otrzymany w temperaturze wiśniowej czerwoności, zawiera średnio 8—12% elaylu. On to głównie nadaje jasność płomieniom tego gazu, przez rozżarzone cząstki węgla, które podczas palenia wydziela. Elayl sam przez się, pali się jasnym, ale z powodu bogactwa swego w węgiel, kopącym płomieniem; w gazie węgla kamiennych pomieszany jest z innymi jeszcze węglowodorodami (szczególniej z wodorodkiem metylu  $C_2H_3H$ ), uboższymi w węgiel, dającymi płomień nierównie słabszy, niebieskawy. Dobry gaz oświetlający niekopci przy paleniu, zawiera bowiem tyle węgla, ile w zwyczajnym przystępie powietrza spalaniem być może.

Elayl czysty otrzymuje się przez ogrzewanie alkoholu z stężonym kwasem siarczanym. Do mieszaniny, która wrzeć powinna w temperaturze 165—170°, dodaje się piasku, dla zrobienia z niej masy, w której zetknięcie obu cieczy jest dokładniejsze:

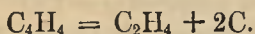


Elayl tworzy się również w małej ilości z czysto nicorganicznych materiałów, działaniem siarczku węgla i siarkowodorodu na miedź, w temperaturze ciemnej czerwoności (*Berthelot*):



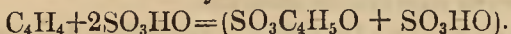
Elayl jest gazem bezbarwnym, słabego eterycznego zapachu, c. wł. 0,978. Przez silne ciśnienie i oziębienie, skrapla się na ciecz bezbarwną. Woda rozpuszcza w temperaturze 0°

0,206 obj.\* elaylu; alkohol i eter rozpuszczają go w małej ilości. W temperaturze czerwoności elayl rozpada się na węgiel i wodorodek metylu



Z chlorem, bromem i jodem, łączy się elayl bezpośrednio wydając związki oleiste, z dwoma równoważnikami haloidu. Kwas siarczany bezwodny absorbuje go chciwie, a roztwór ten przechodzi w zetknięciu z wodą w kwas etionowy. Zachowanie to względem haloidów, i absorbcya przez kwas siarczany bezwodny, jest charakterem wszystkich węglowodorodów mających formułę ogólną  $C_{2n}H_{2n}$ .

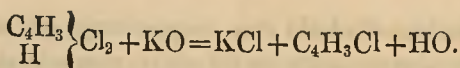
Jak kwas siarczany bezwodny, tak i wodan pierwszy kwasu siarczanego ( $SO_3HO$ ), absorbuje elayl, ale tworzy się przytém kwas eterosiarczany:



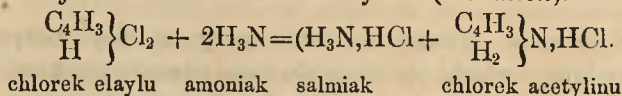
Kwas ten, jak wyżej podaliśmy, rozpada się przez gotowanie na kwas siarczany i alkohol, który tym sposobem odrodzony zostaje z elaylu (*Berthelot*). Że zaś elayl tworzy się przy działaniu siarczku węgla i siarkowodorodu na miedź, w temperaturze czerwoności: przeto na tej drodze alkohol, a za nim całą grupę etylu, i wiele innych związków z alkoholu powstających, *otrzymać można z pierwiastków nieorganicznych w skład ich wchodzących* (*Berthelot*).

Chlorek elaylu  $C_4H_4Cl_2 = \frac{C_4H_3}{H} \left\{ Cl_2 \right.$ . Ciecz ta od dawna znana pod nazwą oleju chemików hollenderskich, (*Liqueur des Hollandais*) dała elaylowi nazwisko „gaz oléfiant, ölbildendes Gas.” Tworzy się ona przy zetknięciu elaylu z chlorem.

Najłatwiej otrzymać można chlorek elaylu przez prowadzenie elaylu, w mieszaninę do wywieźywania chloru służącą (kwas siarczany, braunsztein i sól kuchenna), i następną destylację. Jest to ciecz bezbarwna, smaku słodkiego, zapachu eterycznego, c. wł. 1,26. W wodzie jest nierozpuszczalna, w alkoholu i eterze rozpuszcza się z łatwością; wre w  $82,5^{\circ}$ , pali się płomieniem zielonym. Roztwór alkoholowy potażu rozkłada chlorek elaylu, na chlorek potasu i chlorek acetylu:



Z amoniakiem w temperaturze 150° ogrzewany, chlorek elaylu daje salmiak i chlorek acetylinu (*Natanson*):

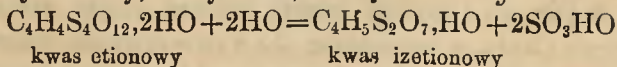


Chlorek acetylu  $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}$ , jest w temperaturze zwy-  
czajnej gazem, który się w  $-15^\circ$  skrapla na ciecz bezbarwną,  
zapachu czosnkowego, nierozpuszczalną w wodzie.

Bromek elaylu  $\text{C}_4\text{H}_3\text{Br}_2$ . Ciecz bezbarwna, smaku  
słodkiego, zapachu eterycznego, wre w  $129^\circ$ , w  $-12^\circ$  kry-  
stalizuje. Bromek acetylu  $\text{C}_4\text{H}_3\text{Br}$  podobny jest w własno-  
ściach swych zupełnie do chlorku.

Jodek elaylu  $\text{C}_4\text{H}_3\text{I}_2$ . Bezbarwne kryształy, smaku  
słodkiego, zapachu przenikliwego; topią się w  $73^\circ$ , a wyżej  
 $85^\circ$ , zaczynają się już rozkładać. W wodzie są nierozpu-  
szczalne. Chlor i brom wypędzają jod z jodku elaylu, i miej-  
sce jego zajmują. Jodek acetylu  $\text{C}_4\text{H}_3\text{I}$  jest płynem bezbarb-  
nym, mocnego czosnkowego zapachu; z wodą się nie miesza,  
wre w  $56^\circ$ .

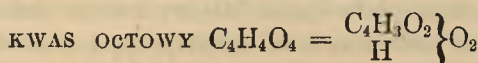
Kwas etionowy ( $\text{C}_4\text{H}_4 + 4\text{SO}_3 + 2\text{HO}$ ) =  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}_4\text{O}_{12} + 2\text{HO}$ .  
Powiedzieliśmy już wyżej, że kwas siarczany bezwodny absor-  
buje elayl; utworzone kryształy, mające skład  $\text{C}_4\text{H}_4 + 4\text{SO}_3$ ,  
topią się w  $80^\circ$ , i na powietrzu lub w zetknięciu z wodą roz-  
pływają się, przybierając 2 rw. wody, na kwas powyższy.  
Roztwór kwasu etionowego nie może być odparowywany bez  
rozkładu; przy rozkładzie tym występują 2 rw. kwasu siarcza-  
nego się i tworzy, nowy kwas, zwany *izetionowym*:



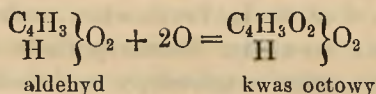
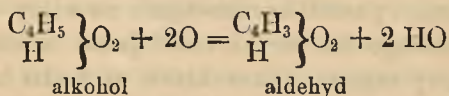
Sole kwasu etionowego są w wodzie rozpuszczalne,  
nierozpuszczalne w alkoholu; niektóre z nich dobrze kry-  
stalizują.

Kwas izetionowy  $\text{C}_4\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_7, \text{HO}$  powyższym spo-  
sobem otrzymany, stanowi ciecz syropowatą, kwaśną, która

się w 150° rozkłada. Sole kwasu izetionowego krystalizują dobrze; topione z wodaniem potażu wywięzują wodoród, pozostawiając węglan, szczawian, siarczan i siarkon potażu. Sól amoniakalna krystalizuje w oktaedry, które się w 130° topią, a w 220° tracąc dwa równoważniki wody, przechodzą w amid kwasu izetionowego (C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>N). Amid ten jest identyczny z tauryną, stanowiącą jedną z głównych części składowych żółci, i tym to sposobem *Strecker* otrzymał sztucznie taurynę. Skład racjonalny kwasu izetionowego, jak i etionowego jest dotychczas nieznanym.



Alkohol przechodzi przez ukwasorodnienie w aldehyd, a następnie jeżeli przystęp powietrza wstrzymany nie został, w kwas octowy:



Kwas octowy tworzy się oprócz tego przy suchej destylacji wodanów węgla, przy ukwasorodnieniu materij proteiновых, przy działaniu stopionego wodanu potażu na krochmal, cukier, kwas winny, kwas cytrynowy i t. p., przy gnicciu rozmaitych materij organicznych, i przy wielu innych procesach.

Fabrycznie otrzymuje się kwas octowy tylko przez ukwasorodnienie alkoholu, lub przez suchą destylację drzewa. Alkohol czysty nie ukwasaradnia się na powietrzu; ale mała ilość materij azotowych, które chciwie pochłaniają kwasoród, i przenosić go się zdają następnie na alkohol, sprowadza two-

rzenie się kwasu octowego. Z tego to powodu napoje spirytusowe, niezabezpieczone od przystępu powietrza, nieraz samowolnie kwaśniejają i zamieniają się na ocet. Na tej zasadzie polegała dawniej fabrykacja octu, który otrzymywano przez pozostawienie ostatnich gatunków piwa lub wina, w ciepłym miejscu, w naczyniach otwartych, po dodaniu małej ilości octu jako fermentu. Po kilku miesiącach cała ilość alkoholu była ukwasorodniona.

Teraz otrzymują ocet głównie z okowity, i to w przeciągu dni trzech, przez sprowadzenie wielostronnego zetknięcia się alkoholu z powietrzem (Schnellessigfabrication). W tym celu używa się beczek 6—8 stóp wysokości mających, opatrzonych dnem podwójnym. Między dwoma dnami, z których górne jest podziurawione, znajduje się kurek do odpuszczania cieczy. Na dno podziurawione kładą się wióry drzewa bukowego, aż do samego prawie wierzchu beczki, gdzie zamiast pokrywy, wpuszczone jest płytkie naczynie z dnem, na wzór sita drobnymi dziurkami opatrzone. W każdej dziurce tego sita zawieszona jest nitka, po której spirytus nalany w naczynie, powoli i jednostajnie na wióry splywa. Na kilka cali od dolnego dna beczki, znajdują się w ścianie rurki szklane, do góry zagięte, przez które wchodzi zewnętrzne powietrze. W tak przyrządzoną beczkę, wlewa się mieszanina 1 cz. okowity i 6 cz. wody, i zostawia powolnemu przeciekaniu. Temperatura wewnątrz beczki podnosi się znacznie (30—40°), a ciepłe powietrze uchodząc, sprowadza ciągły napływ świeżego powietrza przez rurki szklane. Powietrze wychodzące z beczki zawiera o  $\frac{1}{10}$  mniej kwasorodu, niż powietrze zewnętrzne. Po trzykrotnym przeprowadzeniu cieczy przez wióry, ocet jest gotowy. Ponieważ z powietrzem ciepłym uchodzącym u góry beczki, paruje alkohol i aldehyd, przeto zaczęto w ostatnich czasach używać machin dla przepędzania powietrza przez beczki zamknięte, a następnie przez wodę, w której alkohol i aldehyd rozpuszczone zostają.

Ocet handlowy z okowity, zawiera 3—6% kwasu octowego; niektóre octy winne mają 9—10%, niektóre zaś z rozcieńczonego piwa otrzymywane octy tylko 2% kwasu. Do-

broć octu zależy nie tylko od jego mocy, ale i od właściwego zapachu i smaku. Aromat octu pochodzi od aldehydu i eteru octowego; octy winne zachowują oprócz tego zapach wina, z którego powstały. Smak octu modyfikuje się przez zawartą w nim, chociaż zawsze bardzo małą ilość, materij stałych, pochodzących od materiału z którego ocet był otrzymany. Czasem zauważyć można powstawanie pleśni na occie. Jest to roślina (*Mycoderma*) utworzona kosztem kwasu octowego, działaniem powietrza, i materij azotowych. Zafalszowanie octu kwasem siarczanym dla nadania mu większej mocy, poznać można przez dodatek chlorku wapienia. Ilość siarczanów naturalnie w occie znajdujących się, jest tak mała, że utworzony gips pozostaje w roztworze; jeżeli zaś umyślnie kwas siarczany dodany został, wydzieli się osad biały siarczanu wapna. Zafalszowanie octu materjami roślinnymi, posiadającymi smak ostry, odkrywa się przez nasycenie go sodą; smak cieczy powinien natychmiast zamienić się w słony; jeżeli zostaje ostrym po nasyceniu, nie pochodzi wyłącznie od kwasu octowego. Ilość kwasu octowego w occie dojść można przez oznaczenie ilości sody wypalonej, którą ocet potrzebuje do zupełnego zobojętnienia; lub też przez oznaczenie ilości kwasu węglanego, którą z dwuwęglanu sody wywiązać jest w stanie.

Otrzymywanie kwasu octowego z drzewa. Przy suchej destylacji drzewa przechodzi najprzód ciecz kwaśna, znana pod nazwiskiem octu drzewnego, składająca się z wody, alkoholu metylowego, kwasu octowego i z tak zwanych olejów przypalonych, zawierających obok węgla i wodorodu małą tylko ilość kwasorodu. Ciecz tę nasycy się wapnem, aby sprowadzić wydzielenie pewnej części olejów przypalonych, które pozostawały w rozpuszczeniu, w wolnym kwasie octowym. Roztwór octanu wapna rozkłada się siarczanem sody, dla otrzymania octanu sody. Cel ten osiągnąćby można bezpośrednio przez nasycenie cieczy węglanem sody, gdyby materiał ten nie był tak drogi, jak nim jest rzeczywiście. Po dodaniu siarczanu sody, zlewa się ciecz od utworzonego osadu gipsu, i odparowuje do krystalizacji. Kryształy octanu sody wytrzymują bez rozkładu temperaturę 250°, w której oleje przypalone już zwęglone zostają. Wypa-

lenie to kryształów jest jednakże najtrudniejszą operacją, w otrzymywaniu kwasu octowego z drzewa; przekroczenie bowiem powyższego stopnia ciepła pociąga za sobą rozkład kwasu octowego, w niższej zaś temperaturze oleje nie zostaną zupełnie zniszczone. Kryształy wypalone, brunatne, oczyszczają się przez rozpuszczenie w wodzie i powtórna krystalizację; w końcu zaś octan sody rozkłada się kwasem siarczanym i destyluje.

Kwas octowy czysty otrzymuje się przez destylację wysuszonego octanu ołowiu lub octanu sody, z stężonym kwasem siarczanym. Jest to ciecz bezbarwna, silnego zapachu, smaku bardzo kwaśnego, c. wł. 1,0635. W  $+4^{\circ}$  krystalizuje (ocet lodowaty), w  $120^{\circ}$  wre, a para zapalona pali się niebieskim płomieniem.

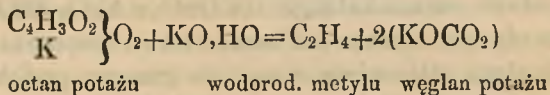
Kwas octowy polany na skórę, spowoduje tworzenie się pęcherzów; w ogóle mało ustępuje w kwasowych własnościach silnym kwasom mineralnym. Z wodą, alkoholem i eterem. kwas octowy miesza się we wszystkich stosunkach. Z wodą zdaje się dawać kilka związków, gdyż jego ciężkość właściwa, w miarę dodawania wody z początku rośnie, później się zmniejsza.

<i>Ilość kwasu w 100 cz.</i>	<i>C. wł.</i>	<i>Ilość kwasu w 100 cz.</i>	<i>C. wł.</i>
100 . . .	1,0635	70 . . .	1,070
98 . . .	1,067	60 . . .	1,067
95 . . .	1,070	50 . . .	1,060
90 . . .	1,073	40 . . .	1,0513
80 . . .	1,0735	30 . . .	1,040
78 . . .	1,0732	20 . . .	1,027
		10 . . .	1,015.

Sole kwasu octowego są w wodzie łatwo rozpuszczalne, wyjąwszy octan srebra i octan kwasorodku merkuryusza, które rozpuszczają się z trudnością. Charakteryzują się one wszystkie tem, że ogrzewane z kwasem siarczanym wywiązują kwas octowy, a ogrzewane z kwasem siarczanym i alkoholem, eter octowy: oba łatwe do poznania po właściwym ich

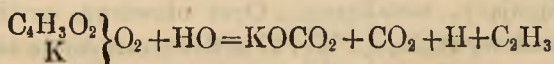


zapachu. Z chlornikiem żelaza dają zafarbowanie krwawe, od octanu żelaza pochodzące; w stężonych roztworach soli srebra i kwasorodku merkuryusza, dają białe osady. Przy suchej destylacji sole kwasu octowego wywięzują wodorodek metylu ( $C_2H_4$ ) i aceton ( $C_6H_6O_2$ ); topione z wodaniem potażu, wywięzują również wodorodek metylu i przechodzą w węglany:

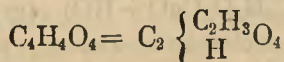


Przy ogrzewaniu nareszcie soli kwasu octowego z potażem i kwasem arsenikowym, tworzy się kakodyl (arsenodwumetyl), którego zapach jest nadzwyczaj mocny, przenikliwy i charakterystyczny.

Octany alkaliów otrzymują się przez nasycenie kwasu octowego, węglanami odpowiednich zasad. Octan potażu krystalizuje w bezbarwne łuszczyki, rozplywające się na powietrzu, łatwo rozpuszczalne w alkoholu. Działaniem strumienia elektrycznego rozkłada się na węglan potażu, kwas węglany, wodoród i rodnik metyl (*Kolbe*):



W ogóle między związkami acetoilu i związkami metylu, które z pierwszych często powstają, zachodzi blizkie pokrewieństwo. *Kolbe* uważa z tego powodu kwas octowy za kwas mrówkowy ( $C_2H_2O_4$ ) w którym 1 rw. wodorodu podstawiony został przez metyl:



Kwasy zaś jednorodne z kwasem octowym są podług *Kolbego* kwasem mrówkowym, w którym 1 rw. wodorodu zastąpiony został, przez odpowiednie rodniki alkoholów wyższych.

Octan sody krystalizuje łatwo; kryształy zawierają 6 rw. wody. Sól ta w stanie suchym wytrzymuje wysoką tempe-

raturę (250°) bez rozkładu. Roztwór wodny octanu amonii używa się w medycynie, pod nazwiskiem „spiritus Mindereri”.

Octan glinki używany jest w farbiarstwie, do utrwalania za pomocą glinki rozmaitych kolorów na tkaninach. Otrzymują go w pomieszczeniu z octanem potażu, przez strącenie roztworu alunu amoniakalnego ( $KOSO_3 + Al_2O_3 \cdot 3SO_3 + 24aq$ ), octanem ołowiu. Jest to sól bardzo łatwo rozpuszczalna, niekrystalizująca, stanowiąca masę do gummy podobną. Czasem używa się w podobnym celu dla kolorów ciemnych octan kwasorodniku żelaza i octan kwasorodku manganu.

Z kwasorodkiem ołowiu kwas octowy łączy się w kilku stosunkach. Najważniejsze z tych związków są dwa: tak zwany *cukier ołowiany* (Bleizucker, Sacharum Saturni) i *ocet ołowiany* (Bleieisig). Cukier ołowiany jest octanem ołowiu obojętnym; krystalizuje on w czworościenne słupy mające skład  $C_4H_3O_3PbO + 3HO$ . Otrzymany być może przez rozpuszczenie gleity ołowianej w kwasie octowym, lub przez powolne rozpuszczenie ołowiu metalicznego w tymże kwasie, w przystępie powietrza. Smak jego jest bardzo słodki, następnie dopiero ściągający, metaliczny. Ocet ołowiany, czyli octan ołowiu zasadowy ( $C_4H_3O_3PbO + 2PbOHIO$ ), otrzymuje się przez gotowanie poprzedniego z kwasorodkiem ołowiu. Używa się on do fabrykacji bleiweisu, a rozpuszczany w wodzie *studziennej*, do której dodano cokolwiek alkoholu, stanowi znaną *wodę gulardową* (aqua Goulardi): jest to ciecz mleczna, od wydzielonego, z powodu użycia wody studziennej, węglanu i siarcznanu ołowiu.

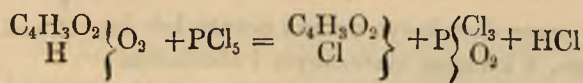
Octan miedzi ( $C_4H_3O_3CuO + HO$ ), (grynszpan krystaliczny) stanowi słupy niebieskawo-zielone, rozpuszczalne w 5 cz. wody, wywięzujące za ogrzaniem do 240°, czysty kwas octowy. Grynszpan zwyczajny, mający skład  $C_4H_3O_3CuO + CuOHIO$ , otrzymuje się fabrycznie, szczególnie w Francji, gdzie ku temu celowi poddają łodygi i łupiny winogron, fermentacji octowej, i układają je następnie między blachami miedzianemi. Po kilku tygodniach tworzy się działaniem kwasorodu powietrza powłoka grynszpanu, którą młotkami od blach odbijają. Grynszpan używa się głównie do robienia

rozmaitych farb malarskich. Tak například. piękna farba zielona, znana pod nazwiskiem, „*schweinfurtskiej* (Schweinfurter Grün)” otrzymuje się przez dodanie kwasu arsenikowego do roztworu grynszpanu, i składa się z arsenionu i octanu miedzi. Farba ta daje kolor zielony piękniejszy i trwalszy, od koloru wszelkich innych farb znanych, i z tego powodu pomimo że jest szkodliwą dla zdrowia robotników mających z nią do czynienia, nie została jeszcze zupełnie zastąpioną przez nieszkodliwe mieszaniny niebieskiego i żółtego. Używanie wszakże grynszpanu lub farb z niego otrzymywanych, do farbowania rzeczy jadalnych np. cukierków lub korniszonów, używanie go do malowania zabawek dzieciennych, nareszcie gotowanie potraw kwaśnych w miedzianych naczyniach, jak najsurowiej powinno być zakazane. Nie jednokrotne już wypadki otrucia zauważono z powyższych powodów.

Octan kwasorodku merkuryusza krystalizuje w blaszki do miki podobne, rozpuszcza się zaledwie w 33 cz. wody zimnej; woda wrząca rozkłada go z wydzieleniem merkuryusza.

Octan srebra krystalizuje w igiełki, czarnieje na powietrzu, rozpuszcza się w 100 cz. wody zimnej.

Chlorek acetoilu,  $\left. \begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ Cl \end{matrix} \right\}$  (*Gerhardt*). Otrzymuje się działaniem chlorniku fosforu na kwas octowy:

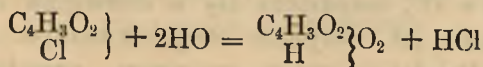


kwas octowy

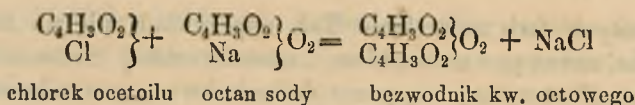
chlorek acetoilu

chloro-kwasorodek fosforu,

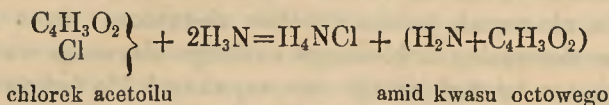
Jest to ciecz bezbarbna, cięższa od wody, wydająca na powietrzu dymy duszące, pobudzające oczy do łez, zapachu przypominającego zarazem kwas solny i kwas octowy, na które w samej rzeczy działaniem wody przechodzi:



Chlorek acetoilu wre w 55°. Z octanem sody daje on chlorek sodu i bezwodnik kwasu octowego, czyli tak zwany kwas octowy bezwodny (*Essigsäureanhydrit*):



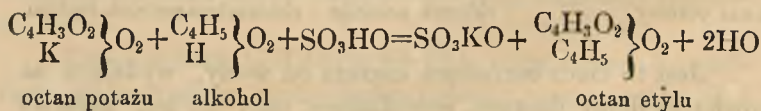
Z amoniakiem chlerek acetoilu rozkłada się na salmiak i amid kwasu octowego:



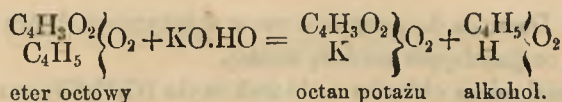
Bromek acetoilu ma własności podobne do opisanych własności chlorku acetoilu.

Bezwodnik kwasu octowego.  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6 = \left. \begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2 \\ \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}_2$  (Gerhardt). Otrzymuje się jak wyżej przy chlorku acetoilu podano. Jest to ciecz bezbarwna, obojętna, posiadająca zapach podobny do zapachu kwasu octowego. Wre w 137,5°. W powietrzu wilgotnym przechodzi w kwas octowy. W wodzie z początku opada na dno, ale powoli również w kwas octowy przechodzi. Działaniem amoniaku przechodzi w amid kwasu octowego.

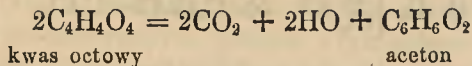
Eter octowy czyli octan etylu  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4 = \left. \begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2 \\ \text{C}_4\text{H}_7 \end{matrix} \right\} \text{O}_2$  otrzymuje się przez destylacye octanu potażu lub innych soli kwasu octowego, z kwasem siarczanym i alkoholem:



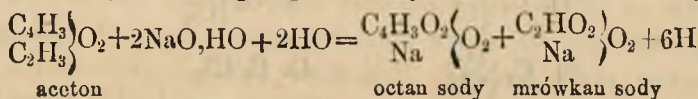
Ciecz bezbarwna, przyjemnego eterycznego zapachu, c. wł. 0,91; wre w 74°, rozpuszcza się w dziewięciu częściach wody, miesza się, jak wszystkie etery, w każdym stosunku z alkoholem. Działaniem potażu gryzącego, przechodzi podług ogólnego dla eterów prawa w odpowiednią sól potażową i alkohol:



Aceton  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ . Tworzy się przy suchej destylacji soli kwasu octowego, lub przy przepuszczaniu pary tego kwasu przez rury ogrzane do czerwoności:



Co do składu racjonalnego, aceton zdaje się być aldehydem octowym, w którym wodoród podstawiony jest przez metyl  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2 = \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_3 \end{array} \left\{ \text{O}_2 \right.$ ; skład ten tłumaczy nam powstawanie jego przy suchej destylacji soli kwasu octowego, przy której wywięzujący się wodorodek metylu i aldehyd, są powodem tworzenia się acetonu. Aceton przedstawia ciecz bezbarwną, przyjemnego zapachu, smaku palącego, rozpuszczalną w wodzie. Wre w  $56^\circ$ . Pary acetonu prowadzone przez rozgrzaną sodę kaustyczną i wapno palone, dają octan i mrówkan sody.



Aceton, jako należący do rodziny aldehydów, daje związki krystaliczne z dwusiarkonami alkalicznymi.

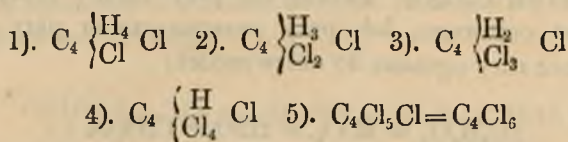
Wszystkie kwasy jednorodne z kwasem octowym, wydają przy suchej destylacji, przez wystąpienie kwasu węglanego i wody, związki odpowiednie acetonowi.

#### ZWIĄZKI POWSTAŁE Z GRUPPY ETYLU PRZEZ PODSTAWIENIE HALOIDÓW ZA WODORÓD.

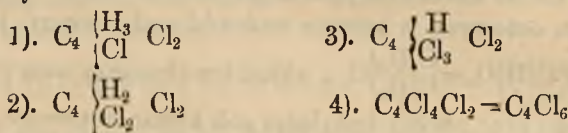
Związki te praktycznie małoważne, są bardzo interesujące pod względem składu racjonalnego. Badanie ich dopro-

wadziło *Dumas'a* do poznania praw substytucyi, które rzuciły światło rozjaśniające na całą naukę.

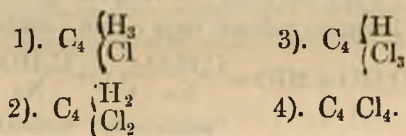
Działaniem chloru na chlorek etylu ( $C_4H_5Cl$ ) w różnych okolicznościach, powstają następujące produkta podstawienia:



Chlorek elaylu ( $C_4H_4Cl_2$ ) daje działaniem chloru następujące związki:



Elayl ( $C_4H_4$ ) sam przechodzi pod wpływem chloru w następujące produkta:



Między związkami przytoczonymi znajdują się takie, które mają skład procentowy jednakowy; związki te bardzo podobne do siebie na pozór, okazują jednak przy dokładnem zbadaniu rozmaite różnice w własnościach, z powodu różnic w racjonalnym składzie. Tak np. chlorek etylu jednochlorowy  $C_4H_4Cl_2 = C_4 \left\{ \begin{array}{l} H_4 \\ Cl \end{array} \right. Cl$ , ma jednakowy skład empiryczny z chlorem elaylu  $C_4H_4Cl_2 = C_4 \left\{ \begin{array}{l} H_3 \\ H \\ Cl_2 \end{array} \right. Cl_2$ , różni się zaś od tego ostatniego tém, że roztwór alkoholowy potażu nie rozkłada go wcale, kiedy chlorek elaylu zamienia się natychmiast na chlorek potasu i chlorek acetylu ( $C_4H_3Cl$ ) (*Reguault*); oprócz tego chlorek etylu jednochlorowy wrze w  $64^\circ$ , a chlorek elaylu wrze

w 82,5°. Chlorek etylu dwuchlorowy  $C_4H_3Cl_3 = C_4 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Cl_2 \end{matrix} \right. Cl$ , ma skład jednakowy z chlorkiem etylu jednochlorowym  $C_4H_3Cl_2 = C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl \\ H \end{matrix} \right\} Cl_2$ , i tu pokazuje się znakomita różnica

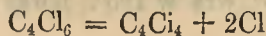
w punktach wrzenia obu związków; pierwszy wre w 75°, drugi w 115°. Półtoro-chlorek węgla  $C_4Cl_6$  tworzący się jako ostateczny produkt podstawienia z chlorku etylu i z chlorku etylu, jest już identycznym, jednym i tym samym związkiem w obu razach. Brom i jod podobnie jak chlor zastępować mogą wodoród; z ilością chloru, bromu lub jodu, wstępującego zamiast wodorodu, podwyższa się punkt wrzenia pierwotnego związku.

Oprócz związków przytoczonych, znamy jeszcze mnóstwo innych tego rodzaju, które powstają przez substytucyę alkoholu, eteru, aldehydu lub kwasu octowego. Najważniejsze z nich w następującem krótko opiszemy.

Chlorek etylu jednochlorowy  $C_4H_4Cl_2 = C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} \right. Cl$ . Ciecz bezbarwna, mająca zapach eteryczny, smak słodki, punkt wrzenia w 64°. Chlorek etylu dwuchlorowy  $C_4H_3Cl_3$ , we własnościach do poprzedniego podobny, wre w 75°. Chlorek etylu trychlorowy  $C_4H_2Cl_4$  wre w 102°. Chlorek etylu czterochlorowy  $C_4HCl_5$  wre w 146°.

Półtoro-chlorek węgla  $C_4Cl_6$  wydziela się w kryształach bezbarwnych, przy przedłużonem przepuszczaniu chloru przez chlorek etylu. Kryształy tego chlorku węgla mają zapach kamfory, c. wł. 2,0, ulatniają się już w zwyczajnej temperaturze, w 160° się topią, a w 182° przechodzą w wrzenie; w wodzie są nierozpuszczalne, w alkoholu, eterze i olejach rozpuszczają się z łatwością; c. wł. pary półtoro-chlorku węgla jest 8,157. Roztwór wodny amoniaku nie rozkłada półtoro-chlorku węgla, nawet gdy ogrzewany z nim jest w rurach zatopionych w temperaturze 180° (*Natanson*).

Chlorek węgla  $C_4Cl_4$ , najłatwiej otrzymać się daje przez przepuszczenie poprzedniego, przez rury do czerwoności ogrzane



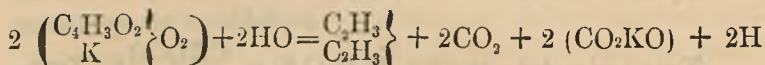






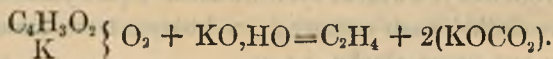
Wszystkie związki metylu są lotniejsze od odpowiadających im związków etylu; ich punkta wrzenia leżą mniej więcej o 20° stopni niżej.

Metyl  $C_4H_6 = \begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}$  (Kolbe, Frankland). Tworzy się przy działaniu cynku na jodek metylu, i przy rozkładzie octanu potażu działaniem prądu elektrycznego:



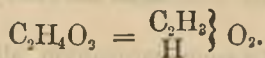
Gaz bezbarwny, c. wł. 1,0365, bez zapachu, nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalny w alkoholu, pali się niebieskim płomieniem, nie daje się skroplić.

Wodorodek metylu (gaz błotny, Sumpfgas)  $C_2H_4 = C_2H_3, H$ . Powstaje przy gniciu materij organicznych pod wodą (w bagnach); wywiezuje się w kopalniach węgla kamiennych, gdzie jest przyczyną tak częstych eksplozj, wypływa w niektórych miejscach z ziemi, jak np. w Baku, gdzie pali się od wieków i stanowi tak zwany ogień święty tamecznych mieszkańców, tworzy się nareszcie przy suchej destylacji wielu materij organicznych, jakoto drzewa, węgla kamiennych, żywic, tłuszczów it. p. Wodorodek metylu stanowi najgłówniejszą część składową gazu do oświetlania (60—80%). Sole kwasu octowego, ogrzewane z nadmiarem alkaliów, dają wodorodek metylu i kwas węglany:



Jest to gaz bezbarwny, bardzo lekki, c. wł. 0,6, bez smaku i zapachu, bardzo palny; płomień jego jest daleko mniej jasny od płomienia etylu.

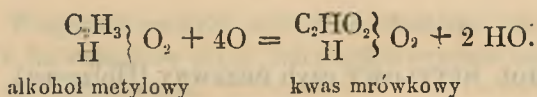
ALKOHOL METYLOWY czyli DRZEWNY (Holzgeist)



Alkohol ten tworzy się przy suchej destylacji drzewa. Powiedzieliśmy przy opisywaniu sposobu otrzymywania octu drzewnego, że ciecz tworząca się w początku destylacji, zawiera głównie kwas octowy, alkohol metylowy i oleje przypalone. Ciecz pozostała po nasyceniu kwasu octowego wapnem, i po zebraniu wydzielonych w części olejów, daje przy destylacji alkohol drzewny handlowy, nieczysty. Przez kilkakrotną rektyfikację z wapnem w temperaturze 60—70°, alkohol ten może być otrzymany w stanie bezbarwnym, ale jeszcze nie w stanie chemicznej czystości. Towarzyszą mu rozmaite związki lotne, podobne do niego w własnościach szczególnież tak zwany *mezyt* (*Reichenbach*), który zdaje się być octanem metylu. Od związków tych alkohol metylowy oddzielony być może za pomocą chlorku wapienia, z którym wydaje związek, wytrzymujący bez rozkładu temperaturę 100°. W temperaturze tej, inne związki ulatniają się, a następnie alkohol metylowy otrzymany być może przez destylację po dodaniu wody, która połączenie jego z chlorkiem wapienia rozkłada.

W olejku eterycznym rośliny *Gaultheria procumbens*, znajduje się salicynian metylu ( $C_{12}H_{10}O_5C_2H_5O$ ). Olejek ten daje działaniem wodoru potażu, na podobieństwo eterów w ogóle, salicynian potażu i odpowiedni alkohol, t. j. alkohol metylowy.

Alkohol drzewny podobny jest bardzo we własnościach swych do alkoholu zwyczajnego; w Anglii używa się on też zamiast spirytusu do palenia. Zapach ma eteryczny, smak palący, c. wł. 0,79. punkt wrzenia 65°; z wodą, alkoholem i eterem miesza się we wszystkich stosunkach. Przez ukwasorodnienie, jak np. przez przepuszczanie pary jego przez gąbkę platynową, działaniem kwasu saletrzanego lub innych środków ukwasaradniających, przechodzi on w kwas mrówkowy, tak jak alkohol zwyczajny przechodzi w kwas octowy.



Ogrzewany z kwasem siarczanym, alkohol drzewny wywiązuje eter metylowy; potas sprowadza wywięzywanie się z niego wodorodu i utworzenie kryształów związku  $\text{C}_2\text{H}_3 \} \text{O}_2$   
K

i t. d.

Eter metylowy  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_3 \} \text{O}_2$ . Jest to gaz bezbarwny, zapachu eterycznego, palący się bladym płomieniem; w  $-36^\circ$  skrapla się na ciecz bezbarwną, która w  $-20^\circ$  (*Berthelot*). Eter metylowy rozpuszcza się w wodzie, alkoholu i eterze.

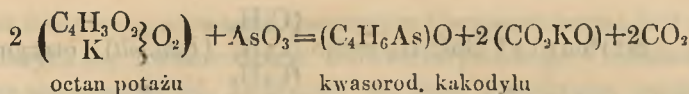
Chlorek metylu  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ . Gaz bezbarwny, c. wł. 1,736, pali się zielonym płomieniem. Bromek metylu przedstawia ciecz eteryczną, wrzącą w  $+13$ . Jodek metylu jest cieczą bezbarwną, brunatniejącą na powietrzu, wrzącą w  $+45^\circ$ .

Octan metylu  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_3 \} \text{O}_2$ . Ciecz bezbarwna, przyjemnego, eterycznego zapachu, c. wł. 0,91, rozpuszcza się w wodzie, alkoholu i eterze. Siarczan metylu. Ciecz oleista, zapachu czosnkowego, wre w  $188^\circ$ . Kwas metylosiarczany ( $\text{SO}_3\text{C}_2\text{H}_3\text{O} + \text{SO}_3\text{HO}$ ). Bezbarwne kryształy, rozpuszczalne w wodzie.

Cynk metyl  $\text{ZnC}_2\text{H}_3$  jest bardzo podobny do cynketylu, zapala się na powietrzu, i rozkłada działaniem wody na kwasorodek cynku i wodorodek metylu.

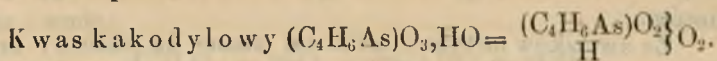
Arsenodwumetyl  $\text{AsC}_4\text{H}_6$  (kakodyl). Kakodyl był po cyanie pierwszym rodnikiem organicznym, który wydzielony został w stanie odosobnionym. Odkrył i zbadał go *Bunsen*. W swoim czasie prace *Bunsena* nad kakodylem, miały wielki wpływ na rozwój chemii organicznej. Nuzwisko „kakodyl” pochodzi od nadzwyczajnie nieprzyjemnego zapachu, który związki jego posiadają (*κακος*, źle i *οδειν* pachnąć).

Kwasorodek kakodylu ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{As}$ )O, tworzy się przy destylacji octanu potazu z kwasem arsenikowym:



Jest to ciecz bezbarwna, przenikliwego, odrażającego zapachu, przypominającego cokolwiek zapach wodorodu arsenikowego. Kwasorodek kakodylu wre w 150°, krzepnie w —23°, w wodzie jest nierozpuszczalny, na powietrzu zapala się, i płonie białym płomieniem. Na kwasorodki metalów szlachetnych działa redukcyjnie, przechodząc w kwas kakodylowy. Z kwasami wydaje sole krystalizujące po części. Kwasorodek kakodylu i związki jego, są silną trucizną.

Rodnik kakodyl otrzymuje się działaniem cynku lub żelaza na chlorek kakodylu. Jest to ciecz bezbarwna, cięższa od wody i w niej nierozpuszczalna. Zapach ma przykry, działanie na organizm trujące; wre w 170°, krzepnie w —6°; na powietrzu zapala się.

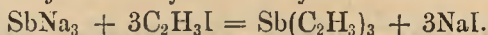


Otrzymuje się działaniem rozcieńczonego kwasu saletrzanego na kakodyl i na kwasorodek kakodylu, lub lepiej działaniem kwasorodniku merkuryusza na kakodyl. Kwas kakodylowy krystalizuje w bezbarwne pryzmy, które się rozplywają w wilgotnym powietrzu. Działanie jego nie jest weale trujące, pomimo znacznej ilości zawartego w nim arsenu. Arsen znajduje się tu w rodniku, który się w organizmie nie rozkłada, inne zaś związki kakodylu są truciznami tylko z powodu ich wielkiego powinowactwa do kwasorodu, i sprowadzanego przez to zniszczenia samej tkanki organicznej. Kwas saletrzany i inne środki ukwasaradniające drogą mokrą, nie działają na kwas kakodylowy. Z soli kwasu kakodylowego, niektóre otrzymać się dają w stanie krystalicznym.

Oprócz powyżej wymienionych związków kakodylu znamy jeszcze wiele innych, jak chlorek, bromek, jodek, siarek, siarczyk, cyanek (p. związki cyanu), i t. p. Cyanek kakodylu jest tak silną trucizną, że kilka gramów tej cieczy rozlanych w pokoju, sprowadzić może symptomata otrucia u osób powietrzem tego pokoju oddychających.

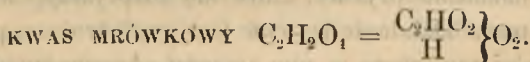
Stibmetyl  $\text{SbC}_6\text{H}_9 = \text{Sb} \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_3 \end{cases}$  (*Landolt*), otrzymuje

się działaniem jodku metylu na antymonek sodu:

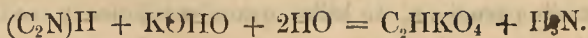


Jest to ciecz bezbarwna, właściwego zapachu, w wodzie nierozpuszczalna, dymiąca, a następnie zapalająca się na powietrzu. Działaniem jodku metylu na stibmetyl, otrzymuje się jodek stibmetylinu ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{I} + \text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_3)_3 = \text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_3)_4\text{I}$ ), który z kwasorodkiem srebra daje jodek srebra, i odpowiadającą amonii zasadę, *Stibmetylinę*  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_3)_4\text{O}, \text{HIO}$ . Zasada ta jest masą krystaliczną, zbliżającą się bardzo w powierzchowności swjej i własnościach do potażu gryzącego; rozpuszcza naskórek, smak i reakcyę ma silnie alkaliczną, na powietrzu przyciąga kwas węglany, amoniak wypędza ze związków. Sole stibmetyliny są równokształtne z solami potażu, i pomimo znacznej ilości zawartego w nich antymonu nie sprowadzają wymiotów.

Ze związków metylu z metalami znane są jeszcze: arsenotrymetyl, arsenometylina, cynmetyl, merkmetyl, telluri i selenmetyl.



Kwas ten tworzy się przez ukwasorodnienie alkoholu metylowego; aldehyd formylowy, który powinien tu być stopniem pośrednim ukwasorodnienia, jest nieznan w stanie odosobnionym. Kwas mrówkowy znajduje się gotowy w mrówkach i innych owadach, we włoskach pokrzywy, w igielkach sosny, i nareszcie w pocie zwierzęcym. Kwas mrówkowy tworzy się następnie przy ukwasorodnieniu wodoru węgla, materyj proteinowych, materyj w klej zmiennych, olejku terpentynowego i t. p., przy rozkładzie kwasu pruskiego z wodą, lub nadmiarem alkaliów:

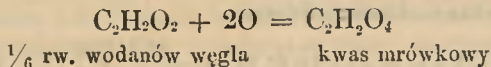


kwas pruski

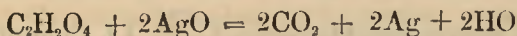
mrówkan potażu

Najłatwiej otrzymuje się kwas mrówkowy z krochmalu,

przez destylację z kwasem siarczanym i braunszteinem; destylat nasyca się kwasorodkiem ołowiu, krystalizuje i rozkłada przez siarkowodoród; tworzenie się jego z wodorów węgla uwydatnić sobie można następującym szematem:

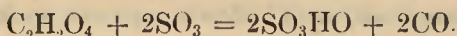


Kwas mrówkowy jest cieczą bezbarwną, c. wl. 1,23, zapachu przenikliwego, mającą wszystkie własności silnego kwasu. Niżej 0° krystalizuje w bezbarwne blaszki. Wre w 100°. Na kwasorodki metali szlachetnych działa redukująco, i wydziela je z roztworów ich soli, przechodząc sam w kwas węglany:



Z roztworu sublimatu kwas mrówkowy strąca najprzód kalomel, po zagotowaniu merkuryusz metaliczny.

Kwas siarczaný stężony rozkłada go na niedokwas węgla i wodę:



*Berthélot* wykazał niedawno, że z niedokwasu węgla, kwas mrówkowy odrodzić się daje. Mówiliśmy już przy elaylu, że *Berthélot* otrzymał z niego alkohol. Formuła elaylu różni się od formuły alkoholu, o dwa równoważniki wody mniej. Ten sam stosunek zachodzi między niedokwasem węgla i kwasem mrówkowym:  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 - 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CO}$ . Ogrzewając w kąpieli wodnej, przez kilka dni, balon zatopiony, napelnlony niedokwasem węgla, i zawierający małą ilość zwilgoconego wodoru potażu, znajdujemy po otwarciu, że niedokwas węgla został zabsorbowany; potaż zaś zawiera mrówkan potażu, który przy destylacji z rozcieńczonym kwasem siarczanym, daje kwas mrówkowy, otrzymany tym sposobem z materij nieorganicznych. Mrówkan wapna lub baryty, daje przy suchej destylacji oprócz wodorodku metylu, elayl i tritylen ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), z których działaniem kwasu siarczanego otrzymać się dają *na drodze nieorganicznej* odpowiednie alkohole, a z nich mnóstwo związków pokrewnych (*Berthélot*).

Sole kwasu mrówkowego są wszystkie rozpuszczalne w wodzie, charakteryzując się działaniem redukcyjnym na związki metalów szlachetnych. Mrówkan ołowiu jest trudno rozpuszczalny w wodzie (w 36 cz.) i nierozpuszczalny w alkoholu, co go od octanu ołowiu odróżnia.

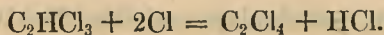
Mrówkan metylu  $C_4H_4O_4 = \left. \begin{matrix} C_2HO_2 \\ C_2H_3 \end{matrix} \right\} O_2$ , jest cieczą bezbarwną, c. wl. 0,94; zapach ma podobny do aromatu araku, wre w 38°.

Z produktów substytucji grupy metylu, najważniejszy jest chlornik formylu  $C_2HCl_3$ , znany powszechnie pod nazwą *chloroformu*. Według racjonalnego składu, zdaje się on być chlorkiem metylu dwuchlorowym  $C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl_2 \end{matrix} \right. Cl$ . Chloroform tworzy się działaniem chloru, na chlorek lub na wodorodek metylu, i przy destylacji z chlorkiem wapna ( $CaOClO + CaCl$ ) rozmaitych związków organicznych, jak alkohol zwyczajny, alkohol metylowy, aceton, olejek terpentynowy i cytrynowy, które w wewnętrznej swej budowie zapewne spokrewnione są z grupą metylu.

Zwykle otrzymuje się chloroform przez destylację 3 cz. alkoholu, z 100 cz. wody i 50 cz. chlorku wapna. Z destylatu strąca się go przez wodę, i rektyfikuje z chlorkiem wapienia, a na koniec dla zupełnego oczyszczenia z stężonym kwasem siarczanym, który go nie rozpuszcza i nie nadweręża. Chloroform otrzymany z alkoholu drzewnego, często zawiera inne chlorki jako domieszania, pochodzące z nieczystości handlowego alkoholu metylowego; domieszania te czynią go czasem szkodliwym przy wdychaniu.

Chloroform jest cieczą bezbarwną, c. wl. 1,48, przyjemnego, eterycznego zapachu, smaku słodkiego. Wre w 60,8°. W wodzie jest nierozpuszczalny, z alkoholem i eterem miesza się we wszystkich stosunkach. Pali się z trudnością zielonym płomieniem. Wdychany sprowadza zupełne odurzenie i utratę czucia. Chloroform rozpuszcza fosfor, siarkę, jod, brom, tłuszcze, żywice, kauczuk i t. p. ciała, które są rozpuszczalne w eterze. Działaniem chloru, chloroform przechodzi w dwuchlorek węgla:





Działaniem potażu gryzącego, w mrówkan potażu i chlorrek potasu :



Od czasu jak *Simpson* polecił chloroform, zamiast eteru jako środek anestetyczny, użycie jego stało się powszechném. Dobry chloroform powinien opadać na dno w kwasie siarczanym c. wł. 1,4 (w przeciwnym razie zawiera alkohol lub eter); przy ogrzewaniu z dwuchromianem potażu i kwasem siarczanym nie powinien wydzielać kwasorodniku chromu i nabierać przez to koloru zielonego (alkohol), nie powinien być bardzo palny (etery), nie powinien dawać osadu z saletranem srebra (chlorki), i nie powinien brunatnieć z potażem gryzącym (aldehyd).

Jodoform i bromoform  $C_2HI_3$  i  $C_2HBr_3$ , tworzą się działaniem jodu lub bromu i alkaliów na materye wyżej wyliczone, dające z chlorkiem wapna chloroform. Jodoform tworzy żółte luszczyki, mające zapach szafranu, nierozpuszczalne w wodzie, topiące się w  $115^{\circ}$ . Bromoform stanowi ciecz bezbarwną, bardzo przyjemnego, korzennego zapachu, smaku słodkiego, c. wł. 2,13.

Oprócz powyższych, znane są: bromojodoform  $C_2H \left. \begin{matrix} Br_2 \\ I \end{matrix} \right\}$

i jodocyanoform  $C_2H \left. \begin{matrix} I_2 \\ Cy \end{matrix} \right\}$

Dwuchlorek węgla  $C_2Cl_4$ . Otrzymuje się działaniem chloru na wodorodek metylu, na chloroform, lub na siarczyk węgla. Ciecz bezbarwna, eterycznego, kamforowego zapachu, c. wł. 1,56; wre w  $77^{\circ}$ . Roztwór jego alkoholowy przechodzi działaniem amalgamatu potasu, przez stopnie: chloroformu  $C_2HCl_3$ , chlorku metylu jednochlorowego  $C_2H_2Cl_2$  i chlorku metylu  $C_2H_3Cl$ , w wodorodek metylu  $C_2H_4$  (*Melsen's*).

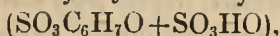
#### GRUPPA TRITYLU.

Alkohol tritylowy  $C_6H_5O_2 = C_6H_7 \left. \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \right\} O_2$  (*Wurtz*).

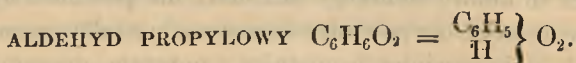
Znajduje się w fuzlu spirytusu otrzymanego z lodyg winogron;

część tego fuzlu, przechodząca między 95—100°, składa się głównie z tego alkoholu. Jest to ciecz bardzo przyjemnego zapachu, lżejsza od wody, rozpuszczalna w niej, ale nie mieszająca się już we wszystkich stosunkach; wre w 97°.

Przy pomieszeniu alkoholu tritylowego z kwasem siarczanym stężonym, tworzy się kwas tritylosiarczany



którego sól potażowa krystalizuje z alkoholu w bezbarbne igielki, łatwo rozpuszczalne w wodzie.



Znajduje się wraz z aldehydem zwyczajnym, między produktami tworzącymi się przy ukwasorodnieniu materij proteinowych, za pomocą dwuchromianu potażu i kwasu siarczanego. Jest to ciecz bezbarwna, obojętna, eterycznego zapachu, wre w 55°; przez ukwasorodnienie przechodzi w kwas propionowy.

Propylen (wodorodek propylu). Węglowodór ten odpowiadający elaylowi w grupie etylu, tworzy się przy przepuszczaniu par alkoholu amyłowego przez rury rozgrzane do czerwoności, przy destylacji suchej mrówkanów, octanów i walerynianów alkalicznych, i przy działaniu jodu i fosforu na glicerynę ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ). Jest to gaz bezbarwny, duszącego zapachu, przypominającego elayl, smaku słodkiego c. wł. 1,498. Przez silne ciśnienie może być skroplony. Woda rozpuszcza  $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{10}$  obj., alkohol 12—13 objętości propylenu. Kwas siarczany bezwodny absorbuje go jak wszystkie węglowodory składu  $\text{C}_{2n}\text{H}_{2n}$  i roztwór ten działaniem wody daje alkohol tritylowy (*Berthélot*). Z chlorem, bromem i jodem wy daje propylen związki odpowiadające związkom elaylu.

Jodek propylu  $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$  tworzy się działaniem jodu na propylen, i obok propylenu przy działaniu jodu i fosforu na glicerynę. Jest to ciecz bezbarwna, zapachu czosnkowego, w wodzie nierozpuszczalna, wre w 101°. Związek ten jest interesujący pod tym względem, że przy ogrzewaniu z siarko-



fermentacyi zgnilój i t. p. W stanie chemicznój czystości najłatwiej otrzymać można kwas propionowy z cyanku etylu działaniem potażu gryzącego (p. nitryle).

Nazwisko kwasu propionowego pochodzi ztąd, że kwas ten uważany był w szeregu kwasów jednorodnych pokrewnych z alkoholami, za pierwszy kwas tłusty (*πρωτος*, pierwszy i *πιον*, tłuszcz), ponieważ nie miesza się już z wodą we wszystkich stosunkach jak kwas mrówkowy i octowy, ale zbiera się na wodzie nasyconej nim w oleistych kroplach, a sole jego posiadają połysk tłuszczom właściwy.

Kwas propionowy jest cieczą bezbarwną, silnie kwaśną, posiadającą jednocześnie zapach kwasu masłowego (zjełczalego masła) i octowego. Wre w 140°. Sole jego są rozpuszczalne w wodzie, i z roztworów tych krystalizują za odparowaniem. Propylan srebra krystalizuje w małe igielki, nie czerniejące prawie wcale na powietrzu. Propylan etylu  $C_{10}H_{10}O_4 = \left. \begin{matrix} C_6H_5O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix} \right\} O_2$  ma zapach rumu, wre w 101°.

Kwas nitropropionowy  $C_6H_5NO_8 = C_6 \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ NO_4 \end{matrix} \right. O_4$  jest cieczą oleistą, koloru żółtego, zapachu aromatycznego, smaku słodkiego, trudno rozpuszczalną w wodzie. Sole tego kwasu mają również kolor żółty, za ogrzaniem zapalają się z słabą detonacją.

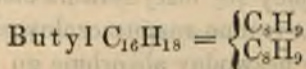
Bezwodnik kwasu propionowego  $C_{12}H_{10}O_6 = \left. \begin{matrix} C_6H_5O_2 \\ C_6H_5O_2 \end{matrix} \right\} O_2$  stanowi ciecz bezbarwną, nieprzyjemnego zapachu, nierozpuszczalną w wodzie. Wre w 165°.

Propion  $C_{10}H_{10}O_2 = \left. \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix} \right\} O_2$ , odpowiadający acetonowi w grupie acetylu, tworzy się przy suchej destylacyi propylanu wapna. Ciecz bezbarwna, przyjemnego zapachu, nierozpuszczalna w wodzie, wre w 100°. Działaniem kwasu saletrzanego przechodzi w kwas propionowy. Z dwusiarkonami alkalicznymi wydaje związki krystaliczne. Przy suchej destylacyi wodoru węgla, tworzy się obok acetonu ciecz eteryczna, przyjemnego zapachu, którą nazywano *metacetonem*, uważając ją za aceton kwasu propionowego.

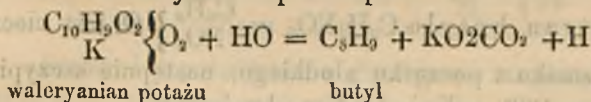
Podług *Schwartz*a metaceton jest mieszaniną wielu związków formuły ogólnej  $C_n H_{n-3} O_3$  jak np.  $C_{14} H_{11} O_3$ ,  $C_{18} H_{15} O_3$ ,  $C_{20} H_{17} O_3$  i  $C_{28} H_{25} O_3$ . Związki te zawierają mają grupę  $C_{12} H_9 O$  w połączeniu z aldehydami kwasów tłuszczowych np.

$C_{12} H_9 O + C_2 H_2 O_2 = C_{14} H_{13} O_3$ ,  $C_{12} H_9 O + C_6 H_6 O_2 = C_{18} H_{15} O_3$ . Ztąd się tłumaczy dla czego metaceton działaniem środków ukwasaradniających wydaje kwas mrówkowy, octowy, propionowy i t. p.

#### GRUPPA BUTYLU



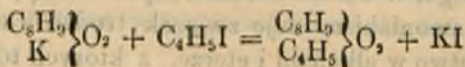
Tworzy się przy działaniu potasu na jodek butylu, i przy rozkładzie waleryanianu potażu przez strumień elektryczny:



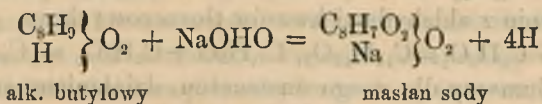
Płyn bezbarwny, eterycznego zapachu, lżejszy od wody i w niej nierozpuszczalny, wre w  $105^\circ$ .

#### ALKOHOL BUTYLOWY (*Wurtz*).

Znajduje się w fuzlu spirytusu otrzymywanego z melasów buraczanych. Jest to ciecz bezbarwna, c. wł. 0,8032, podobna do alkoholu amyłowego, ale mająca zapach przyjemniejszy. Pali się jasnym płomieniem, wre w  $109^\circ$  (?) i rozpuszcza się w  $10\frac{1}{2}$  cz. wody w  $+18^\circ$ . Potas wywieńtuje z alkoholu butylowego wodoród i tworzy eter butylu potażowy  $\begin{array}{c} C_8 H_9 \\ K \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} C_8 H_9 \\ K \end{array}} \right\} O_2$ , który działaniem jodku etylu przechodzi w eter butylo-etylowy:



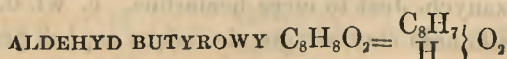
Alkohol butylowy puszcza kroplami na ogrzaną sodę kaustyczną z wapnem, przechodzi w kwas masłowy



Pomieszany z kwasem siarczanym alkohol butylowy, daje kwas butylo-siarczany, którego sole krystalizują z łatwością, i posiadają połysk tłuszczów krystalicznych. Ogrzewany z kwasem siarczanym stężonym, alkohol ten wydaje *butylen*  $\text{C}_4\text{H}_8$ , gaz skraplający się niżej zera na ciecz bezbarwną c. wł. 1,94. W wodzie jest trudno rozpuszczalny, łatwiej w alkoholu. Kwas siarczany bezwodny absorbuje go chętnie. Z chlorem i bromem, butylen daje związki:  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$  i  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$ , z których pierwszy wrze w  $123^\circ$ , drugi w  $160^\circ$ .

Saletran butylu  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_3 = \text{C}_4\text{H}_9 \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{NO} \end{array} \right\} \text{O}_2$  jest cieczą bezbarwną, smaku z początku słodkiego, następnie szczypiącego; wrze w  $130^\circ$ , pali się bladym płomieniem.

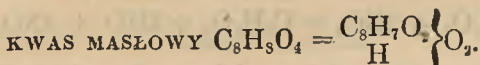
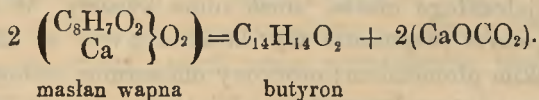
Węglan butylu  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3 = \text{C}_4\text{H}_9 \left\{ \begin{array}{l} \text{CO}_2 \\ \text{CO} \end{array} \right\} \text{O}_2$ , otrzymany działaniem węglanu srebra na jodek butylu, jest cieczą przyjemnego zapachu, lżejszą od wody, wrzącą w  $190^\circ$ . Octan butylu ma zapach bardzo przyjemny, punkt wrzenia w  $114^\circ$ . Chlorek butylu wrze w  $70^\circ$ . Bromek w  $89^\circ$ . Jodek w  $121^\circ$ .



Znajduje się wraz z aldehydem propylowym między produktami ukwasorodnienia materij proteinowych przez kwas siarczany i braunsztein; tworzy się również przy działaniu nadkwasorodnika ołowiu ( $\text{PbO}_2$ ) na leucynę. Płyn eteryczny, smaku palącego, w wodzie trudno rozpuszczalny, wrze między  $68$  a  $75^\circ$ . Z amoniakiem daje związek trudno rozpuszczalny w wodzie, łatwo w alkoholu i eterze, z których to roztworów

krystalizuje przy odparowywaniu w wielkich bezbarwnych kryształach.

Przy suchej destylacji masłanu wapna tworzy się ciecz izomeryczna z aldehydem butyrowym, ale różna w własnościach i znana pod nazwą *butyralu*. Butyral ma zapach przenikliwy, wre w 95°, w wodzie jest trudno rozpuszczalny, z amoniakiem się nie łączy; działaniem kwasu saletrzanego wydaje kwas nitropropionowy. Obok butyralu tworzy się przy destylacji suchej masłanu wapna i *butyron*  $C_{14}H_{14}O_2$ , będący acetonem tej grupy:

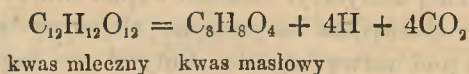


Stanowi w połączeniu z gliceryną, znajdującą się we wszystkich tłuszczach naturalnych, główną część składową masła. Kwas masłowy znajduje się oprócz tego w cieczy między-muskularnej i w innych cieczach zwierzęcych, tworzy się przy gniciu materij proteinowych, przy fermentacji zgniłej wodoranów węgla, sprowadzonej przez materje proteinowe, przy działaniu kwasu saletrzanego na kwas olejowy, przy pewnych rozkładach kwasu winnego, jabłkowego, bursztynowego, koniiny (*Blyth*), nikotyny (*Zeise*) i t. p. procesach.

Z masła kwas masłowy otrzymany być może przez zmydlenie za pomocą potażu, dystylację utworzonego mydła z rozcieńczonym kwasem siarczanym, i nasycenie barytą destylatu, który składa się głównie z kwasu masłowego, kapronowego i kapryłowego. Masłan baryty najłatwiej z nich rozpuszczalny, pozostaje w ługu pokrystalicznym i może być rozłożony przez kwas siarczany.

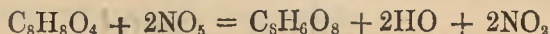
Łatwiej jeszcze otrzymać można kwas masłowy z cukru, pozostawiając roztwór jego pomieszany z serem zgnitym i kredą w ciepłym miejscu w temperaturze około 35°. Najprzód

tworzy się z cukru kwas mleczny, który następnie przechodzi z wywiązaniem wodorodu i kwasu węglanego, w kwas masłowy :



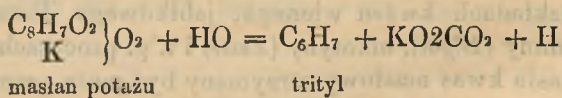
Owoce rośliny *Ceratonia siliqua*, znane powszechnie pod nazwą chleba świętojańskiego, dają przy destylacji z kwasem siarczany m kwas masłowy.

Kwas masłowy jest płynem bezbarwnym, c. wł. 0,90; zapach ma zjełczałego masła, smak silnie kwaśny. W wodzie, alkoholu i eterze rozpuszcza się z łatwością; wrze w 164°, pali się niebieskim płomieniem; otoczony mieszaniną stałego kwasu węglanego i eteru krystalizuje; działaniem kwasu saletrzanego, kwas masłowy przechodzi w kwas bursztynowy:



Działaniem chloru daje produkta podstawienia  $C_8H_6Cl_2O_4$  i  $C_8H_4Cl_4O_4$ , a w końcu kwas szczawiowy.

Sole kwasu masłowego są po większej części łatwo rozpuszczalne w wodzie i łatwo krystalizujące; rzucone na wodę nabierają ruchu obrotowego, w którym pozostają aż do rozpuszczenia; w wilgotnym stanie mają zapach masła; roztwory ich wystawione na działanie silnego prądu elektrycznego, dają rodnik grupy poprzedniej, trityl:

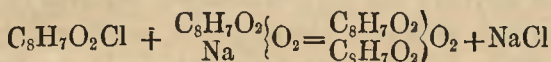


Butylan metylu  $C_{10}H_{10}O_4 = \left. \begin{array}{l} C_8H_7O_2 \\ C_2H_3 \end{array} \right\} O_2$ , ma zapach renetek, wrze w 93°. Butylan etylu zwany pospolicie eterem masłowym, otrzymuje się przez destylację maslanu potażu, z kwasem siarczany m i alkoholem. Zapach ma bardzo przyjemny, jednakowy z aromatem rumu w którym się znajduje i do którego sztucznej fabrykacji jest używany. Wrze w 113°.

Chlorek butyrylu  $C_8H_7O_2, Cl$  (*Gerhardt*). Otrzymuje się działaniem chlorniku fosforu na maslan sody. Chlorek



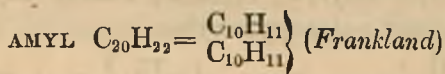
butyrylu jest płynem bezbarbnym, dymiącym na powietrzu; zapach ma przypominający jednocześnie kwas solny i masłowy, na które działaniem wody przechodzi. Wre w 95°; destylowany z masłanem sody, chlorek butyrylu daje bezwodnik kwasu masłowego.



chlorek butyrylu    masłan sody    bezw. kw. masłowego.

Bezwodnik ten jest cieczą lżejszą od wody, zapach ma podobny do zapachu eteru masłowego; wre w 190°, na powietrzu przechodzi powoli przez przyciąganie wody w kwas masłowy.

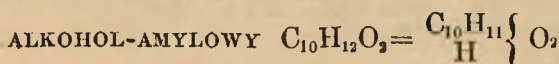
#### GRUPPA AMYLU



Otrzymuje się działaniem cynku na jodek amylu w temperaturze 160°—180°, lub działaniem prądu elektrycznego na kapronian potażu.

Płyn bezbarwny, eteryczny, c. wł. 0,77, w wodzie nierozpuszczalny. W zwyczajnej temperaturze amył nie daje się zapalić. Działaniem kwasu saletrzanego przechodzi częściowo w kwas waleryanowy.

Wodorodek amylu  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}, \text{H}$ , tworzy się jako produkt uboczny przy działaniu cynku na jodek amylu. Ciecz bezbarwna, zapachu chloroformu, nierozpuszczalna w wodzie; pali się jasnym, białym płomieniem.



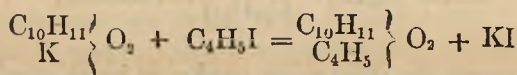
Alkohol ten tworzy się zawsze jako produkt uboczny  
Chem. org.



przy otrzymywaniu spirytusu z ziarn zbożowych lub kartofli, i stanowi to, co powszechnie nazywają fuzlem wódki kartoflanej. Z fuzlu pozostającego w gorzelniach w znacznej ilości, otrzymany być może przez destylację częściową; wszystko co przechodzi w temperaturze 132° jest alkoholem amyłowym.

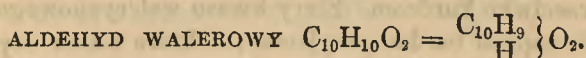
Alkohol amyłowy jest płynem oleistym, bezbarwnym, posiadającym zapach właściwy, nieprzyjemny, smak palący, c. wł. 0,8184. Wre w 132°, pary jego pobudzają do kaszlu. W —20° alkohol amyłowy krystalizuje. W wodzie jest trudno rozpuszczalny, łatwo w alkoholu i eterze. Przez ukwasorodnienie przechodzi w kwas waleryanowy; w ogóle w zachowaniu chemicznym przedstawia zupełną prawie analogię z alkoholem zwyczajnym. Alkohol amyłowy używany bywa w niektórych okolicach zamiast spirytusu do palenia w lampach, a to w stanie nieczystym, w jakim pozostaje przy otrzymywaniu spirytusu w gorzelniach.

Eter amyłowy  $C_{20}H_{22}O_2$  ma zapach przyjemny, wre w 176°. Eter etylo-amyłowy  $C_{14}H_{16}O_2$  tworzy się działaniem jodku etylu na eter potażowy amyłu:



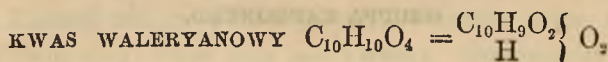
Ciecz oleista, wrząca w 112°.

Prawie wszystkie związki amyłu, odpowiadające opisanym związkom etylu są znane, i w podobny sposób jak tamte otrzymane zostały. Ich punkta wrzenia są znacznie wyższe, i zwykle różniące się o mniej więcej 60°, od punktów wrzenia odpowiednich związków etylu. Chlorek amyłu  $C_{10}H_{11}Cl$  otrzymuje się przez destylację alkoholu amyłowego z kwasem solnym. Ciecz bezbarwna, aromatycznego zapachu, nierozpuszczalna w wodzie, wre w 102°. Mrówkan amyłu ma zapach jabłek. Octan i masłan amyłu mają również zapach bardzo przyjemny. Amylen  $C_{10}H_{10}$  jest cieczą bezbarwną, zapachu niemiłego; wre w 35°; kwas siarczany bezwodny absorbuje go z łatwością.



Tworzy się przy ukwasorodnieniu alkoholu amyłowego za pomocą dwuchromianu potażu i kwasu siarczanego, i przy ukwasorodnieniu glutenu za pomocą kwasu siarczanego i braunszteinu.

Płyn bezbarwny, smaku ostrego, zapachu jabłek. Pary jego działają dusząco. Wre w 97°. Od wody jest lżejszy i nierozpuszczalny w niej. Na powietrzu przechodzi prędko w kwas waleryanowy; z amoniakiem daje bezbarwne kryształy, nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczalne w alkoholu i eterze. Związki jego z dwusiarkonami alkaliów są krystaliczne i w wodzie trudno rozpuszczalne.



Znajduje się w korzeniu waleryany (*Radix valeriana*), w tłuszczu delfinów, w jagodach i korze z *Viburnum opulus*, w korzeniach rozmaitych roślin jak *Angelica*, *Athamanta orcoselinum*, *Asa foetida* i t. p. Kwas waleryanowy tworzy się jeszcze przez ukwasorodnienie alkoholu amyłowego: przy ukwasorodnieniu materyj proteinowych, materyj w klej zmiennych, przy traktowaniu tych materyj, leucyny lub indyga, stopionym wodanem potażu, przy działaniu kwasu saletrzanego na kwas olejowy i t. p. procesach.

Kwas waleryanowy jest cieczą oleistą, bezbarwną, zapachu starego sera (zapach ten pochodzi w samą rzecz głównie od kwasów tłuszczowych), reakcyi kwaśnej, c. wl. 0,94. Kwas waleryanowy jest dość trudno rozpuszczalny w wodzie (w 30 częściach), łatwo w alkoholu i eterze; wre w 132°, pali się białym płomieniem. Walerany alkaliów nie krystalizują. Waleran baryty może być otrzymany w łuszczkach krystalicznych, mających połysk tłuszczów. Waleran cynku krystaliczny rozpuszcza się w 50 cz. wody zimnej, łatwiej w alkoholu;

używany on był przez niektórych lekarzy jako środek łagodzący przeciwko kurczom. Etery kwasu waleryanowego mają wszystkie zapach bardzo przyjemny; niektóre z nich używane były do naśladowania zapachu naturalnego owoców. Tak np. waleran amylu stanowi sztuczny olejek jabłkowy; zapach gruszek naśladowano roztworem wodnym octanu amylu i octanu etylu. Do mydeł toaletowych olejki te nie mogą być używane z powodu rozkładu, którego doznają działaniem alkaliów.

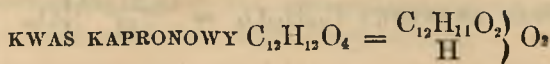
Bezwodnik kwasu waleryanowego  $C_{20}H_{18}O_6 = \left. \begin{matrix} C_{10}H_9O_2 \\ C_{10}H_9O_2 \end{matrix} \right\} O_2$ ,  
 jest cieczą obojętną, bezbarwną, lżejszą od wody, zapachu jabłek, wrzącą w  $215^{\circ}$ . Pary jego pobudzają do kaszlu, woda wrząca przeprowadza go powoli, potaż gryzący bardzo prędko w kwas waleryanowy.

#### GRUPPA KAPRONYLU.

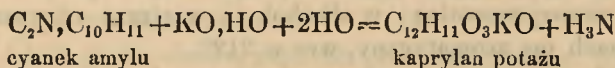
Rodnik tej grupy  $C_{24}H_{26} = \left. \begin{matrix} C_{12}H_{13} \\ C_{12}H_{13} \end{matrix} \right\}$  otrzymuje się działaniem prądu elektrycznego na enantylan potażu ( $C_{14}H_{13}O_3KO$ ) w stanie bezbarwnego, aromatycznego olejku nierozpuszczalnego w wodzie, wrzącego w  $202^{\circ}$  (Wurtz).

ALKOHOL KAPRONOWY  $C_{12}H_{24}O_2 = \left. \begin{matrix} C_{12}H_{23} \\ H \end{matrix} \right\} O_2$ .

Znajduje się wraz z innymi alkoholami w fuzlu spirytusu otrzymanego z łodyg winogron. Jest to ciecz bezbarwna, nierozpuszczalna w wodzie, wrząca w  $148^{\circ}$ . Działaniem stopionego wodoru potażu, przechodzi w kwas kapronowy. Z kwasem siarczanym daje kwas kapronosiarczan, którego sól potażowa krystalizuje w bezbarwne łuszczyki.



Znajduje się w połączeniu z gliceryną w maśle, w oleju kokosowym i w niektórych serach; tworzy się przy ukwasorodnieniu kwasu enantylowego, olejowego i sernika, i przez działanie potażu gryzącego na cyanek amylu :

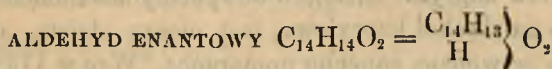


Trzy kwasy: kapronowy  $C_{12}H_{24}O_2$ , kaprylowy  $C_{16}H_{32}O_2$  i rutyłowy  $C_{20}H_{40}O_2$ , znajdujące się w maśle, rozdzielone być mogą przez porządkową krystalizację ich soli barytowych; sól pierwszego kwasu jest najłatwiej, drugiego trudniej, trzeciego najtrudniej w wodzie rozpuszczalna.

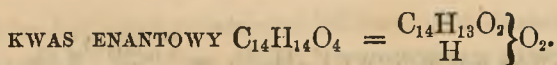
Kwas kapronowy jest cieczą bezbarwną, oleistą; c. wł. 0,92. Zapach ma przypominający jednocześnie kwas octowy i pot zwierzęcy; smak jego jest kwaśny. Rozpuszcza się dopiero w 96 cz. wody, łatwo w alkoholu; wre w 198°. Etery kwasu kapronowego mają zapach przyjemny, punkt wrzenia wysoki. Bezwodnik tego kwasu jest cieczą obojętną, lżejszą od wody, zapachu oleju kokosowego.

#### GRUPPA ENANTYLU

Alkohol tej grupy jest dotychczas nieznan.



Tworzy się przy suchej destylacji olejku rycynowego. Ciecz bezbarwna, właściwego zapachu, nierozpuszczalna w wodzie. Wre w 156°, na powietrzu przyciąga kwasoród i przechodzi w kwas enantowy; sole srebra redukuje, z amoniakiem i dwusiarkonami alkalicznymi daje związki krystaliczne.

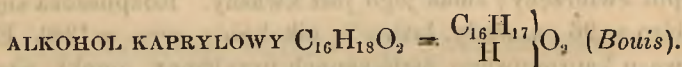


Kwas enantowy otrzymany być może działaniem kwasu saletrzanego na aldehyd enantowy lub na olejek rycynowy tworzy się on również przy działaniu tego kwasu na wosk, kwas olejowy i rozmaite tłuszcze.

Kwas enantowy jest cieczą bezbarwną, oleistą, w wodzie prawie nierozpuszczalną; w alkoholu i w eterze rozpuszcza się, zapach ma aromatyczny, wre w 212°.

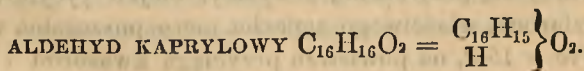
Tak zwany eter enantowy, nadający zapach właściwy winom wszelkiego rodzaju, nie jest eterem tego kwasu, ale zdaje się być eterem kwasu pelargonowego ( $C_{18}H_{18}O_4$ ). Jest to ciecz oleista, w wodzie prawie nierozpuszczalna, zapachu wina, smaku nieprzyjemnego; wre w 224°.

#### GRUPPA KAPRYLU.



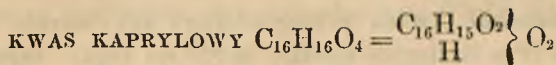
Otrzymuje się przez destylację olejku rycynowego z stężonym lugiem potażu gryzącego. Jest to olej bezbarwny, c. wł. 0,82, przyjemnego, aromatycznego zapachu, w wodzie jest nierozpuszczalny, w alkoholu i w eterze rozpuszcza się z łatwością, wre w 178°, pali się białym płomieniem. Ogrzewany z kwasem siarczanym alkohol kapryłowy wydaje węglowodoród *kaprylen*  $C_{16}H_{16}$ .

Chlorek kaprylu  $C_{16}H_{17}Cl$  otrzymany działaniem kwasu solnego na alkohol kapryłowy, jest cieczą oleistą, nierozpuszczalną w wodzie, zapachu pomarańcz. Wre w 175°.



Tworzy się z olejku rycynowego działaniem stopionego wodoranu potażu (*Bouis*). Jest to ciecz bezbarwna, w wodzie

nierozpuszczalna; wre w 171°, sole srebra redukuje, z dwusiarczkami alkalicznymi daje związki krystaliczne.



Znajduje się w maśle, w oleju kokosowym, w serze i w rozmaitych tłuszczach.

Ciecz gęsta, oleista, zapachu potu zwierzęcego. W +10° krystalizuje, w +14° znowu się topi; wre w 236°, rozpuszcza się w 400 częściach wody; z alkoholem i z eterem miesza się w każdym stosunku. Z soli kwasu kaprylowego tylko sole alkaliów są łatwo rozpuszczalne w wodzie. Kaprylan baryty krystalizuje w błyszczące łuszczyki, i rozpuszcza się w 50 cz. wody wrzącej. Kaprylan etylu  $\left. \begin{matrix} C_{16}H_{15}O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix} \right\} O_2$  otrzymuje się z roztworu kwasu kaprylowego w alkoholu, przez dodanie kwasu siarczanego, poczem wydziela się zaraz eter ten w postaci bezbarwnego oleju. Zapach jego przypomina zapach ananasa. Kaprylan etylu wre w 214°.

Bezwodnik kwasu kaprylowego (*Chiozza*) jest olejkiem lżejszym od wody, nieprzyjemnego zapachu, krzepnącym niżej 0°. Wre w 285°. Działaniem potażu przechodzi w kwas kaprylowy.

#### GRUPPA PALARGYLU.

Alkoholu i aldehydu tej grupy nie znamy.

Kwas pelargonowy  $C_{18}H_{18}O_4 = \left. \begin{matrix} C_{18}H_{17}O_2 \\ H \end{matrix} \right\} O_2$  znajduje się w liściach *Geranium* (Palargonium roseum), i tworzy się przy ukwasorodnieniu wielu tłuszczów przez kwas saletrzany (*Redtenbacher*); otrzymać go można między innymi produktami i z olejku rośliny *Ruta graveolens* przez gotowanie z kwasem saletrzanym (*Gerhardt*).

Ciecz oleista, bezbarbna, słabego zapachu, przypominającego kwas masłowy. Za oziębieniem kwas pelargonowy łatwo krystalizuje, wre w 206°, w wodzie jest nierozpuszczalny.

Bezwodnik kwasu pelargonowego krystalizuje w temperaturze 0° w bezbarbne igielki, w +5° się topi; zapach ma zjeleczalego masła.

GRUPPA RUTYLU.

ALDEHYD RUTYLOWY (Caprinaldehyd)  $C_{20}H_{20}O_2 = C_{20}H_{19} \left. \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\} O_2$

Aldehyd ten stanowi główną część składową olejku rośliny *Ruta graevolens* (Rautenöl) i otrzymany być z niego może w stanie chemicznej czystości, przez klócenie z dwusiarkonem potażu, i następny rozkład utworzonego związku krystalicznego przez jakikolwiek kwas mineralny.

Aldehyd rutyłowy jest cieczą oleistą, mającą zapach rośliny wyżej wymienionej. W—2° krystalizuje w błyszczące blaszki. Wre w 230°. Sole metali szlachetnych redukuje z łatwością. Z amoniakiem i dwusiarkonami alkalicznymi daje związki krystalizujące. Działaniem kwasu saletrzanego przechodzi w kwas rutyłowy, pelargonowy i inne kwasy niższe jednorodne z niemi.

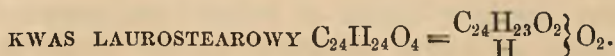
KWAS RUTYLOWY (Caprinsäure)  $C_{20}H_{20}O_4 = C_{20}H_{19}O_3 \left. \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\} O_2$

Znajduje się w maśle i w oleju kokosowym, i tworzy się działaniem kwasu saletrzanego na tłuszcze i na aldehyd rutyłowy.

Jest to masa krystaliczna, zapachu kozła, topiąca się w +27°, łatwo rozpuszczalna w alkoholu i eterze. W wodzie wrzącej rozpuszcza się w małej bardzo ilości; za oziębieniem wydziela się w łuszczkach krystalicznych. Z soli kwasu rutyłowego, niektóre krystalizują, jak sól barytowa i wapienna; po większej części są one trudno rozpuszczalne w wodzie.



GRUPPA LAURYLU.

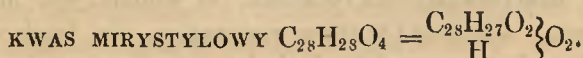


Kwas ten znajduje się w owocach bluszczu, w oleju kokosowym i w olbrocie. Z pierwszych otrzymuje się przez wytrawienie alkoholem, krystalizację, zmydlenie potażem i rozkład za pomocą kwasu.

Kwas laurostearowy krystalizuje w łuszczyki mające połysk tłuszczów, nierozpuszczalne w wodzie, łatwo rozpuszczalne w alkoholu i eterze, topiące się w 43°. Eter tego kwasu ( $C_{24}H_{23}O_3, C_4H_5O$ ), jest cieczą gęstą, oleistą, przyjemnego zapachu; krzepnie w  $-10^\circ$ , wrze w 269°.

W oleju kokosowym znajduje się między innymi kwas zwany *kokcynowym*, któremu wielu chemików daje formułę  $C_{26}H_{26}O_4$  t. j. formułę kwasu następującego bezpośrednio w szeregu kwasów tłuszczowych, po kwasie laurostearowym. Kwas kokcynowy krystalizuje z roztworu alkoholowego w igielki nierozpuszczalne w wodzie, topiące się w  $+25^\circ$ . Tylko jego sole z alkaliami są w wodzie rozpuszczalne. Kwas ten zdaje się być wszakże mieszaniną kilku związków, bo podania różnych chemików co do jego własności nie są zgodne ze sobą.

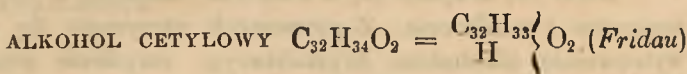
GRUPPA MIRYSTYLU.



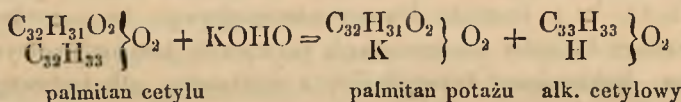
Znajduje się w maśle muszkatowém i w olbrocie. Masa biała, topiąca się w 53°, krzepnąca za oziębieniem w łuszczyki krystaliczne połysku perłowej macicy; rozpuszczalna w alkoholu i w eterze. W wyższej temperaturze może być w części bez rozkładu przedestylowaną. Eter kwasu mirysty-

lowego  $C_{28} \left. \begin{matrix} H_{57} \\ C_4H_5 \end{matrix} \right\} O_4$ , tworzy w temperaturze zwyczajnej bezbarbne kryształy.

GRUPPA CETYLU.



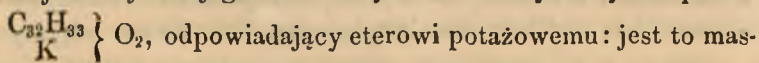
Eter cetylowy stanowi w połączeniu z odpowiadającym mu kwasem, z kwasem *palmitowym* ( $C_{32}H_{64}O_4$ ), najglówniejszą część składową olbrotu wielorybów. Olbrot jest więc palmitanem cetylu  $C_{64}H_{128}O_4 = \underset{C_{32}H_{33}}{C_{32}H_{31}O_2} \left\{ O_2 \right.$ , i działaniem potażu rozkładać się musi podług ogólnego sposobu zachowywania się eterów na palmitan potażu i alkohol cetylowy:



Tego rzeczywiście środka używa się dla otrzymania alkoholu cetylowego. Zmydla się olbrot roztworem alkoholowym, potażu i strąca za pomocą chlorku barytu palmitan baryty wraz z alkoholem cetylowym. Z osadu wyciąga się alkohol cetylowy spirytusem i przekrystalizowuje z eteru.

Alkohol cetylowy jest masą białą, krystaliczną, bez smaku i zapachu; topi się w 50°, w wyższej temperaturze może być destylowany bez rozkładu. W wodzie jest nierozpuszczalny, w alkoholu i w eterze rozpuszcza się bardzo łatwo. Zajmującą jest rzeczą jak alkohol ten w fizycznych własnościach tak dalece różny od alkoholu zwyczajnego, naśladuje go we wszystkich rozkładach chemicznych.

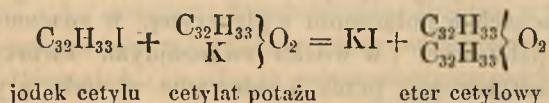
Potas wywięzuje z alkoholu cetylowego wodoród, zajmuje miejsce jego i tworzy tak zwany cetylat potażu



sa szara, topiąca się w 110°, nierozpuszczalna w wodzie; kwas solny rozkłada ją na chlorek potasu i alkohol cetylowy.

Działaniem jodu i fosforu na alkohol cetylowy, tworzy się jodek cetylu  $C_{32}H_{33}I$ . Bezbarwne kryształki, nierozpuszczalne w wodzie, topiące się w +25°.

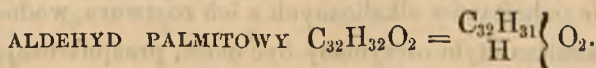
Jodek cetylu daje działaniem cetylatu potażu eter cetylowy:



Błyszczące luszczyki, rozpuszczalne w alkoholu i w eterze, topiące się w 55°. W 300° mogą być destylowane bez rozkładu.

Chlorek cetylu  $C_{32}H_{33}Cl$  otrzymany przez destylację alkoholu cetylowego z chlornikiem fosforu, jest cieczą oleistą, lżejszą od wody, na którą roztwór wodny potażu nie wywiera żadnego działania. Zmieszany w roztworze alkoholowym z siarkiem potasu, rozkłada się na chlorek potasu i siark cetylu, krystalizujący w luszczyki polysku srebra, topiące się w 57,5°. Z siarkowodanem potasu, chlorek cetylu rozkłada się na chlorek potasu i siarkowodan cetylu  $C_{32}H_{33}S + HS$ , krystalizujący w blaszki bezbarwne, topiące się w 50,5°. Roztwór alkoholowy siarkowodanu cetylu, daje osady w roztworach srebra i sublimatu. Kwasorodek merkuryusza nie działa nań wcale.

Ceten  $C_{32}H_{32}$ , otrzymany być może działaniem bezwodnego kwasu fosforowego na alkohol cetylowy. Jest to ciecz oleista, nierozpuszczalna w wodzie, wrząca w 275°.



Otrzymany być może z alkoholu cetylowego działaniem chromianu potażu i kwasu siarczanego. Masa krystaliczna,



brotu, znajdujący się i w oleju delfinów, zwany pospolicie *ce-  
tyną*, krystalizuje z roztworu w gorącym alkoholu w błyszczą-  
ce blaszki, bez smaku i zapachu, topiące się w 53,5°. Przy  
szybkim ogrzewaniu rozpada się na kwas palmitowy, ceten  
i wodę.

GRUPPA MARGARYLU.

W roku zeszłym doświadczenia *Heintza* wykazały, że  
kwas margarowy ( $C_{34}H_{34}O_4$ ), który znajdowano we wszy-  
stkich tłuszczach, i uważano powszechnie za należący do tej  
grupy, jest mieszaniną w równych ilościach powyżej opi-  
sanego kwasu palmitowego  $C_{32}H_{32}O_4$ , i następującego teraz  
kwasu stearowego  $C_{36}H_{36}O_4$ . Oba te kwasy dają się rozdzie-  
lić przez częściową krystalizację z alkoholu, lub częściowe  
strącenie za pomocą baryty.

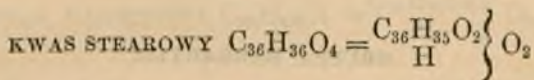
Dawniej już uważano, że kwas margarowy stanowił wy-  
jątek od ogólnego prawa, podwyższania się punktu topliwo-  
ści związków jednorodnych, w miarę powiększania się ilości  
równoważników węgla i wodorodu. Kwas palmitowy topi się  
w 62°, a ciało które uważano za kwas margarowy, zawierają-  
ce 2 rw. węgla i 2 rw. wodorodu więcej, miało punkt topliwo-  
ści w 60°, kiedy tenże koniecznie przypadaćby musiał między  
62° a 69°. Nieregularność ta tłumaczy się, jeżeli kwas mar-  
garowy jest mieszaniną dwóch kwasów, gdyż mieszaniny tłus-  
zczów posiadają na wzór aliażów metalicznych, szczególną  
własność niższego punktu topliwości, od tego, który przez  
obliczenie wypada jako średni, z punktów topliwości ciał skła-  
dających mieszaninę. Tak np. kwas palmitowy topi się w 62°,  
kwas stearowy w 69°.

Mieszanina 40 cz. kw. palmitowego i 60 cz. stearowego	topi się w 60,3°.
„ 70 „ „ 30 „ „	55,1°.
„ 90 „ „ 10 „ „	60,1°.

Największą różnicę pomiędzy mieszaninami tłuszczów,  
pokazuje pod tym względem mieszanina 30 cz. kwasu miry-  
stolowego, który sam topi się w 53,8° i 70 cz. kwasu lauro-

stearowego, który topi się w 43,6°. Mieszanina ta ma punkt topliwości w 35,1°.

GRUPPA STEARYLU.



Kwas ten znajduje się obok kwasu palmitowego, w połączeniu z gliceryną, we wszystkich prawie tłuszczach. Rozdzielenie tych dwóch kwasów jest operacją dosyć trudną i mozolną. Rozdzielenie za pomocą baryty opisaliśmy we wstępie do kwasów tłuszczowych. Równie dobrze daje się ono wykonać przez częściową krystalizację ich soli potażowych, z roztworu w alkoholu; stearan potażu jest daleko trudniej rozpuszczalny od palmitanu potażu. Kwas stearowy, z stearanu potażu wydzielony, musi być przekrystalizowany kilkakrotnie, dopóki punkt topliwości wziętej próby nie dojdzie do 69,2°.

Najłatwiej otrzymać można kwas stearowy czysty z masła kakaowego, w którym jest bardzo mało albo wcale nie ma kwasu palmitowego. Po zmydleniu tego tłuszczu i rozkładzie mydła przez kwas siarczany, oddziela się kwas stearowy od olejowego przez krystalizację z alkoholu; kwas olejowy nie krystalizuje wcale. Kwas stearowy jest masą białą, bez smaku i zapachu; topi się w 69,2°, a za oziębieniem krzepnie w błyszczące igielki. W wodzie jest nierozpuszczalny, w alkoholu i w eterze rozpuszcza się z łatwością; jego roztwór spirytusowy ma reakcję kwaśną. Małe ilości kwasu stearowego dają się destylować bez rozkładu.

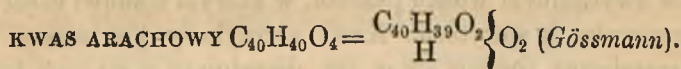
Przez gotowanie z kwasem saletrzanym, kwas stearowy przechodzi w kwasy z nim jednorodne niższe, i szereg kwasów dwuzasadowych jednorodnych między sobą, jak kwas szczawiowy, bursztynowy, korkowy i t. p. Tylko stearany alkaliów są w wodzie rozpuszczalne; działaniem znacznych ilości wody rozkładają się na sole kwaśne nierozpuszczalne i zasadowe łatwo rozpuszczalne. Stearany alkaliów podobnie

jak palmitany są nierozpuszczalne w roztworze soli kuchennej, siarczanu sody i t. p. związków. Sole kwasu stearowego są nierozpuszczalne w zimnym alkoholu i w eterze; w alkoholu gorącym rozpuszczają się cokolwiek, ale zawsze trudniej jak sole kwasu palmitowego. Stearan potażu krystalizuje z roztworu w alkoholu gorącym w błyszczące łuszczyki.

Stearan etylu  $C_{40}H_{40}O_4$  otrzymany działaniem kwasu siarczanego na roztwór alkoholowy kwasu stearowego, krystalizuje w bezbarwne igielki, bez smaku i zapachu, topiące się w  $33,7^{\circ}$ . Stearan amylu  $C_{46}H_{46}O_4$  stanowi masę białą, która już w  $25,5^{\circ}$  się topi.

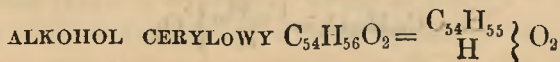
Kwas stearowy używany jest powszechnie do fabrykacyi świec stearynowych, które się z niego składają (p. tłuszcze).

#### GRUPPA ARACHYLU.



Kwas ten znajduje się w tłuszczu orzechu ziemnego (*Arachis hypogaea*). Małe, błyszczące łuszczyki, nierozpuszczalne w wodzie, trudno w zimnym alkoholu, łatwiej w gorącym, bardzo łatwo w eterze. Topią się w  $73^{\circ}$ . Arachan etylu  $C_{44}H_{44}O_4$ , otrzymany przez przepuszczenie gazu kwasu solnego przez roztwór alkoholowy kwasu arachowego, jest masą krystaliczną, nawpół przezroczystą; topi się w  $50^{\circ}$ .

#### GRUPPA CERYLU.

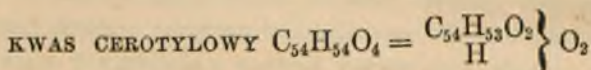


Tak jak olbrot jest palmitanem cetylu, tak wosk chiński jest cerotylnem cerylu  $C_{108}H_{104}O_4 = \begin{matrix} C_{54}H_{53}O_2 \\ C_{54}H_{55} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_{54}H_{53}O_2 \\ C_{54}H_{55} \end{matrix}} \right\} O_2$  (Brodie).

Alkohol cerylowy otrzymuje się téż przez topienie z potażem wspomnianego wosku, przez następne strącenie kwasu cerylowego wraz z alkoholem cerylowym przez chlorek barytu, wyciągnięcie spirytusem alkoholu cerylowego i krystalizację.

Alkohol cerylowy stanowi masę białą do wosku podobną, bez smaku i zapachu, topiącą się w 97°, destylującą w wyższej temperaturze w części bez rozkładu, w części zaś rozkładającą się na *ceroten*  $C_{54}H_{54}$  i wodę. Ogrzewany z wodanami alkaliów, przechodzi w kwas cerotylowy.

Ceroten jest masą krystaliczną, topiącą się dopiero w 57°.

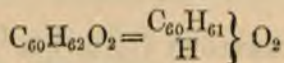


Kwas ten oprócz w wosku chińskim, znajduje się i w zwyczajnym wosku pszczół, w którym stanowi część rozpuszczalną w spirytusie. Kwas cerotylowy jest masą białą krystaliczną, topiącą się w 78°, destylującą w wyższej temperaturze bez rozkładu. Cerotylian etylu  $C_{58}H_{58}O_4$  stanowi masę do wosku podobną; topi się w 60°.

Cerotylian cerylu, wosk chiński, wypływa z niektórych drzew w Chinach rosnących, za ukłuciem przez owady do rodzaju *koszenilli* należące. Z wejrzenia podobny jest do olbrotu; topi się dopiero w 82°.

#### GRUPPA MIRYCYLU.

##### ALKOHOL MIRYCYLOWY



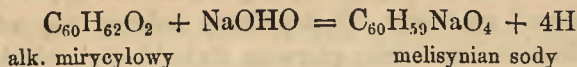
Powiedzieliśmy wyżej, że część wosku pszczół, rozpuszczalna w spirytusie jest kwasem cerotylowym. Część nierozpuszczalna w alkoholu, składa się głównie z palmitanu miry-



cyłu  $C_{92}H_{92}O_4 = \begin{matrix} C_{32}H_{31}O_2 \\ C_{60}H_{61} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_{32}H_{31}O_2 \\ C_{60}H_{61} \end{matrix}} \right\} O_2$ , z którego alkohol mirycy-  
lowy otrzymuje się działaniem wodoru potażu. Alkohol ten  
jest masą białą krystaliczną, nierozpuszczalną w wodzie. To-  
pi się w  $85^\circ$ . Palmitan mirycyłu (pozostałość po wytrawieniu  
wosku zwyczajnego alkoholem), stanowi po przekrystalizo-  
waniu z eteru, masę białą, topiącą się w  $72^\circ$ .

Alkohol mirycylowy daje przy suchej destylacji wę-  
głowodoród *Melen*  $C_{60}H_{60}$ , odpowiadający elaylowi w grupie  
etylu. Węglowodór ten krystalizuje w błyszczące luszczyki  
białe, bez smaku i zapachu, topi się dopiero w  $62^\circ$ , wre  
w temperaturze  $370-380^\circ$ . W wodzie i w alkoholu zimnym  
jest nierozpuszczalny, w alkoholu, w eterze i olejkach rozpu-  
szcza się z łatwością.

Kwas melisynowy  $C_{60}H_{60}O_4 = \begin{matrix} C_{60}H_{59}O_2 \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_{60}H_{59}O_2 \\ H \end{matrix}} \right\} O_2$  otrzy-  
muje się działaniem wodorów alkaliów na alkohol mirycylowy:



Kwas ten podobny jest bardzo do kwasu cerotyłowego,  
topi się w temperaturze  $88-89^\circ$ .

Kwas melisynowy kończy szereg kwasów tłuszczowych  
jednorodnych, ogólnej formuły  $C_{2n}H_{2n}O_4$ .

#### GLYCERYNA I TŁUSZCZE.

Gliceryna ( $C_6H_5O_6$ ) tworzy w połączeniu z kwasami tłu-  
szczowymi (które z wyjątkiem kwasu olejowego i jego pro-  
duktów rozkładu należą wszystkie do opisanego dopiero szre-  
gu), wszelkie tłuszcze w naturze znajdujące się. Skład ra-  
cyonalny gliceryny nie jest jeszcze zbadany; przez swe  
przemiany zbliża się ona do związków propylu, i z tego powo-  
du niektórzy chemicy piszą formułę jej:  $(C_6H_5O_3 + 3HO)$ .  
Formuła ta tém jest prawdopodobniejszą, że przy wchodzeniu

glyceryny w związek z kwasami, występuje jednocześnie pewna ilość równoważników wody, które gliceryna przy rozkładzie utworzonego tłuszczu napowrót przybiera (*Chevreul*). Zachowanie to podobne jest do zachowania eterów złożonych, z których przy rozkładzie przez alkalia odradzają się odpowiednie alkohole. Jeszcze bardziej zbliża się ono do zachowania soli amonii z kwasami organicznymi, które, jak zobaczymy później, oddając kilka równoważników wody powstałej z wodorodu zasady i kwasorodu kwasu, przechodzą w cały szereg nowych związków (amidy, nitryle).

Na podobieństwo tych związków przez eliminację wody powstałych, znamy trzy klasy połączeń gliceryny z kwasami (*Berthelot*).

1<sup>o</sup>. Jeden równoważnik kwasu łączy się z jednym rw. gliceryny i jednocześnie występują 2 rw. wody.

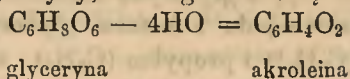
2<sup>o</sup>. Dwa rw. kwasu łączy się z jednym rw. gliceryny, z wydzieleniem 4 rw. wody.

3<sup>o</sup>. Trzy rw. kwasu łączy się z jednym rw. gliceryny z wydzieleniem 6 rw. wody. Do tej klasy należeć się zdają wszystkie tłuszcze naturalne; pierwsze dwie klasy związków drogą sztuczną otrzymane zostały (*Berthelot*). Woda wydzielona pochodzi zapewne w części od gliceryny, w części od kwasu w związek wchodzącego.

Gliceryna wydzieloną zostaje ze wszystkich tłuszczów naturalnych przy ich zmydłaniu. Najłatwiej otrzymać ją przez gotowanie oliwy, lub innego jakiego oleju z kwasorodkiem ołowiu. Związki kwasów tłustych z kwasorodkiem ołowiu, jako nierozpuszczalne opadają; gliceryna pozostaje za dodaniem wody w roztworze. Roztwór ten, po oddaleniu śladów ołowiu za pomocą siarkowodorodu, stęży się w próżni, jeżeli idzie o otrzymanie gliceryny w stanie bezbarwnym, gdyż przy odparowywaniu na powietrzu roztwór jej brunatnieje.

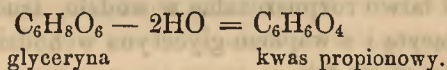
Gliceryna jest cieczą gęstą, bezbarwną, niekrystalizującą, bez zapachu, smaku słodkiego. W wodzie i w alkoholu rozpuszcza się we wszystkich stosunkach, w eterze jest nierozpuszczalna. Przy suchej destylacji mała ilość gliceryny przechodzi bez rozkładu, reszta rozkłada się na węglowodory lotne, kwas octowy i pary charakterystycznego, nieprzy-

jemnego zapachu, szczypiące i nadwerężające silnie błony śluzowe nosa i oczu. Pary te, po których wywieźywaniu wszystkie tłuszcze naturalne poznać się dają, pochodzą od produktu rozkładu gliceryny, zwanego *akroleiną*  $C_6H_4O_2$ :

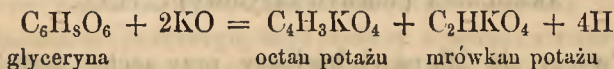


Przykry zapach niedobrze zagaszonej świecy łojowej, pochodzi od akroleiny; dobre świece stearynowe wyrabiane z czystego kwasu stearynowego, nie wywieźują tego odoru, ponieważ nie zawierają gliceryny.

Gliceryna przechodzi działaniem drożdży w temperaturze +20 do 30° w rodzaj fermentacji, której wynikiem po kilku miesiącach jest przemiana jej w kwas propionowy, wraz z małemi ilościami kwasu mrówkowego i octowego.



Działaniem wodoru potażu, gliceryna rozkłada się na kwas octowy, mrówkowy i wodoród:



Z kwasem solnym gliceryna się łączy, z wydzieleniem dwóch lub czterech równoważników wody. *Chlorhydryna*  $C_6H_7ClO_4 = C_6H_8O_6 + HCl - 2HO$ , otrzymana przez ogrzewanie gliceryny nasyconej gazem kwasu solnego, w rurach zatopionych, w temperaturze 100° (*Berthélot*), jest cieczą bezbarwną, obojętną, eterycznego zapachu, smaku ostrego, rozpuszczalną w wodzie, wrzącą w 227°. *Dwuchlorhydryna*  $C_6H_6Cl_2O_2 = C_6H_8O_6 + 2HCl - 4HO$  podobna we własnościach do poprzedniej; wre w 178°.

Przy gotowaniu gliceryny z kwasem saletrzanym, tworzy się kwas olejowy i kwas węglany. Dodając glicerynę kroplami, do mieszaniny kwasu saletrzanego i siarczanego, otrzymać można produkt podstawienia, *trzynitroglicerynę*  $C_6H_3(NO_3)_3O_6$ .

Jest to ciecz oleista, cięższa od wody i trudno w niej rozpuszczalna; smak ma słodki i aromatyczny, ale zdaje się działać szkodliwie na organizm.

Chlor i brom dają z gliceryną rozmaite produkta podstawienia. Działaniem jodu i fosforu gliceryna przechodzi w jodek propylu ( $C_6H_5I$ ) i propylen ( $C_6H_6$ ), z których otrzymać się dają inne związki propylu, jak również i olejek czosnku (siarek allylu  $C_6H_5S$ ) i olejek gorczycy (rodanek allylu  $C_2NS_2C_6H_5$ ).

Pomieszana z kwasem siarczanym gliceryna daje kwas glycero-siarczany ( $C_6H_8O_6 + 2SO_3$ ) którego sole, nawet wapienne i barytowe są łatwo rozpuszczalne w wodzie.

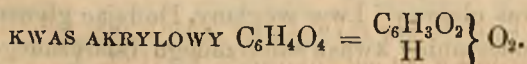
Z kwasem fosfornym pomieszana gliceryna, tworzy kwas glycerofosforny ( $PO_5C_6H_8O_6HO$ ), który znajduje się w żółtku jajek i w mózgu zwierząt ssących. Sole tego kwasu są prawie wszystkie łatwo rozpuszczalne w wodzie, trudno w alkoholu.

Z barytą i z wapnem gliceryna wchodzi w związki rozpuszczalne w wodzie.

#### AKROLEINA (aldehyd akrylowy) $C_6H_4O_2$ .

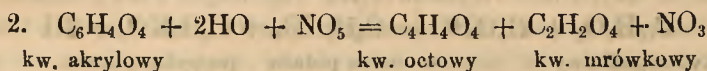
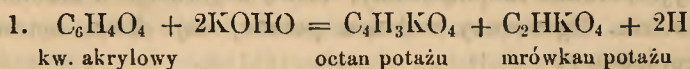
Tworzy się jak powiedzieliśmy przy suchej destylacji gliceryny i związków jej z kwasami. Najłatwiej otrzymać można akroleinę, działaniem bezwodnego kwasu fosfornego na glicerynę.

Akroleina jest cieczą bezbarwną, smaku palącego; pary jej pobudzają oczy do łez. Akroleina rozpuszcza się w 40 cz. wody, wre w  $52^\circ$ , pali się jasnym płomieniem. Na powietrzu pochłania dwa równoważniki kwasorodu i przechodzi w kwas akrylowy  $C_6H_4O_4$ . W zamkniętych nawet naczyniach przechowywana, zamienia się po niejakiem czasie w roztok żywicy, co ją zbliża tém bardziej do rodziny aldehydów.



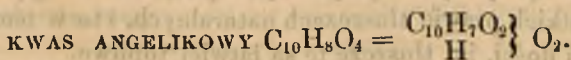
Kwas akrylowy tworzy się przy działaniu środków ukwasaradniających na akroleinę. Jest to ciecz bezbarwna,

przyjemnego, kwaśnego zapachu, wre wyżej 100°, z wodą się miesza. Działaniem wodanu potażu lub kwasu saletrzanego rozkłada się na kwas octowy i mrówkowy.



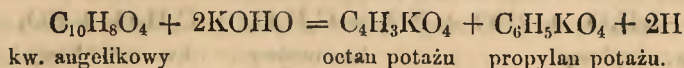
Akrylan srebra  $\text{C}_6\text{H}_3\text{AgO}_4$  krystalizuje w igielki bezbarwne. Różni się on od octanu srebra tém, że działaniem światła czernieje, od mrówkanu zaś srebra większą swą trwałością. Mrówkan srebra rozkłada się za najlżejszém ogrzaniem, akrylan srebra dopiéro w temperaturze 100°.

Przytaczamy tu następnie, nim przejdziemy do opisaniasamyche tłuszczów, jeszcze kilka kwasów jednorodnych z kwasem akrylowym, tojest mających ogólną formułę  $\text{C}_{2n}\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$ . Do szeregu tego należy i jeden z najważniejszych kwasów tłuszczowych: kwas olejowy. Wszystkie kwasy tego szeregu rozkładają się z wodaniem potażu w sposób odpowiedni rozkładowi kwasu akrylowego; wydają bowiem kwas octowy, a w miejsce mrówkowego powstającego przy rozkładzie kwasu akrylowego, inny kwas jednorodny z kwasem mrówkowym, mający skład odpowiedni ilości resztujących równoważników węgla w kwasie pierwotnym.



Olejek rumianku rzymskiego (*Anthemis nobilis*) składa się z aldehydu kwasu angelikowego  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$  i z węglowodrodu  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$ . Działaniem wodanu potażu na wspomniany olejek, kwas angeliko wy otrzymany być może. Oprócz tego znajduje się

kwask ten w korzeniu angelikowym. Krystalizuje on w długie, bezbarwne pryzmy; smak ma kwaśny i ostry, zapach właściwy, aromatyczny. Topi się w 45°, wre w 190. W wodzie zimniej jest trudno rozpuszczalny, łatwo w gorącej, w alkoholu i w eterze. Ogrzewany wodanem potażu, daje kwas octowy i propionowy:



Sole kwasu angelikowego są prawie wszystkie rozpuszczalne w wodzie; niektóre z nich rozkładają się już przy odparowywaniu ich roztworów; z solami kwasorodku żelaza, dają osady koloru cielistego.

Eter kwasu angelikowego  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4 = \left. \begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \text{O}_2$  jest cieczą bezbarwną, zapachu zgnilych jabłek; pary jego wzbudzają kaszel i ból głowy; eter ten rozpuszcza się w wodzie.

Bezwodnik kwasu angelikowego jest cieczą oleistą, bezbarwną, obojętną, cięższą od wody, słabego zapachu.

W oleju orzechu ziemnego i w tłuszczu otrzymanym z mózgu ryby *Physeter macrocephalus*, znajduje się kwas zwany *hypogowym*  $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_4$  (*Gössmann*), który zdaje się należeć do niniejszego szeregu. Jest to masa krystaliczna, topiąca się w 35°, nierozpuszczalna w wodzie, ale rozpuszczająca się w alkoholu i w eterze.

#### KWAS OLEJOWY: $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{O}_4$

Kwas olejowy znajduje się w połączeniu z gliceryną we wszystkich prawie tłuszczach naturalnych, i to w tem znaczniejszej ilości, im tłuszcze te są łatwiej topliwe.

Otrzymać go można przez gotowanie oliwy lub jakiegokolwiek oleju z kwasorodkiem ołowiu, i następne wytrawienie etrem utworzonych związków składających się z palmitanu, stearanu i oleanu ołowiu. Eter rozpuszcza tylko olean ołowiu, który rozłożyć można następnie kwasem solnym, i roztwór etery-



Sole kwasu olejowego przedstawiają po większej części masy nawpół stałe, trudno krystalizujące. Odnaczają się one wszystkie rozpuszczalnością w alkoholu i w eterze. W wodzie rozpuszczalne są tylko sole alkaliów, które podobnie jak palmitany i stearany alkaliów, mogą być z roztworu tego strącone przez sól kuchenną.

Kwas elaidynowy  $C_{36}H_{34}O_4$ , otrzymuje się przez przepuszczanie kwasu saletrowego przez kwas olejowy, następnie wymycie skrzepniętej masy wodą, i przekrystalizowanie z gorącego spirytusu. Kwas elaidynowy osadza się w łuszczykach krystalicznych, nierozpuszczalnych w wodzie, topniejących w 44 do 45°. Przez dłuższy czas utrzymywany w stanie stopionym, kwas elaidynowy przyciąga kwasoród z powietrza, i nie krzepnie już więcej. Przy destylacji ulatnia się w części nierozłożony. Działaniem stopionego wodanu potażu przechodzi tak jak kwas olejowy, w kwas octowy i palmitowy. Eter kwasu elaidynowego jest cieczą oleistą, nierozpuszczalną w wodzie; wrze w 310°.

W tranie wielorybim (*Balaena rostrata*) znajduje się kwas zwany *deglingowym*  $C_{35}H_{36}O_4$ ; w białej gorczycy i w nasieniu rzepaku (*Brassica campestris*) znajduje się kwas zwany *erukowym*  $C_{44}H_{42}O_4$ , które oba zdają się należeć do szeregu kwasu akrylowego. Pierwszy jest w zwyczajnej temperaturze ciekły, i krzepnie w kilku stopniach wyżej zera; drugi, krystalizuje z alkoholu w błyszczące igielki i topi się dopiero w 34°.

#### TLUSZCZE NATURALNE I SZTUCZNE.

Tłuszcze są związkami gliceryny z kwasami dwóch szeregów opisanych, z których jeden ma formułę ogólną  $C_{2n}H_{2n}O_4$ , drugi formułę ogólną  $C_{2n}H_{2n-2}O_4$ . Przy wchodzeniu kwasów tych w związek z gliceryną, występuje pewna ilość równoważników wody, które gliceryna napowrót przy rozkładzie tłuszczów przybiera. Z tego to powodu związki gliceryny z kwasami, nazywamy na wzór amidów powstających przez wydzielenie wody z soli amonii, *glicerydami*. Prawie wszystkie, i to najpowszechniejsze tłuszcze, składają się



głównie z trzech glicerydów: z glicerydu kwasu palmitowego, kwasu stearowego i kwasu olejowego.

Tłuszcze są materiami obojętnymi, t. j. niemającymi żadnej reakcyi na kolory roślinne. Wszystkie tłuszcze naturalne są nierozpuszczalne w wodzie, i gatunkowo lżejsze od niej (c. wl. 0,91 — 0,97); po największej części rozpuszczają się w alkoholu; wszystkie bez wyjątku są rozpuszczalne w eterze. Niektóre tłuszcze są w zwyczajnej temperaturze stałe i twarde, inne są stałe i miękkie (jak masło), inne nareszcie ciekłe (jak oleje). W wyższych stopniach ciepła wszystkie tłuszcze się topią. Tłuszcze naturalne są nielotne, i dlatego zostawiają stałe plamy na papierze, gdy tymczasem plamy tłuste po olejkach eterycznych giną wraz z ich ulotnieniem. Tłuszcze wytrzymują bez rozkładu temperaturę 260 — 300°, w wyższej temperaturze rozpadają się na wielką ilość produktów, w części na węglowodory gazowe, w części na kwasy tłuszczowe, akroleinę, kwas sebacylowy i t. p. Tłuszcze, z powodu swój nielotności, nie mają zapachu. Odór niektórych tłuszczów naturalnych pochodzi od wolnych kwasów tłuszczowych, które się w nich podczas leżenia na powietrzu tworzą. Rozkład ten, zwany *jętzeniem* tłuszczów, pobudzany bywa przez materye proteinowe, któremi tłuszcze naturalne zwykle są w małej ilości zanieczyszczone. Materye proteinowe prowadzają absorbcyę kwasorodu, fermentacyę gliceryny i uwolnienie kwasu tłuszczowego ze związku. Tłuszcze krystaliczne tworzą zwykle luszcзки błyszczące, polysku właściwego tłuszczom.

Działaniem alkaliów gryzących, lub innych silnych zasad metalicznych, tłuszcze rozpadają się na związki kwasów w nich zawartych z temi zasadami (mydła), i na glicerynę. Kwas siarczany stężony rozkłada tłuszcze na kwas glicero-siarczany, i na związki kwasu siarczanego i kwasów tłuszczowych, które działaniem wody rozpadają się na swe części składowe.

Glicerydy tłuszczów naturalnych powstają z trzech równoważników kwasu i jednego równoważnika gliceryny, mniej sześcioma równoważnikami wody. Z trzech najpowszechniejszych glicerydów, gliceryd kwasu stearowego zwa-

ny *stearyną* jest najtrudniej topliwy (63°); *palmityna* topi się w 46°, *oleina* jest ciekłą w temperaturze zwyczajnej. Czém więcej tłuszcze zawierają stearyny i palmityny, tém trudniej są topliwe; wielka ilość oleiny nadaje im ciekłość w temperaturze zwyczajnej. *Margaryną* nazywano dotychczas mieszaninę stearyny i palmityny w równych mniej więcej ilościach.

Tłuszcze są bardzo rozprzestrzenione w świecie żyjącym. Nie ma rośliny, nie ma zwierzęcia, w którychby ciała te nie tworzyły się w skutek procesów życia. W roślinach, w największej ilości zawarte są w nasionach, rzadziej w mięsie owoców, jak w oliwkach. Tłuszcze roślinne są zwykle ciekłe, bo zawierają wiele oleiny. U zwierząt tłuszcze najbardziej nagromadzone są w tkance podskórnej (*panniculus adiposus*), w peritoneum, w rdzeniu kości i nerwów, w wątrobie i w mleku, zresztą znajdują się w mniejszej lub większej ilości w każdej cieczy zwierzęcej i w każdej tkance. Tłuszcze zwierzęce zwykle są stałe, bo zawierają wiele stearyny i palmityny.

Tłuszcze są pod względem pokarmowym, z powodu bogactwa swego w węgiel i wodoród, bardzo ważnymi środkami respiracyjnymi, t. j. środkami utrzymywania ciepła przez swe palenie. W krajach zimnych, północnych, ludność większą z tego powodu konsumuje ilość tłuszczów, jak w krajach gorących. Przystawianiu tłuszczów w organizmach zwierzęcych, pośredniczy głównie żółć, której domieszczenie czyni możliwą endosmozę tłuszczów przez błony zwierzęce (*Bidder i Schmidt*).

Otrzymywanie tłuszczów roślinnych polega zwykle na poddaniu ziarn zawierających tłuszcz, zmielonych poprzednio, silnemu ciśnieniu za pomocą pras hydraulicznych lub walców.

Prasowanie ziarn ogrzanych, daje olej czystszy, jak prasowanie ziarn zimnych; przez ogrzanie ścina się bowiem białko w ziarnach zawarte. Olej wyciśnięty, zanieczyszczony jest cząstkami ziarn mechanicznie porwanymi, i zawiera materje proteinowe, śluz roślinny i t. p. od których oddzielić go należy. Przez kilkotygodniowe zostawienie oleju w spoczynku, materje te w znacznej części opadają. Dalsze oczyszczenie oleju odbywa się zwykle przez dodanie 1—2% stężonego kwasu siarczanego, który się z olejem miesza, i za ogrzaniem

niszczy i zwęglą materye obce. Następnie wymywa się olej, przez klócenie z wodą ciepłą (60°) i pozostawia w spokojności, dla osadzenia zanieczyszczeń.

W stanie bezbarbnym otrzymać można oleje roślinne, przez przefiltrowanie ich przez węgiel zwierzęcy świeżo wyżarzony.

Oleje niektórych roślin znane pod nazwą zbiorową olejów schnących, mają własność szybkiego przyciągania kwasorodu z powietrza, przez co coraz bardziej gęstnieją, aż nareszcie przechodzą w masy zupełnie stałe. Przyczyna tego zachowania się nie jest jeszcze dokładnie zbadana; oleje te jednak zdają się zawierać obok kwasu olejowego, jeszcze inny kwas niedobrze znany, podobny we własnościach do kwasu olejowego, i przez niektórych chemików zwany kwasem olinowym.

Tłuszcze zwierzęce otrzymują się przez wytopienie na wolnym ogniu, lub za pomocą pary, tkanki tłuszczowej zwierzęcej, rozdrobnionej poprzednio. Tłuszcze zwierzęce stale noszą nazwisko *łojów*, miększe nazwisko *szmalcu* lub *masła*, ciekłe nareszcie nazywają zwykle *tranami* (tłuszcze z wątroby ryb). Dla zniszczenia tkanki zwierzęcej, używają czasami przy wytapianiu łoju pewnej ilości kwasu siarczanego (*Darcet*). Postępowanie to jest bardzo racjonalne, gdyż pozwalając następnie prowadzić wytapianie w temperaturze 100° za pomocą pary, zapobiega wywięzywaniu się gazów niecznośnego odoru, które się tworzą zawsze przy wytapianiu łoju na wolnym ogniu.

Tłuszcze służą jako pokarmy, jako lekarstwa, używają się do robienia mydeł i plastrów, do otrzymywania firnisów, masy drukarskiej, do oświetlania i t. p. mnogich zastosowań. Na firnisy używają się tłuszcze schnące, ponieważ absorbując kwasoród powietrza, wysychają po niejakiem czasie w błyszczących powłokach.

*Berthélot* otrzymał w roku zeszłym drogą sztuczną glicerydy wielu kwasów, które, jako wzory tłuszczów chemicznie czystych, krótko opisać chcemy, zanim przystąpimy do opisania ważniejszych tłuszczów naturalnych, będących ich mieszaninami. Glicerydy otrzymują się przez dłuższe zetknię-

cie kwasu z gliceryną w wyższej temperaturze, w rurach za-  
topionych, lub przez działanie gazu kwasu solnego na miesza-  
ninę gliceryny i kwasu z którym się chce ją połączyć, lub na-  
reszcie przez rozkład eterów kwasów tłuszczowych, za pomo-  
cą gliceryny.

Acetyna  $C_{12}H_{10}O_8 = C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 2HO$ . Kwas  
octowy ogrzewa się z gliceryną w temperaturze  $100^{\circ}$ . Ciecz  
obojętna, słabego, eterycznego zapachu, z małą ilością wody  
daje roztwór przezroczysty, przy większej ilości roztwór się  
mąci.

Dwuacetyna  $C_{14}H_{12}O_{10} = 2C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 4HO$ .  
Tworzy się przy ogrzewaniu mieszaniny kwasu octowego  
i gliceryny do temperatury  $200-275^{\circ}$ . Ciecz obojętna, w wo-  
dzie prawie nierozpuszczalna, zapach ma podobny do zapachu  
eteru octowego, wre w  $280^{\circ}$ .

Trzyacetyna  $C_{18}H_{14}O_{12} = 3C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 6HO$ .  
Tworzy się przy ogrzewaniu dwuacetyny z kwasem octowym,  
w temperaturze  $200^{\circ}$ . Ciecz obojętna, oleista, słabego zapa-  
chu; nierozpuszczalna w wodzie, daje się destylować bez roz-  
kładu.

Butyryna  $C_{14}H_{14}O_8 = C_8H_8O_4 + C_6H_8O_6 - 2HO$ .  
Ciecz obojętna, oleista, smaku gorzkiego i aromatycznego;  
z małą ilością wody daje roztwór, z większą daje emulsję.

Dwubutyryna  $C_{22}H_{20}O_{10}$ . Ciecz oleista, wre w  $320^{\circ}$ ,  
w wodzie jest trudno rozpuszczalna, w alkoholu i w eterze  
rozpuszcza się z łatwością.

Trzybutyryna  $C_{30}H_{16}O_{12} = 3C_8H_8O_4 + C_6H_8O_6 - 6HO$ .  
Gliceryd ten znajduje się prawdopodobnie w masle. Ciecz  
oleista, nierozpuszczalna w wodzie, rozpuszczalna w alkoholu  
i w eterze. Podobne do glicerydów kwasu masłowego wła-  
sności, mają: waleryna, dwuwaleryna i trzywaleryna. W tłu-  
szczu delfina znajduje się gliceryd kwasu waleryanowego.

Trzypalmityna  $C_{102}H_{98}O_{12} = 3C_{32}H_{32}O_4 + C_6H_8O_6 - 6HO$ .  
Znajduje się we wszystkich prawie tłuszczach. *Berthélot* otrzy-  
mał ją bezpośrednio przez ogrzewanie gliceryny z kwasem  
palmitowym. Trzypalmityna jest masą białą krystaliczną,  
nierozpuszczalną w wodzie, trudno rozpuszczalną w zimnym  
alkoholu, łatwiej w gorącym, najłatwiej w eterze. Po stopie-

niu, krzepnie w 45,5°, staje się podobną do wosku i daje się proszkować.

Stearyna  $C_{42}H_{82}O_2$ . Krystalizuje w białe igielki, topiące się w 61° i dające się sublimować bez rozkładu. Dwustearyna,  $C_{78}H_{154}O_4$  jest masą białą, krystaliczną; topi się w 58°.

Trzystearyna  $C_{114}H_{226}O_6 = 3C_{36}H_{70}O_2 + C_6H_8O_6 - 6HO$ . Znajduje się jak trzypalmityna i trzyoleina we wszystkich prawie tłuszczach, a ponieważ jest w zimnym eterze trudno rozpuszczalną, przeto otrzymaną być może przez wytrawienie nim tłuszczów, i kilkakrotne przekrystalizowanie pozostałości z gorącego eteru. *Berthélot* otrzymał ją przez ogrzewanie gliceryny z kwasem stearynowym, w temperaturze 270°. Trzystearyna krystalizuje w błyszczące łuszczyki, topiące się w 63° i krzepnące po oziębieniu na masę do wosku podobną.

Trzyoleina  $C_{104}H_{194}O_2 = 3C_{36}H_{70}O_2 + C_6H_8O_6 - 6HO$ . Ciecz oleista, bezbarwna, żółkniejąca na powietrzu z powodu pochłaniania kwasorodu, w wodzie nierozpuszczalna, rozpuszczalna w alkoholu i w eterze, bez smaku i zapachu. Z tłuszczów naturalnych, może być otrzymana oleina przez zmydlenie ich ługiem stężonym sody, w temperaturze 30—40°. W tej temperaturze, tylko palmityna i stearyna zostają rozłożone, oleina się wydziela. Trzyoleina przechodzi działaniem kwasu saletrowego na trzyelaidynę, która na pozór ma podobieństwo do stearyny, topi się wszakże w 32°. W alkoholu jest bardzo trudno rozpuszczalna, łatwo w eterze.

Oprócz wyliczonych glicerydów, znane są jeszcze trzylauryna, trzymirystyna, palmityna, dwupalmityna, oleina i dwuoleina.

---

Oliwa. Otrzymuje się z owoców drzewa oliwnego we Francji południowej, we Włoszech, w Hiszpanii, i na brzegach Afryki. Oliwki rozgniecione i wyprasowane na zimno, dają oliwę pierwszego gatunku. Druga część oliwy otrzymuje się działaniem wody gorącej. Oliwa krzepnie w kilku stopniach wyżej zera; łatwo jeliczej działaniem zawartych

w niej materyj proteinowych. C. wł. jój jest w  $+12^{\circ}$  0,9192. Oliwa krzepnie działaniem kwasu saletrowego.

Olej lniany otrzymuje się z nasienia lnu. Olej ten ma kolor żółtawy i zapach słaby właściwy, c. wł. 0,939 w  $+12^{\circ}$ ; krzepnie dopiero w  $15^{\circ}$  lub  $20^{\circ}$ . Olej lniany należy do schnących; schnięcie jego jest daleko prędsze, jeżeli poprzednio był gotowany kilka godzin z kwasorodkiem ołowiu lub cynku, które z zanieczyszczeniami zawartemi w nim tworzą osady. Przez kilkoletnie wystawienie na działanie powietrza, olej lniany przechodzi zupełnie w rodzaj żywicy. Do olei schnących należy jeszcze olej konopny, makowy, orzechowy i olej z nasion rośliny *Madia sativa*. Olej lniany i w ogóle oleje schnące nie krzepną działaniem kwasu saletrowego. Massa drukarska jest mieszaniną oleju lnianego i sadzy.

Oliwa orzechów rośliny *Moringa oleifera* (Behennussöl), wegetującej w wielu okolicach Azji i Ameryki, ma smak przyjemny, i może być w świeżym stanie używana do potraw jak oliwa zwyczajna. Oliwa ta ma zawierać oprócz zwyczajnych części składowych osobny kwas formuły  $C_{42}H_{72}O_4$ , podobny do stearowego. Istnienie wszakże tego kwasu nie jest jeszcze dowiedzione.

Olej rycynowy otrzymuje się z nasion rośliny *Ricinus communis* przez wyprasowanie. Olejek rycynowy jest bardzo gęsty, kolor ma zwykle żółtawy, smak ma ostry, zapachu żadnego; w  $-18^{\circ}$  krzepnie, na powietrzu jeleżeje i wysycha. W alkoholu i w eterze olejek rycynowy jest łatwo rozpuszczalny; jego c. wł. jest w  $+12^{\circ}$  0,969. Oprócz zwykłych części składowych tłuszczów, olejek rycynowy zawiera jeszcze osobny kwas zwany *rycynoolejowym* w połączeniu z gliceryną, i zawierać się zdaje oprócz tego aldehyd enantowy. Kwas rycynoolejowy  $C_{36}H_{54}O_6$  jest cieczą gęstą, bezbarwną bez zapachu, smaku ostrego; w  $-6$  do  $-10^{\circ}$  krzepnie; z alkoholem i z eterem miesza się, w wodzie jest nierozpuszczalny na powietrzu kwasorodu nie przyciąga. Sole jego krystalizują, i są po większej części rozpuszczalne w alkoholu. Działaniem kwasu saletrowego przechodzi on w izomeryczny z nim kwas rycynoelaidynowy, który krystalizuje w igielki topiące się dopiero w  $50^{\circ}$ , i może być destylowany bez rozkładu.

Olej rzepakowy otrzymuje się z nasion rozmaitych rodzajów rzepaku; ścina się w kilku stopniach niżej zera.

Olej migdałowy zawiera wiele oleiny, krzepnie dopiero w  $-25^{\circ}$ .

Olej krotonowy z nasion rośliny *Croton tiglium*, zawiera oprócz zwykłych części składowych tłuszczów, osobny kwas *krotonowy*. Kwas ten lotny jest przyczyną silnego działania przeczyszczającego olejku krotonowego, i spowoduje w większej cokolwiek ilości gwałtowne wymioty.

Olej palmowy otrzymuje się przez wytopienie owoców palm rosnących głównie w Senegalu i w Gwincii. Olej palmowy (niewłaściwie tak nazwany, ponieważ jest konsystencyi masła), ma kolor żółty od osobnego farbnika organicznego, zapach bardzo przyjemny, podobny do zapachu fiołków; topi się w  $29^{\circ}$ . Olej palmowy z łatwością jełczeje, i w takim razie zawiera obok kwasów, i glicerynę w stanie wolnym. Olej palmowy może być z łatwością odfarbowany przez stopienie, utrzymywanie czas niejaki w temperaturze  $100^{\circ}$ , i następne wlanie w zimną wodę. Krzepnie on w tym razie w kryształ, które działaniem powietrza i światła, bardzo szybko kolor swój tracą.

Olej kokosowy otrzymuje się z orzechów kokosu. Olej ten ma równie jak poprzedni konsystencyą masła, jest biały, topi się w  $15-20^{\circ}$ , łatwo jełczeje i nabiera wtedy zapachu starego sera, od zawartych w nim kwasów: kapronowego, kaprylowego, rutyłowego, kokcynowego i t. p. Najlepszy olej kokosowy pochodzi z wyspy Ceylan i z Bengalu.

Łój z wierząt rogatych tem większą ma wartość, im jest twardszy i bielszy. Łój topi się w temperaturze  $35-40^{\circ}$ .

Masło zawiera oprócz trzech zwykłych glicerydów tłuszczowych (palmityny, stearyny i oleiny), jeszcze w znacznej ilości gliceryd kwasu masłowego, w mniejszej ilości glicerydy kwasów: kapronowego, kaprylowego i rutyłowego. Masło znajduje się w mleku w zawieszeniu, w postaci małych kulek otoczonych błoną ciała proteinowego. Przez bicie mleka, błony się rozrywają, i tłuszcz zbiera się razem, jeżeli temperatura jest wyższą od  $+12^{\circ}$ .

Dobre mleko powinno dać 3% masła. Masło zawiera 20—25% wody, kilka na sto sernika, i ślady cukru mlecznego i soli mineralnych. Domieszanie sernika jest przyczyną prędkiego jeczenia masła; można je uczynić trwalszem przez solenie i przetopienie, przyczem sernik się ścina i zbiera na powierzchni masła.

Tran otrzymuje się w części obok olbrotu, z tłuszczu zaskórnego wielorybów i psów morskich, w części z wątroby rozmaitych ryb, zwykle bardzo bogatej w tłuszcz. Zapach tranu jest nieprzyjemny; pochodzi od kwasów tłuszczowych lotnych i od produktów rozkładu kwasu olejowego. Tran wątrobiany z rodzaju *Gadus*, używany powszechnie jako lekarstwo, zawiera 74% samego kwasu olejowego, i obok innych tłuszczów, niektóre części składowe żółci, i małe ilości jodu.

---

Fabrykacja mydeł. Mydła są związkami alkaliów z kwasami tłuszczowemi. Otrzymują się działaniem ługów alkalicznych na tłuszcze roślinne lub zwierzęce. Zmydlenie tłuszczów jest procesem wymagającym zwykle dłuższego czasu. Wykonywa się ono fabrycznie w wielkich kotłach lub kadziach, w których do stopionego tłuszczu dodaje się najprzód słabego ługu potażu lub sody gryzącej (12° B.), następnie mocniejszego ługu (15—20° B.), podnosi temperaturę do wrzenia, i przyspiesza zmydlenie ciągłym poruszaniem. Operacja ta trwa 24 godzin. Zmydlenie jest zupełne, jeżeli próba wzięta rozpuszcza się w wodzie bez pozostałości tłustej. Na drugi dzień dodaje się do mydła pewną ilość soli kuchennej, dla oddzielenia masy wody użytej przy zmydleniu, dla oddzielenia gliceryny w wodzie tej rozpuszczonej, i dla nadania mydłu pewnej konsystencji. Powiedzieliśmy już przy opisywaniu kwasów tłuszczowych, że ich związki z alkaliami są nierozpuszczalne w roztworze soli kuchennej i innych tym podobnych związków, jak np. węglanu potażu, węglanu sody, siarczanu sody, siarczku i t. d.



Po dodaniu więc soli, mydło czyste wydziela się na powierzchni roztworu wodnego gliceryny i dodanej soli kuchennej. Mydło to zbiera się, wlewa w formy drewniane, po oziębieniu kraje się na bloki i suszy na powietrzu.

Działanie mydła polega na rozkładzie jakiego doznają tłuszczany alkaliów, za zetknięciem się z wielką ilością wody. Jak wiadomo, rozpadają się one w tym razie na sól kwaśną trudno rozpuszczalną i sól zasadową łatwo rozpuszczalną. Ta ostatnia działaniem swego alkali wywabia brud i rozmaite plamy z materyi myciu poddanej. Jedynym więc tutaj działaczem jest zasada alkaliczna; zasadę tę używa się do mycia dlatego w połączeniu z kwasem tłuszczowym, że połączenie to daje pewność nienadwerżenia tkanki organicznej, którą mocniejsze roztwory alkaliów w stanie wolnym niszczą z łatwością. Probowano już wszakże użycia zamiast mydeł słabych roztworów alkaliów, lub roztworów węglanów alkalicznych w temperaturze 100° z pomocą pary. Postępowanie to uznane zostało praktycznym dla tkanek grubych ordynarnych, szczególnie w większych zakładach, gdzie wykonane z pewną znajomością rzeczy, stanowi oszczędność w koszcie i w czasie.

Mydła potażowe są zawsze miękkie i przyciągają wilgoć z powietrza; przeciwnie mydła sodowe są twarde i zawierają mniej wody. Ale nie tylko natura zasady, ale i natura kwasu, a zatem tłuszczu użytego do mydła, wpływa na własności i konsystencją jego. W handlu znajdują się mydła miękkie i twarde. Pierwsze (mydło szare), używane do mycia wełny, sukna, grubych tkanin i w ogóle do procesów fabrycznych, wyrabiają się z potażu i tłuszczów zawierających głównie oleinę, jak olej lniany, rzepakowy, konopny, tran i t. p. Mydła miękkie nie są wysalane, zawierają przeto glicerynę i znaczną ilość wody; oprócz tego mają reakcyę silniej alkaliczną od mydeł twardych, i z tego powodu są ostrzejsze, rozpuszczają się łatwiej w wodzie i działają prędziej. Mydła twarde, używane do mycia delikatniejszej bielizny, lub ciała, wyrabiają się z sody i tłuszczów zawierających więcej kwasów stałych, jak łój zwierzęcy, olej palmowy, olej kokosowy, i oliwa zwyczajna (mydło marsylskie). Istnieją i twarde mydła

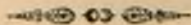
z których gliceryna nie została wydzieloną; szczególnież olej kokosowy posiada własność dawania z sodą mydeł twardych, które jednakowoż zawierają wiele wody, i glicerynę.

Wartość mydła oznacza się przez wysuszenie (ilość wody), i przez następne wydzielenie kwasu tłuszczowego za pomocą jakiegokolwiek kwasu mineralnego. Ilość alkaliów oznaczoną być może w stanie popiołów przez spalenie; popioły te powinny być prawie zupełnie rozpuszczalne, jeżeli mydło nie zawiera oszukańczym sposobem mineralnych domieszkań.

Fabrykacya świec stearynowych. Fabrykacya ta powstała skutkiem prac *Chevreul'a* nad składem ciał tłustych, wykonanych na początku tego wieku. Celem jej jest wydzielenie z tłuszczów naturalnych, kwasów tłuszczowych, mających wyższy punkt topliwości od kwasu olejowego. Zwykle świece stearynowe otrzymują się z łoju zwierzęcego, a najpowszechniejszy sposób postępowania jest następujący. Przez ogrzewanie stopionego łoju z mlekiem wapiennym, otrzymuje się najprzód mydło wapienne. Po 24 godzinach, kiedy zmydlenie jest zupełne, mieszanina rozdzielona jest na dwie części: u góry twarda masa stearanu, palmitanu i oleanu wapna, pod spodem woda, zawierająca w roztworze glicerynę. Sole wapienne tłucze się drobno, i rozkłada kwasem siarczanym (20° B.). Rozkład ten wykonywa się zwykle w kadziach drewnianych, mających wewnątrz węzownicę ołowianą do ogrzewania parą. Kwasy tłuszczowe wydzielone, zebrane na powierzchni cieczy w stanie stopionym, przelewa się w osobne naczynia i wymywa wodą gorącą od nadmiaru kwasu siarczanego. Następnie, całą masę, mającą po oziębieniu konsystencyą łoju, rozdrabnia się, zawija w płaty wełniane, i poddaje działaniu prass hydraulicznych. Kwas olejowy wycieka, pozostaje w płatach mieszanina kwasu stearowego i palmitowego, którą leje się w formy dla otrzymania świec. Kwas olejowy użyty być może do fabrykacyi mydeł miękkich. Przez domieszkanie małej ilości wosku ( $1\frac{1}{2}$ —2%), do masy na świece stearynowe użyć się mającej, odbiera się kwasowi stearowemu krystaliczność i kruchość, a przez wytarcie świec gałgankiem zmoczonym w spirytusie, nadaje się im połysk właściwy.

Dla odebrania kwasowi stearowemu możności krystalizowania, używano dawniej dodatku kwasu arsenikowego do świec; środek ten słusznie zakazany został. Świece stearynowe mają knoty cienkie, kręcone w ten sposób, że przy paleniu się ich, przez odkręcenie, rozżarzony koniec knota przychodzi w zetknięcie z powietrzem, i zostaje zupełnie spalony. Z tego to powodu świece stearynowe nie potrzebują być objaśniane. Świecom lojowym nie można dać knotów tego rodzaju, bo lój jako łatwo topliwy, stopiłby się zupełnie ze strony z której knot się przechyla.

Oprócz świec z kwasu stearowego, znajdują się w handlu świece ze stearyny, t. j. z glicerydu tego kwasu. Stearyna wydziela się z loju ku temu celowi przez stopienie loju, i ciągle mieszanie podczas powolnego oziębiania, aż do 38°. W tej temperaturze stearyna i palmityna po części są już skryształizowane, oleina zaś pozostaje w massie mającej konsystencją masła, w stanie ciekłym. Massę tę poddaje się zaraz działaniu prass hydraulicznych, co sprowadza mniej lub więcej zupełne oddzielenie ciekłej oleiny. Świece ze stearyny są gorsze daleko od świec z kwasu stearowego; łatwiej się topią, i przy niezupełném zagaszeniu, wydają zapach przykry od akroliny, powstającej przez rozkład gliceryny.



POMYŁKI DRUKARSKIE.

---

<i>Stronica</i>	<i>12</i>	<i>wiersz</i>	<i>23</i>	<i>zamiast</i>	<i>potażu</i>	<i>czytaj</i>	<i>potasu</i>
—	26	—	6	—	siarkan	—	siarkon
—	36	—	36	—	siarkan	—	siarkon
—	41	—	16	—	PO <sub>53</sub> KO	—	PO <sub>5</sub> 3KO
—	44	—	1	—	Englena	—	Euglena
—	96	—	23	—	sody	—	sodu
—	100	—	29	—	kaprolowy	—	kapronowy
—	132	—	27	—	się i tworzy	—	i tworzy się
—	138	—	7	—	amoniakalnego	—	potażowego
—	143	—	1	—	CH <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	—	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> Cl <sup>3</sup>

---

*Handwritten signature in blue ink at the top right of the page.*

KRÓTKI RYS

# CHEMII ORGANICZNEJ

ZE SZCZEGÓLNYM WZGLĘDEM

NA

ROLNICTWO, TECHNOLOGIĄ I MEDYCYNĘ

NAPISAŁ

JAKÓB NATANSON

Magister Nauk Przyrodzonych.

*Handwritten scribble in blue ink.*

CZĘŚĆ DRUGA.

WARSZAWA.

NAKŁADEM HENRYKA NATANSONA.

1858.




Wolno drukować, z warunkiem złożenia w Komitecie Cenzury,  
po wydrukowaniu, prawem przepisanej liczby egzemplarzy.

Warszawa, dnia 29 Lipca (10) Sierpnia 1858 r.

*p. o. Starszego Cenzora,*  
RADCA HONOROWY, **T. Hertz.**

W Drukarni Gazety Codziennéj.



1.	Olejki eteryczne . . . . .	1
	Olejek terpentynowy i olejki z nim izomeryczne 2. Olejek cytrynowy, pomarańczowy, olejek chmielu, bergamotowy, olejek elemi 5. Olejek kamforowy, pieprzu czarnego, gwoździ-ków, kopaiwy, kubańcy, nafta 6. Olejki eteryczne kwasoro-dne 7. Kamfora, kwas kamforowy 7. Kwas kamfowy, kamfora Borneo 8. Olejek mięty, olejek różany, kantarydyna, furfurol 9. Gruppa benzylu 10. Olejek gorzkich migdałów 10. Chlorobenzol, pikramyl, benzoina 13. Kwas migdałowy 14. Kwas benzoowy 14. Aceton kwasu benzoowego, alkohol benzylowy v. toluilowy 18. Toluol 19. Gruppa fenylu, Benzyn 20. Alkohol fenylowy 21. Kwas pikrynowy 23. Grup-pa salicylu, kwas salicylowy 25. Kwas salicynowy, salicy-nian metylu 26. Gruppa anizylu 27. Gruppa kumarylu 29. Gruppa cynamylu 29. Kwas cynamonowy 30. Styrol, styra-cyna, styron 31. Balsam peruwiański 32. Gruppa cymylu i kumylu 32. Gruppa naftyłu 33. Naftalin 34. Parafina, kreo-zot 36.	
2.	Żywice . . . . .	37
	Terpentyna 38. Kwas pimarowy, sylwinowy i pininowy 39. Kopal, balsam kopaiwy, żywica elemi i dammar 40. Sanda-rach, oliban, mastyks, myrra, asafetyda 41. Gummiguta, lak, gwajak 42. Bursztyn 43. Ozokeryt, asfalt, kauczuk 44. Gutta perka 46.	
3.	Kwasy organiczne . . . . .	46
	Kwas szczawiowy 48. Kwas bursztynowy 51. Kwas pyro-winny 52. Kwas adypinowy, pimelinowy, korkowy 53. Kwas sebaeowy, jabłkowy 54. Kwas maleinowy, fumarowy 56. Kwas winny 56. Kwas cytrynowy 60. Kwas akonitowy, itakonowy 62. Kwas cukrowy, gumowy 63. Kwas melito-owy 64. Kwas krokonowy 65. Kwas mleczny 65.	
4.	Związki pochodzące od ogólnego typu amonii i amoniaku . . . . .	67
5.	Amidy i imidy . . . . .	69
	Mocznik 73. Kwas moczowy 78. Alloksyna 80. Mureksyd, kwas parabanowy 81. Allantoina 82. Mocz 82. Rozbiór che-miczny moczu 84. Uretan 87. Oksamid 88. Benzamid, aspa-ragina 89. Tauryna 91. Glikokol 92. Kwas hipurowy 93. Kwas salicylurowy, tulurowy, glykochołowy 95. Żółć 96. Cholesteryna 97.	
6.	Alkaloidy organiczne . . . . .	99
	Metyliak 104. Etyliak 105. Butyliak, amyliak, acetyliak 107. Anilina 109. Toluidyna 112. Kumidyna naftyliana, dwuety-liak 113. Trzetyliak, trzycetyliak 115. Czterometyliana, czteroetyliana 116. Pirydyna 117. Pikolina, petylina 118. Chinolina 119. Amaryna 120. Koniina 120. Nikotyna 122. Tytón, sparteina 123. Alkaloidy opium 123. Morfina 125. Narkotyna 127. Kodeina 128. Tebaina 129. Kwas mekonowy 130. Chinina 131. Cynchonina 132. Kwas chinowy 133. Chinon, chloranil 134. Strychnina 135. Bru-cyna, weratryna 136. Atropina, hyosecyamina, akonityna 137.	

	Solanina, kolchicyna, emetyna, piperyna 138. Harmalina, berberyina, 139. Kuraryna, chelidonina 140. Kafeina 140. Kawa, herbata 142. Teobromina 144. Kreatyna 145. Kreatynina, sarkina, sarkozyna 146. Leucyna, tyrozyna 147. Alana, guanina 148. Guano 149. Tialdyna, tiosynamina, cystyna 150. Synapina 151. Dochodzenie alkaloidów przy otruciach 151.	
7.	Glukoidy . . . . .	153
	Kwas gallogarbnikowy 154. Kwas gallusowy 155. Kwas pyrogallusowy 156. Kwas morynowy, kawogarbnikowy 157. Kwas chinogarbnikowy, katechowy 158. Kwas oksyfenowy 159. Garbarstwo 159. Amygdalina 161. Salicyna 162. Populina, floreyca 164. Kwercytryna, eskulina 165. Arbutyna, filiryina 166. Kwas kainkowy, konwulina 167. Jalapina 168.	
8.	Materye obojętne do cukru podobne . . . . .	168
	Mannit 169. Inozyt, duleyt, kwercyt 170. Pinit 171.	
9.	Materye obojętne bezazotowe . . . . .	171
	Aloina 171. Atamantyna, peucedanina 172. Cetraryna, antiaryna 173. Kolumbina, dygitelina 174.	
10.	Farbniki organiczne . . . . .	174
	Indygo 177. Indygotyna 178. Biel indygowa 179. Izatyna 180. Marzanna 181. Alizaryna, purpuryna 182. Kampsz 183. Saflor 184. Koszenilla 185. Kwas karminowy 186. Kurkuma, chryzorammina, orlean 187. Farbniki porostów 188. Kwas erytrynowy 188. Orcyna 189. Kwas lekanorowy 190. Kwas usninowy, ewernowy 191. Lakmus, chlorofil 192.	
11.	Cyan i jego związki . . . . .	194
	Cyan 196. Kwas pruski 197. Cyanki podwójne 199. Cyanek żółty 200. Błękit pruski 201. Kwas ferrocyanowy, cyanek czerwony 202. Nitroprusydy 203. Cyanek potasu 204. Związki cyanu z kwasorodem 205. Kwas cyanny 206. Kwas cyanurowy 207. Kwas piorunowy 208. Cyanek metylu 209. Kwas alofanowy, trygenowy 210. Chlorki cyanu 211. Cyanamid, melamina 214. Hydromellon 215. Rodan i jego z wiązki 215.	
12.	Dodatki . . . . .	216



## VI. OLEJKI ETERYCZNE.

Familia ta obejmuje związki lotne, obojętne, odznaczające się aromatycznym, po większej części przyjemnym zapachem, smakiem palącym, korzennym. Związki te pochodzenia zwykle roślinnego, złożone są li tylko z węgla i wodorodu, lub zawierają i kwasoród, ale w małej stosunkowo ilości. Z postępem chemii organicznej, rozdzielone one zostaną między rozmaite familie, stosownie do rodników, jakie w nich będą wykryte. Teraz gdy tylko część olejków eterycznych zbadana jest pod względem racjonalnego składu, zdaje się być stosowném, ciała tak podobne do siebie opisywać razem, chociaż zebranie to opiera się głównie na fizycznych własnościach. Znaczna jednak ilość olejków eterycznych ma skład empiryczny jednakowy i zachowanie chemiczne odpowiadające.

Olejki eteryczne są z powodu swój lotności i ubóstwa w kwasoród bardzo palne, i jak alkohole lub etery, palą się bez knota. W wodzie rozpuszczają się zwykle z wielką trudnością, mała jednak ilość rozpuszczonego olejku, wystarcza dla nadania wodzie zapachu olejkiemu temu właściwego (wody aromatyczne). W alkoholu i eterze olejki eteryczne są łatwo rozpuszczalne; same zaś mają one, tak jak siarczyk węgla, własność rozpuszczania siarki i fosforu w pewnej ilości. Związki tej grupy są po większej części ciekłe i lżejsze od wody; niektóre olejki roślinne zawierają obok ciekłych i związki stałe, lotne (stearopteny), niektóre także są cięższe od wody. Punkt wrzenia olejków eterycznych leży między 140—200°. Na powietrzu przyciągają one z łatwością kwasoród, gęstnieją, przybierają kolor ciemniejszy i przechodzą w *żywicę*; inne zachowują się zupełnie jak aldehydy, przechodzą w odpowiednie kwasy, wydają związki z dwusiarkonami alkalicznymi, i nawet zdają się mieć odpowiednie alkohole. Izomerya i polimerya jest częstym w tej familii wypadkiem. Wiele olejków wywiera działanie na światło polaryzowane,

wszystkie lamia silnie promienie światła, tém mocniej im bogatsze są w węgiel i im uboższe w kwasoród. Na papierze dają płamę tłustą, która powoli przez ulotnienie olejku ginie; zachowanie to pozwala poznać zafalszowanie ich przez tłuszcze zwyczajne, których płamy są stale. Zazyte wewnątrz, działają jako środki drażniące, w większych dozach mogą sprawić zapalenie ścian żołądka.

Olejki eteryczne otrzymują się z części roślinnych które je zawierają najczęściej przez destylacją z wodą. Pary wodne zabierają ze sobą pary olejku, który się w odbieralniku skrapla, i tworzy warstwę oddzielną na powierzchni wody lub na dnie naczynia. Często dodaje się do wody, z którą części roślinne się destyluje, pewną ilość soli kuchennej dla podwyższenia jej punktu wrzenia. Olejki trudno-lotne wyciąga się z roślin eterem lub alkoholem. Rzadkie są wypadki, w których przez samo wyciśnięcie olejki otrzymać się dają; częściej ilość ich jest tak mała, że żadnym sposobem w stanie odosobnionym wydzielić ich nie można: poprzestaje się w tym razie na nalaniu części roślinnych oliwą zwyczajną, która powoli nabiera właściwego aromatu, (jasmin, rezeda, fijołki i t. p.). W roku zeszłym P. Millou naczelnik zarządu farmaceutycznego w Algierze, wskazał w użyciu siarczyku węgla dobry bardzo środek do otrzymywania ekstraktów pachnących z roślin tego rodzaju. Zostający po odparowaniu siarczyku węgla ekstrakt, ma konsystencją masła, i posiada w całej sile zapach przyjemny pierwotnej rośliny.

#### a. WĘGLOWODORODY.

OLEJEK TERPENTYNOWY I OLEJKI Z NIM IZOMERYCZNE:  
n ( $C_5H_8$ ).

Stosunek węgla do wodorodu w tej grupie jest jak 5 do 4. Wszystkie olejki tu należące pokazują wielkie podobieństwo w chemicznych własnościach, niektóre łączą się wodą, i wydają z nią związki krystaliczne, z kwasami wodorodnymi również tworzą połączenia stale, mające pozór kamfory.

Olejek terpentynowy:  $C_{20}H_{16}$ . W pomieszczeniu z żywicami, olejek ten tworzy terpentynę, która wypływa od miesiąca

lutego do października z nacięć zrobionych w korze drzew iglastych. Czysty olejek otrzymać można z terpentyny przez destylacją z wodą, i następną rektyfikacją bez przystępu powietrza z dodatkiem wapna palonego dla zatrzymania wody, i nasycenia domieszanych w małej ilości kwasów żywicznych.

Olejek terpentynowy jest bezbarwny, zapach ma właściwy balsamiczny, smak palący, c. wl. 0,864, wre w 160°. Na powietrzu polyka kwasoród i ciemnieje, przytém tworzy się cokolwiek żywicy i kwasu mrówkowego, który mu nadaje reakcją kwaśną. Olejek terpentynowy otrzymany z terpentyny francuzkiej (z drzewa *Pinus maritima*), obraca płaszczyznę polaryzacyjną na lewo, olejek z terpentyny angielskiej (z *Pinus australis*) polaryzuje na prawo. Olejek terpentynowy rozpuszcza siarkę, fosfor i kauczuk. Chlor i brom działają nań bardzo silnie, podstawiając się za wodoród. Z kwasem solnym i bromowodorodnym, olejek terpentynowy łączy się bezpośrednio. Kwas saletrzany ukwasaradnia go, tworząc kwas octowy, propionowy, masłowy, szczawiowy, terebinowy i różne żywice. Przez ogrzanie do 240°, własności fizyczne olejku terpentynowego modyfikują się bez zmiany chemicznego składu; działanie na światło polaryzowane ginie zupełnie. Tę samą przemianę sprowadzają kwasy mineralne w t<sup>rze</sup> 100°.

W dłuższem zetknięciu z wodą, olejek terpentynowy osadza kryształy związku:  $C_{20}H_{16} + 6H_2O$  zwanego *terpiną*. Kryształy te łatwiej otrzymać można z mieszaniny 4 ob. olejku, 3 ob. alkoholu i 1 ob. kwasu saletrzanego. *Terpina* rozpuszcza się w 200 cz. zimnej, w 22 cz. wrzącej wody, jest łatwo rozpuszczalna w alkoholu, eterze i olejach tłustych, na światło polaryzowane nie działa, kryształy jej topią się w 103°, w 150° oddają 2 rw. wody (formuła *terpiny* zdaje się więc być  $C_{20}H_{20}O_4 + 2 aq$ ). Wra bez rozkładu w 254°. Kwasy zmieniają i rozpuszczają *terpinę*; roztwór w kwasie siarczanym ma kolor czerwony. Przy destylacji z tym kwasem wydaje ona *terpinol*  $C_{40}H_{34}O_2$ , olejek przyjemnego zapachu, przypominającego zapach hyacynthów. Jego c. wl. jest 0,852, punkt wrzenia 168°.

Olejek terpentynowy daje obok tego, przy destylacji z kwasem siarczanym kilka modyfikacji izomerycznych.

1. *Izoterebentyn*  $n(C_5H_8)$ . Ciecz bezbarwna zapachu skórki cytrynowej, c. wl. 0,864, wre w 176°, polaryzuje na lewo.

2. *Metaterebentyn*  $n(C_5H_4)$ . Ciecz żółtawa, gęsta, nieprzyjemnego zapachu, c. wł. 0,913, wre w  $360^\circ$ ; polaryzuje na lewo.

3. *Tereben*  $n(C_5H_4)$ , ma c. wł. i punkt wrzenia olejku terpentynowego, ale nie działa na światło polaryzowane; zapach ma tymianu.

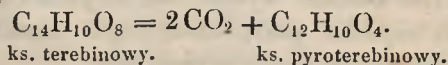
4. *Kołofen*  $n(C_5H_4)$ . Ciecz dwubarwna, w świetle przechodzącem bezbarwna, w pewnych zaś kierunkach okazująca kolor niebieski, c. wł. 0,94, punkt wrzenia  $310^\circ$ , nie działa na światło polaryzowane.

Istnienie takich modyfikacyj izomerycznych, polegać może tylko na zmianie wewnętrznego układu pierwiastków; jest to dla chemii to, czém jest dla fizyki ów kryształ siarki tracący swą przezroczystość, a zachowujący pierwotną formę z powodu przejścia jego cząstek w inny system krystaliczny.

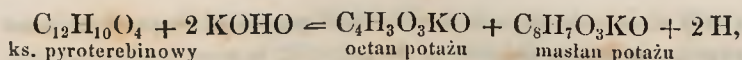
Olejek terpentynowy polyka gaz kwasu solnego i wydaje z nim kryształy i ciecz, oboje składu:  $C_{20}H_{16} + HCl$ ; czém niższa temperatura, tém więcej tworzy się kryształów, które są w wodzie nierozpuszczalne, przezroczyste, topią się w  $115^\circ$ , wrą w  $165^\circ$ .

Inny związek krystaliczny:  $C_{20}H_{16}, 2 HCl$ , tworzy się przez długo trwające zetknięcie kwasu solnego dymiącego z olejkiem terpentynowym, lub przez przepuszczanie gazu tego kwasu przez roztwór olejku w alkoholu lub eterze. Są to przyzmy aromatycznego zapachu, topiące się w  $44^\circ$ . Odpowiednie związki wydaje kwas bromo i jodo-wodorodny.

Kwas terebinowy:  $C_{14}H_{10}O_8$ . Tworzy się, jak już wspomnieliśmy działaniem kwasu saletrzanego na olejek terpentynowy. Krystalizuje w czworościenne słupy, trudno w wodzie rozpuszczalne, łatwo w alkoholu i eterze; sole jego z alkalicznymi i ziemiami alkalicznymi krystalizują z trudnością. Przy suchej destylacyi, tworzy się z niego nowy kwas, zwany *pyroterebinowym*:  $C_{12}H_{10}O_4$ :



Kwas ten ma smak i zapach kwasu masłowego, jest cięższy od wody i rozpuszcza się w 25 częściach jój, wre w  $210^\circ$ . Puszczany kroplami na stopiony wodau potażu, wywiewuje wodoród i rozpada się na kwas octowy i masłowy:



zachowanie to i skład kwasu pyroterebinowego dowodzą, że kwas ten należy do szeregu jednorodnego kwasu akrylowego.

Olejek terpentynowy wewnątrz zażyty, działa szczególnie drażniąco na ustrój moczowy i nadaje urynie zapach fijołków. Używa się olejek ten do rozpuszczania żywic, do farb olejnych, firnisów, i do oświetlania w mieszaninie terpentyny ze spirytusem. Sam przez się daje on z powodu bogactwa w węgiel, płomień bardzo kopcaący, ale pomieszany z 4 ob. alkoholu, pali się płomieniem jasnym i pięknym.

Olejek cytrynowy:  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$  otrzymuje się przez destylacją i rektyfikacją olejku surowego wyciśniętego ze skórek cytrynowych. Olejek cytrynowy jest bezbarwny, ma c. wł. 0,84 wre w  $165^\circ$ ; jeszcze w  $-20^\circ$  nie krzepnie, polaryzuje na prawo. W zachowaniu chemicznym zupełnie jest podobny do olejku terpentynowego; z wodą i kwasem solnym daje odpowiednie związki krystaliczne. Zafalszowanie go olejkiem terpentynowym, poznaniem być może przez ogrzanie do  $300^\circ$ ; w tej temperaturze olejek terpentynowy traci swe własności polaryzacyjne; olejek cytrynowy nie zmienia się pod tym względem.

Olejek pomarańczowy:  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$  otrzymuje się jak poprzedni ze skórek pomarańczy; ma c. wł. 0,835, punkt wrzenia  $180^\circ$ , polaryzuje na prawo, z kwasem solnym daje związki.

Olejek chmielu:  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$ . Olejek surowy jest brunatno-żółty, zapach ma mocny, smak gorzki, palący, c. wł. 0,91. Jest on mieszaniną węglo-wodorodu  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$ , (który wre w  $178^\circ$ , polyka kwas solny, lecz z nim nie krzepnie) i olejku zawierającego kwasoród formuły  $\text{C}_{20}\text{H}_{16} + 2\text{HO}$ . Chmiel suchy daje 0,8% olejku surowego.

Olejek bergamotowy:  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$ , otrzymuje się przez wyciskanie skórek cytryny bergamotowej (*Citrus limetta*); ma c. wł. 0,869. Polaryzuje na prawo, wre w  $183^\circ$ .

Olejek kwiatów pomarańczowych:  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$ . Jest bezbarwny, ale na powietrzu prędko czerwienieje. Alkohol wydziela z niego węglo-wodoród stały, topiący się w  $50^\circ$  nierozpuszczalny w alkoholu, rozpuszczalny w eterze.

Olejek elemi:  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$  otrzymuje się przez destylacją

żywicy *elemi* z wodą, ma c. wł. 0,849, wre w 174°: polaryzuje na prawo, z kwasem solnym się łączy.

Olejek kamforowy:  $C_{20}H_{16}$ . Znajduje się w drzewie *Dryonalanops Camphora*, w którym zawiera w rozpuszczeniu *kamforę Borneo*. Zapach ma podobny do olejku terpentynowego, wre w 165°, polaryzuje na prawo.

Olejek pieprzu czarnego:  $C_{20}H_{16}$ , jest bezbarwny, ma c. wł. 0,864, wre w 168°, z kwasem solnym daje tylko związek ciekły.

Olejek gwoźdźników zawiera oprócz kwasu gwoźdźkowego,  $C_{20}H_{12}O_4$ , węgło-wodoród  $C_{20}H_{16}$ . Jego c. wł. jest 0,918, punkt wrzenia 142°.

Olejek kopaiwy:  $C_{30}H_{24}$  otrzymuje się przez destylacją balsamu kopaiwy z wodą; ma zapach aromatyczny, c. wł. 0,87, wre w 260°, polaryzuje na lewo, kwas siarczany stężony farbuje go czerwono, chlor zielono i osadza z niego kryształy.

Olejek kubebny,  $C_{30}H_{24}$ , jest trudno-płynny, ma c. wł. 0,929, wre w 260°, polaryzuje na lewo, na powietrzu prędko gęstnieje i przechodzi w żywicę; z kwasem solnym się łączy.

Ten sam skład empiryczny co powyższe, mają jeszcze: olejek nasienia pietruszki, olejek imbiru, jałowcu, anyżu, coriandrum sativum i t. p. Olejki te w handlu znajdujące się są mieszaniną węglowodorodów  $C_{20}H_{16}$  z olejkami kwasorodnymi właściwego zapachu.

---

Z węglowodorodów, których skład empiryczny nie podchodzi pod ogólną formułę:  $n(C_5H_4)$  należałyby do tej grupy wszystkie węglowodorody, izomeryczne z claylem, węglowodorody któreśmy opisali przy familii kwasów tłuszczowych. Wspomnieć tu jeszcze tylko musimy o oleju skalnym czyli tak zwanój nafeie (oleum Petrae)  $C_nH_n$ , która wypływa z warstw ziemi pokrywających znaczne pokłady węgla kamiennych w rozmaitych krajach, jak w Persyi, Chinach, nad brzegami morza Kaspijskiego około Baku, we Włoszech przy Amiano. Nafta jest produktem destylacyi suchej węgla kamiennego, sprowadzonej przez wewnętrzne ciepło ziemi, pod znaczném zape-

wne ciśnieniem. Najczystszy olej skalny pochodzi z Persyi, jest bezbarbny, wre w 71°, ma c. wł. 0,75. Zwyczajna nafta jest żółta, ma c. wł. 0,84.

b. OLEJKI ETERYCZNE KWASORODNE.

Kamfora zwyczajna:  $C_{20}H_{16}O_2$ , zwana także chińską lub japońską, znajduje się w rozmaitych gatunkach bluszczu i to we wszystkich prawie częściach drzewa. Otrzymuje się w Japonii, Jawie i na wyspie Borneo w pomieszanii z olejkiem kamforowym ( $C_{20}H_{16}$ ) przez destylacją rozdrobnionego drzewa z wodą, w retortach żelaznych; oczyszcza się przez sublimacją. Przy destylacji bursztynu z kwasem saletrzanym, tworzy się między innymi produktami kamfora (*Döpping*).

Kamfora jest ciałem białym, nawpół przezroczystym, c. wł. 0,98, daje się rysować paznokciem, smak ma palący, zapach właściwy aromatyczny, topi się w 175°, wre w 204°, ale i w zwyczajnej temperaturze ulatnia się zupełnie na powietrzu. W wodzie jest trudna rozpuszczalna (w 1000 cz.), rzucona na wodę w małych kawałkach, przybiera ruch obrotowy. Rozpuszcza się z łatwością w alkoholu, eterze, olejkach eterycznych i kwasach. Kamfora jest ważnym środkiem lekarskim; proszkować daje się tylko z dodatkiem alkoholu.

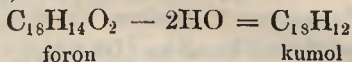
Kamfora z *Laurus Camphora* polaryzuje na prawo, zaś w *Matricaria parthenium* znajduje się kamfora polaryzująca na lewo (*Chautard*), zresztą we wszystkich własnościach z poprzedzającą zgodna; z olejku lewandowego nakoniec osadza się często kamfora nie wywierająca żadnego działania na światło polaryzowane.

Przez gotowanie z kwasem saletrzanym, kamfora przechodzi w kwas kamforowy,  $C_{20}H_{14}O_6 \cdot 2HO$ , który ma takie działanie na światło polaryzowane jak rodzaj kamfory, z której został otrzymany. Kwas kamforowy krystalizuje się w bezbarbne łuszczyki lub igielki, trudno rozpuszczalne w zimnej wodzie, łatwo w gorącej, w alkoholu i eterze. Topi się w 70°, sole jego są po większej części w wodzie trudno rozpuszczalne.

Kwas metylokamforowy:  $C_{20} \left\{ \begin{array}{l} H_{13} \\ C_2H_3 \end{array} \right. O_6 \cdot 2HO$  otrzy-

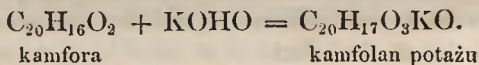
many przez destylacją alkoholu metylowego z kwasem siarczanym i kwasem kamforowym, przedstawia bezbarbne igielki trudno rozpuszczalne w wodzie, topiące się w 68°. *Kwas etylo-kamforowy*  $C_{20} \left\{ \begin{array}{l} H_{13} \\ C_4H_5 \end{array} \right. O_6 \cdot 2H_2O$  jest cieczą bezbarwną oleistą, właściwego zapachu. *Eter kamforowy*  $C_{20}H_{14}O_6 \cdot 2C_4H_8O$ . Ciecz żółta, oleista, silnego zapachu, nierozpuszczalna w wodzie, wrze w 285°.

Kamforan wapna daje przy suchej destylacji, między innymi produktami olej, zwany *foronem* (*Gerhardt*)  $C_{13}H_{14}O_2$ , który działaniem kwasu fosforowego bezwodnego, przechodzi w *kumol* (p. tenże).



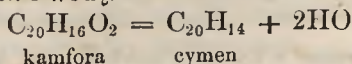
Kwas kamforowy w wyższej temperaturze rozkłada się na bezwodnik i wodę. Bezwodnik kwasu kamforowego  $C_{20}H_{14}O_6$  nie ma reakcji kwaśnej, krystalizuje w pryzmy trudno w wodzie rozpuszczalne, topiące się w 217°, wrzące w 270°.

Alkalia gryzące nie działają na kamforę w zwyczajnej temperaturze, w wyższej tworzy się kwas kamforowy (*Camphol saüre*).

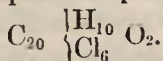


Kryształy tego kwasu są w wodzie trudno rozpuszczalne, topią się w 80°, wrzą w 250°. Z kwasem fosforowym bezwodnym ogrzewane dają *kamfolen*  $C_{18}H_{16}$ .

Kamfora działaniem kwasu fosforowego bezwodnego, rozkłada się na *cymen* i wodę:



Chlor sam przez się nie działa na kamforę, w pomieszanu z chlorkiem fosforu, daje produkta podstawienia, np.



*Kamfora Borneo*  $C_{20}H_{16} + 2H_2O$  znajduje się w drzewie *dryobalanops camphora* i w olejku waleryany. Białe, nawpół przezroczyste kryształy topiące się w 198°, wrzące w 212°, podobnego smaku i zapachu do kamfory zwyczajnej, w którą dzia-



łaniem kwasu saletrzanego przechodzą. Kamfora borneo jest lżejsza od wody i nierozpuszczalna w niej; roztwór jej alkoholowy polaryzuje na prawo.

Olejek mięty handlowy z *Mentha piperita*, jest mieszaniną ciekłego olejku i kamfory miętowej:  $C_{20}H_{10}O_2$  podobnej we własnościach do kamfory zwyczajnej; krystalizuje ona w pryzmy, topiące się w  $34^{\circ}$ , wrzące w  $213^{\circ}$  (Walter).

Podobne kamfory czyli stearopteny zawierają: olejek rozmarynu, tymianu, lawendowy, piolunu, nasienia cytwarowego, kubebów i t. p. Jednakże olejki te jak również i stearopteny zawarte w rozmaitych rodzajach rodziny *Ranunculaceae*, a nadające roślinom smak ostry i zapach aromatyczny, jak *helenina*  $C_{15}H_{10}O_2$ , *azaryna*  $C_{20}H_{13}O_5$ , *anemonina* i t. p. są bardzo mało jeszcze zbadane. Olejek różany zawiera część stałą, będącą węgło-wodородem  $C_nH_n$  i część ciekłą, która nadaje mu głównie zapach właściwy i zdaje się zawierać kwasoród. Część stała topi się w  $95^{\circ}$ , wre w  $300^{\circ}$ .

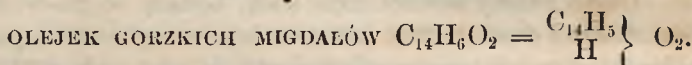
Kantarydyna  $C_{10}H_6O_4$ , jest rodzajem kamfory pochodzenia zwierzęcego. Znajduje się w różnych insektach, szczególnie w znacznej ilości w tak zwanych muchach hiszpańskich (*Lytta vesicatoria*); otrzymuje się przez odparowanie wyciągu alkoholowego suchych insektów i wytrawienie pozostałości eterem. Krystalizuje w luszczyki podobne do miki, nierozpuszczalne w wodzie i w zimnym spirytusie, rozpuszczające się z łatwością w eterze i w alkoholu gorącym; kryształki kantarydyny dają się ulotnić bez rozkładu, wewnątrz zażyte już w małych ilościach spowodują zapalenie żołądka, przytem działają drażniąco na ustroj moczowy i części płciowe; na skórze tworzą pęcherze.

W owocach *Anacardium* znajduje się rodzaj olejku eterycznego nazwanego przez *Städlera kardolem*  $C_{42}H_{31}O_4$ , który jeszcze silniej działa na skórę jak kantarydyna. Olejek ten ma zapach aromatyczny, kolor żółtawy, jest nierozpuszczalny w wodzie, w wyższej temperaturze się rozkłada.

Furfurol  $C_{10}H_4O_4$ . Olejek ten powstaje powszechnie przy destylacji wodorów węgla, drzewa, mąki, otrębów, makuchów i wielu roślin, z rozcieńczonym kwasem siarczanym. Jest bezbarwny, na powietrzu ciemnieje, zapach ma przypominający razem olejek gorzkich migdałów i olejek cynamonowy; wre

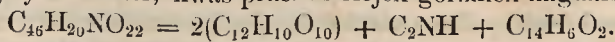
w 162<sup>o</sup>, w wodzie jest nie zbyt trudno, w alkoholu łatwo rozpuszczalny. Działaniem kwasu saletrananego przechodzi w kwas szczawiowy, przez ogrzewanie z ługiem potażu w rodzaj żywicy. Z ammoniakiem daje związek zwany furfuramidem, w wyższej zaś temperaturze alkaloid furfurynę (p. alkaloidy). Przy destylacyi wielu porostów wodnych, z kwasem siarczanym tworzy się olejek izomeryczny z furfurolem zwany *fukusol* (*Stenhouse*), trudniej w wodzie rozpuszczalny i mniej trwały, zresztą mający te same własności. Zapewne jest to furfurol z inną substancją pomieszany.

GRUPPA BENZYLU.



Olejek ten jest pierwszym ogniwem, a po części i materyałem pierwotnym wielkiej liczby związków zbadanych dokładniej głównie przez *Liebiga*, *Wöhlera* i *Laurent'a*, związków przypominających w swém zachowaniu familię alkoholów i kwasów tłuszczowych. Chemicy ci uważają olejek gorzkich migdałów, będący aldehydem grupy benzylu, za wodorodek rodnika kwasorodnego tej grupy, za wodorodek benzoilu, i piszą jego formułę racjonalną:  $C_{14}H_5 \left\{ \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \right. O_2$ .

Dla otrzymania olejku, zarabia się wodą migdały gorzkie, pozbawione tłuszczu przez wyciśnięcie, zostawia 24 godzin w zwyczajnej temperaturze i następnie destyluje. Olejek tworzy się tu dopiero podczas zetknięcia z wodą, działaniem emulsyny na amygdalinę, materję obojętną w migdałach gorzkich zawartą. Emulsyna jest fermentem dla amygdaliny; przez zagotowanie traci ona swe własności fermentacyjne, i z tego powodu migdały gorzkie wrzucone w wrzącą wodę, nie dają przy destylacyi aldehyda benzylowego. Amygdalina rozkłada się działaniem emulsyny na cukier, kwas pruski i olejek gorzkich migdałów:

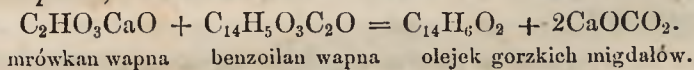


amygdalina                      cukier                      ks. pruski                      aldehyd benzylowy

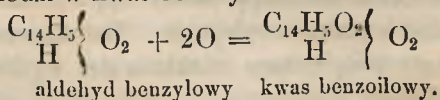
Dla oczyszczenia olejku surowego od kwasu pruskiego,

klóci się go z chlorkiem żelaza i wapnem gryzącem, a następnie rektyfikuje. W zupełnej czystości otrzymać go można przez dodanie do olejku surowego, stężonego roztworu dwu-siarkanu sody, z którym na wzór innych aldehydów, olejek gorzkich migdałów tworzy związek krystaliczny; otrzymane kryształy rozkłada się węglanem sody i rektyfikuje wydzielony olejek nad chlorkiem wapienia.

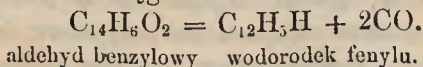
Olejek gorzkich migdałów tworzy się jeszcze w różnych okolicznościach. W podobny powyższemu sposób przy destylacji z wodą liści wiśni laurowej, liści brzoskwini, pestek wiśni i innych owoców z rodziny *Drupaceae*; dalej tworzy się on przy działaniu środków ukwasaradniających na materje proteinowe i w klój zwierzęcy zmienne (*Persoz*), na olejek i kwas cynamonowy, na styron i styracynę; przy suchej destylacji cukru (*Völckel*) chociaż w tym razie w małej niezmiernie ilości, nareszcie przy destylacji mieszaniny mrówkanu i benzoilanu wapna (*Limpricht*).



Olejek gorzkich migdałów jest cieczą bezbarwną, łatwo płynną, łamiącą silnie promienie światła. Zapach ma przyjemny, smak palący, c. wł. 1,043, wre w 180°, i pali się jasnym płomieniem. Z alkoholem i eterem miesza się jak prawie wszystkie olejki eteryczne, w każdym stosunku, i w wodzie jest rozpuszczalny, a mianowicie w 30 cz. jej. Na powietrzu ukwasaradnia się i przechodzi w kwas benzoilowy, tak jak aldehyd zwyczajny przechodzi w kwas octowy:

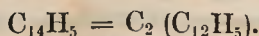


Prowadzony w stanie pary przez rurę rozpaloną do czerwoności, aldehyd benzyłowy rozpada się na wodorodek fenylu czyli benzyn, i na niedokwas węgla:

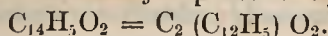


Reakcyja ta, powstawanie olejku gorzkich migdałów z mrówkanu i benzoilanu wapna, jak i całe jego zachowanie chemiczne, zdaje się potwierdzać zdanie, że rodnik benzył, jest formylem

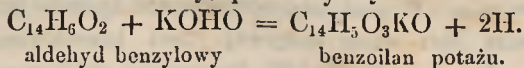
(C<sub>2</sub>H), w którym wodoród podstawiony został przez fenyl. (p. tenże):



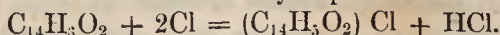
Rodnik kwasorodny benzoil, byłby w tym wypadku formoilem (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), w którym wodoród jest podstawiony przez fenyl:



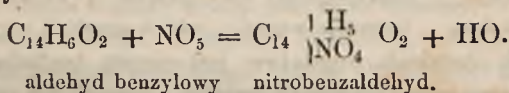
Stopiony wodan potażu przeprowadza olejek gorzkich migdałów w kwas benzoilowy, przez wywiązanie wodorodu:



Działaniem chloru lub bromu na aldehyd benzylowy, tworzy się chlorek benzoilu i kwas wodorodny odpowiedni:

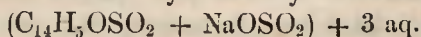


Kwas saletrzany rozcieńczony przeprowadza olejek gorzkich migdałów w temperaturze wrzenia w kwas benzoilowy, kwas saletrzany stężony tworzy z nim w zwyczajnej temperaturze nitrobenzaldehyd:



W zetknięciu z amoniakiem tworzy się hydrobenzamid: C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>, który w wyższej temperaturze przechodzi w zasadę izomeryczną amarynę.

Dwusiarkon benzylu i sody:



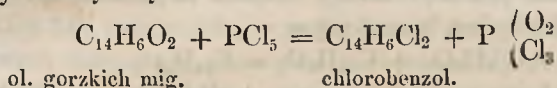
krystalizuje w bezbarwne słupy łatwo rozpuszczalne w wodzie, nierozpuszczalne w zimnym spirytusie. Działaniem kwasów, alkaliów i wyższej temperatury rozkłada się, wydzielając olejek gorzkich migdałów.

Nitrobenzaldehyd: C<sub>14</sub>  $\left. \begin{array}{l} H_5 \\ NO_4 \end{array} \right\} O_2$  (*Bertaguini*).

Krystalizuje w białe igielki, topiące się w 46°, ułatwiający w wyższej temperaturze. Zapach ma przyjemny, smak ostry, w wodzie jest trudno rozpuszczalny, łatwo w alkoholu i eterze. Przez ukwasorodnienie nitrobenzaldehyd przechodzi w kwas nitrobenzoilowy; z dwusiarkonami alkalicznymi wchodzi w związki, i w ogóle zachowanie jego chemiczne odpowiada zachowa-

niu aldehydu benzylowego, którego jest produktem podstawienia.

Chlorobenzol:  $C_{14}H_6Cl_2$ . Związek ten przedstawiający olejek gorzkich migdałów, w którym kwasoród został zastąpiony przez chlor, tworzy się działaniem chlorniku fosforu na aldehyd benzylowy:



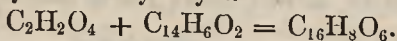
Jest to ciecz bezbarwna, zapachu drażniącego, szczególnież za ogrzaniem, c. wl. 1,245. Wre w 206°, w wodzie jest nierozpuszczalny, w alkoholu i eterze rozpuszcza się łatwo.

Działaniem siarku amonu chlorobenzol przechodzi w sulfobenzol  $C_{14}H_6S_2$ , krystalizujący w błyszczące łuszczyki, nierozpuszczalne w wodzie. Działaniem siarku amonu na roztwór olejku gorzkich migdałów w alkoholu, tworzy się związek izomeryczny z sulfobenzolem, jako proszek biały, zapachu cebulowego, nierozpuszczalny w wodzie, wydający przy suchej destylacji między innymi produktami węglowodór *pikramyl* czyli *stylben*:  $C_{14}H_6$ , który niektórzy chemicy uważają za wodorodek benzylu  $C_{14}H_5H$ . Zdaje się jednak, że formuła pikramylu jest podwójna:  $C_{28}H_{12}$ . Pikramyl krystalizuje w łuszczyki bezbarwne, połysku perłowej maciecy, nie mające zapachu i topiące się w 110°; wre w 292°. W wodzie jest trudno rozpuszczalny, łatwiej w alkoholu i eterze. Działaniem kwasu chromowego przechodzi w olejek gorzkich migdałów. Z chlorem i bromem łączy się bezpośrednio na związki  $C_{28}H_{12}Cl_2$  i  $C_{28}H_{12}Br_2$ .

Jeżeli olejek gorzkich migdałów (szczególniej niezupełnie czysty, zawierający kwas pruski), zostaje dłuższy czas w zetknięciu z ługami alkalicznymi, to przechodzi częściowo w związek polimeryczny, tak zwaną *benzoinę*,  $C_{28}H_{12}O_4$ . Benzoina krystalizuje w bezbarwne, błyszczące sześciocienne słupy; topi się w 120°, w wyższej temperaturze daje się destylować bez rozkładu. W wodzie jest trudno rozpuszczalna, łatwiej w alkoholu. Działaniem wodoru potażu przechodzi w benzoilan potażu. Działaniem chloru lub kwasu saletrzanego w tak zwany *benzil*,  $C_{28}H_{10}O_4$ , krystalizujący w słupy koloru żółtawego, bez smaku i zapachu, nierozpuszczalne w wodzie. Roztwór spiry-

tusowy potażu przeprowadza benzil w kwas benzylowy:  $C_{28}H_{12}O_6$ ; igielki błyszczące, niebieskawe, trudno rozpuszczalne w wodzie, wydające za ogrzaniem pary koloru fioletowego.

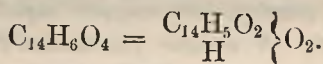
Kwas migdałowy:  $C_{16}H_8O_6$ . Tworzy się przy odparowywaniu z kwasem solnym olejku gorzkich migdałów, zawierającego kwas pruski (*Winkler*). Jest to związek kwasu mrówkowego z aldehydem benzylovym:



Kwas mrówkowy powstaje tu przez rozkład kwasu pruskiego (p. tenże).

Kwas migdałowy krystalizuje w luszczyki, mające w zwyczajnej temperaturze, słaby zapach słodkich migdałów, w wyższej zapach hyacyntów i żywicy benzoosowej. Kwas migdałowy ma smak kwaśny, w wodzie, alkoholu i eterze jest rozpuszczalny. Z rozmaitemi czynnikami chemicznymi daje produkta tworzące się z każdej z osobna, z jego części składowych. Sole jego są w ogóle łatwo rozpuszczalne w wodzie, ale trudno krystalizujące.

#### KWAS BENZOILOWY v. BENZOESOWY (Benzoessäure).



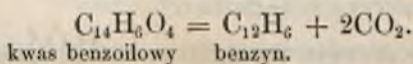
Kwas ten znajduje się w znacznej ilości w żywicy benzoosowej, i otrzymuje się z niej zwykle przez sublimacyą w żelaznych garnkach pokrytych przyklejoną bibulą; na bibulę stawia się zwój grubego papieru, na którym zbierają się kryształki kwasu, za ogrzaniem żywicy w garnku zawartej; bibuła służy tu za filtr zatrzymujący w sobie rozmaite oleje przypalone. Mniej czysty kwas otrzymać można łatwo przez gotowanie żywicy benzoosowej z mlekiem wapiennym, odsączenie rozpuszczonego benzoilanu wapna i dodanie kwasu solnego do roztworu, poczem zaraz kryształki kwasu benzoosowego wydziełać się zaczynają.

Kwas benzoosowy znajduje się w balsamie peruwiańskim i toluzańskim, w storaksie, w żywicy z *Xantorhea hastilis*, w olej-

ku majeranowym i bergamotowym, w wanilii, w stroju bobrowym, w nasieniu z *Evonymus europæus*, w *Antoxantum odoratum*, w *Asperula odorata*, i w zgnitym moczu, w którym tworzy się z rozkładu kwasu hipurowego. Kwas benzoesowy tworzy się przy ukwasorodnieniu olejku gorzkich migdałów, alkoholu benzylowego, kumolu, olejku i kwasu cynamonowego, ciał proteiny i w klej zmiennych (w małej ilości), przy suchej destylacji kwasu chinowego, przy gotowaniu kwasu hipurowego z alkaliami i t. p. procesach.

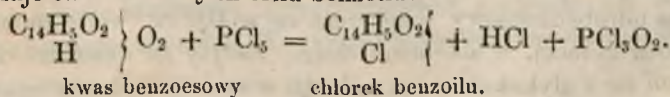
Czysty kwas benzoilowy krystalizuje w igielki lub łuszczyki blasku perłowej macy, nie mające zapachu, topiące się w 120,5°, wre w 239°, pary jego pobudzają do łez i kaszlu. Kryształy mają smak słabo kwaśny, rozpuszczają się trudno w zimnej wodzie, łatwiej w gorącej, w 2 cz. zimnego, w 1 cz. wrzącego alkoholu, w 25 cz. eteru. Kwas siarczany rozpuszcza także kryształy kwasu benzoesowego, woda strąca go z tego roztworu bez zmiany. W ogóle kwas benzoesowy jest związkiem bardzo stałym, trudno doznającym rozkładu.

Przeprowadzany w stanie pary przez rurę rozgrzaną do czerwoności, rozpada się kwas benzoilowy na benzyn i kwas węglany:

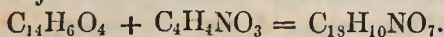


Tenże sam rozkład sprowadza destylacja kwasu z nadmiarem wapna gryzącego lub baryty. Z bezwodnym kwasem siarczanym, łączy się kwas benzoesowy bezpośrednio na związek  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4 + 2\text{SO}_3$ . Kwas saletrzany stężony przeprowadza kwas benzoesowy w nitrobenzoesowy  $\text{C}_{14} \left\{ \begin{matrix} \text{H}_5 \\ \text{NO}_4 \end{matrix} \right. \text{O}_4$ , mieszanina kwasu saletrzanego i siarczanego w kwas dwinitrobenzoesowy  $\text{C}_{14} \left\{ \begin{matrix} \text{H}_1 \\ 2\text{NO}_4 \end{matrix} \right. \text{O}_4$ .

Działaniem chloru podstawione być mogą 3 rw. wodoru w kwasie benzoilowym, przez ten pierwiastek. Brom tworzy z nim także produkta podstawienia. Chlornik fosforu wywołuje tworzenie się chlorku benzoilu:



W organizmie zwierzęcym kwas benzoesowy przechodzi, połączywszy się z glikokolem żółci w kwas hipurowy, który wydzielony zostaje w moczu:



ks. benzoesowy      glikokol      kwas hipurowy.

Sole kwasu benzoesowego są po większej części łatwo rozpuszczalne w wodzie i alkoholu, kwasy mineralne strącają z ich roztworów kwas benzoesowy w kryształkach.

Przy suchej destylacji sole te wydają benzyn  $C_{12}H_6$ , benzofenon  $\left. \begin{matrix} C_{14}H_{10}O_2 \\ C_{12}H_8 \end{matrix} \right\}$  będący acetonem tego szeregu, i rozmaite węglowodory. Benzoilan kwasorodniku żelaza krystalizuje w żółte igielki, które woda rozkłada na sól zasadową nierozpuszczalną i sól kwaśną rozpuszczalną w wodzie; obecność amoniaku przeszkadza utworzeniu się soli kwaśnej, tak, że żelazo może być z roztworów swych przez benzoilan amoniaku w zupełności strącone.

Benzoilan miedzi jest niebieski w stanie wilgotnym, po wysuszeniu zielony. Benzoilan srebra rozpuszcza się cokolwiek w gorącej wodzie, a po oziębieniu wydziela się z tego roztworu w blaszkach krystalicznych bezbarwnych.

Benzoilan metylu  $C_{16}H_8O_4 = \left. \begin{matrix} C_{14}H_6O_2 \\ C_2H_2 \end{matrix} \right\} O_2$ . Tworzy się przez destylacją kwasu benzoesowego, z kwasem siarczanym i alkoholem metylowym. Ciecz bezbarwna, przyjemnego zapachu, nierozpuszczalna w wodzie. Wre w 198,5°.

Benzoilan etylu:  $C_{18}H_{10}O_4 = \left. \begin{matrix} C_{14}H_6O_2 \\ C_4H_4 \end{matrix} \right\} O_2$ . Otrzymuje się przez destylacją kwasu benzoesowego z kwasem solnym i alkoholem. Ciecz bezbarwna, aromatycznego zapachu, wre w 209°, rozpuszcza się cokolwiek w gorącej wodzie, łatwo w alkoholu.

Kwas nitrobenzoesowy:  $C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ NO_2 \end{matrix} \right. O_4$ . Bezbarwne kryształy, topiące się w 127°; pary ich pobudzają do kaszlu. Kwas nitrobenzoesowy rozpuszcza się w 400 cz. wody zimnej, łatwo w gorącej, w alkoholu i eterze. Zażyty na wewnątrz, łączy on się z glikokolem i przechodzi w mocz jako kwas nitro-

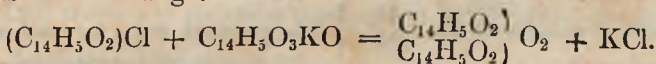


hipurowy. Nitrobenzoilan metylu i etylu krystalizują w słupy bezbarbne, mają zapach korzenny, są nierozpuszczalne w wodzie; pierwszy wre w 279°, drugi w 298°.

Chlorek benzoilu:  $(C_{14}H_5O_2)Cl$ . Tworzy się jak już wyżej wspomnieliśmy działaniem chloru na aldehyd benzyłowy i działaniem chlorku fosforu na kwas benzoesowy. Ciecz bezbarbna, mocno łamiąca światło, zapachu przenikliwego, pobudzającego do łez. Wre w 196° i pali się jasnym, zielonawym płomieniem. Z wodą zmieszana opada na dno, ale powoli rozkłada się na kwas solny i benzoesowy. Z zasadami wydaje benzoilany i chlorki:

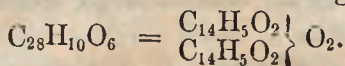


Z benzoilanem potażu chlorek benzoilu daje bezwodnik kwasu benzoilowego:

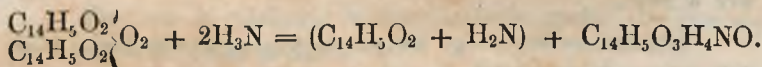


Bromek benzoilu:  $(C_{14}H_5O_2)Br$ . Massa krystaliczna, łatwo topliwa, zapach ma podobny do chlorku benzoilu ale słabszy, zachowanie odpowiadające.

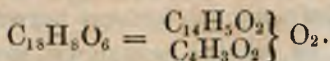
Bez wodnik kwasu benzoesowego:



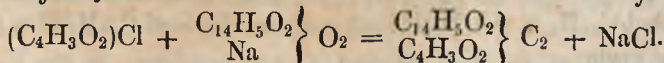
Bezbarbne pryzmy, nierozpuszczalne w wodzie, łatwo rozpuszczalne w alkoholu i eterze. Topią się w 42°, wrą w 310°. Przez gotowanie z wodą lub działaniem alkaliów przechodzą w kwas benzoesowy. Ogrzewane z alkoholem dają benzoilan etylu. Z amoniakiem dają benzamid i benzoilan amoniaku:



Bezwodnik kwasu benzo-octowego



Otrzymuje się działaniem chlorku acetoilu na benzoilan sody:



Ciecz bezbarbna, nierozpuszczalna i cięższa od wody, przyjemnego zapachu. W wyższej temperaturze rozpada się na

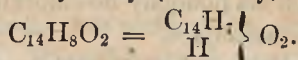
bezwodniki obu kwasów. Przez gotowanie z wodą przechodzi na wodany tychże kwasów.

Oprócz powyższych bezwodników, znane są jeszcze z należących do tej grupy, bezwodniki kwasu benzo-waleryanowego, benzo-enantylowego, benzo-pelargylowego, benzo-angelikowego i bezwodnik kwasu nitrobenzoilowego.

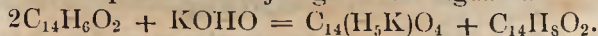
Aceton kwasu benzoesowego (benzofenon):

$C_{26}H_{10}O_2 = \left. \begin{matrix} C_{14}H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix} \right\} O_2$ . Tworzy się obok benzynu przy destylacji suchej benzylanu wapna z wapnem gryzącem. Wielkie bezbarwne, rombowe kryształy, przyjemnego eterycznego zapachu. Benzofenon topi się w 46°, wrze w 315°; w wodzie jest nierozpuszczalny, rozpuszcza się w alkoholu, najłatwiej zaś w eterze. Kwas sałetrzany dymiący zamienia benzofenon na dwunitrobenzofenon  $C_{26} \left. \begin{matrix} H_5 \\ 2NO \end{matrix} \right\} O_2$ , proszek żółty krystaliczny, rozpuszczalny w eterze.

Alkohol benzyłowy (toluylowy)



Tworzy się obok kwasu benzoesowego, działaniem spirytusowego roztworu potażu na olejek gorzkich migdałów:



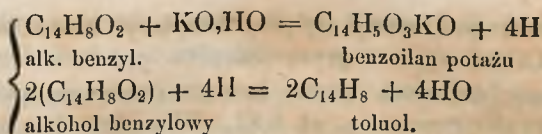
ol. gorz. migd.

benzoilan potażu alkohol benzyłowy.

Jest to olej bezbarwny, cięższy od wody i nierozpuszczalny w niej, mocno łamiący promienie światła, rozpuszczający się w alkoholu i eterze. Zapach ma słaby lecz przyjemny, wrze w 204°.

Działaniem stężonego kwasu sałetrzanego przechodzi w aldehyd benzyłowy, działaniem kwasu chromnego w kwas benzoilowy. Kwas siarczany lub fosforny bezwodny sprowadzają działaniem swém na alkohol benzyłowy, utworzenie się ciała żywcowatego niekrystalicznego, koloru bursztynu, które ma skład  $C_{14}H_6 = (C_{14}H_5)H$  i odpowiada ełayłowi  $(C_4H_3)H$  w grupie etylu.

Działaniem alkoholowego roztworu potażu, alkohol benzyłowy przechodzi w kwas benzoesowy i wodorodek toluilu, toluol  $(C_{14}H_7)H$ , odpowiadający wodorodkowi etylu:



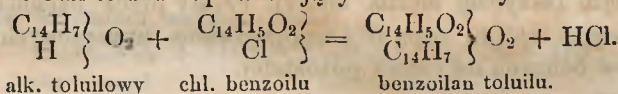
Rodnik więc  $C_{14}H_7$  odpowiadający etylowi, elektrycznie dodatni względem benzylu  $C_{14}H_5$ , zwiemy toluilem, a alkohol jego alkoholem toluilowym lub alkoholem grupy benzylu.

Działaniem jodu i fosforu na alkohol toluilowy, tworzy się jodek toluilu  $C_{14}H_7J$ , ciecz bezbarwna, pobudzająca zapachem oczy do łez. Przez destylację z kwasem solnym alkohol benzytowy wydaje chlorek toluilu, który jest cieczą bezbarwną, wrzącą w  $170^{\circ}$ .

Stopiony kwas boryczny wywołuje w temperaturze 100 do  $120^{\circ}$  tworzenie się eteru toluilowego  $\left. \begin{array}{l} C_{14}H_7 \\ C_{14}H_7 \end{array} \right\} O_2$ . Ciecz oleista, bezbarwna lecz okazująca w pewnych kierunkach kolor blade-niebieski, wre między  $310 - 315^{\circ}$ .

Octan toluilu  $\left. \begin{array}{l} C_4H_3O_2 \\ C_{14}H_7 \end{array} \right\} O_2$ , otrzymać można przez pomieszczenie roztworu alkoholu toluilowego w kwasie octowym, z kwasem siarczanym. Zbiera się eter ten na powierzchni cieczy jako płyn oleisty, bezbarwny, przyjemnego zapachu.

Działaniem chlorku benzoilu na alkohol toluilowy tworzy się benzoilan toluilu odpowiadający octanowi etylu:



Eter ten krystalizuje w śnieżno-białe igielki, topiące się już wyżej  $20^{\circ}$ . Wre w  $345^{\circ}$ .

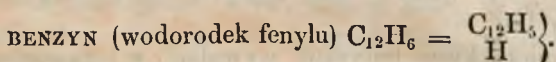
W oleju smoły węgli kamiennych, tworzącej się przy ich destylacji znajduje się ciecz izomeryczna z alkoholem toluilowym, znane pod nazwą alkoholu krezyłowego. Ciecz ta wre w  $203^{\circ}$ , jest bezbarwna, zapach ma podobny do zapachu kreo-zotu.

Toluol, wodorodek toluilu  $C_{14}H_8 = C_{14}H_7, H$ . Węglowodoród ten tworzący się jak wyżej podaliśmy, działaniem potażu na alkohol toluilowy, znajduje się także między produktami suchej destylacji drzewa, żywicy, węgli kamiennych, bal-

samu toluowego i tworzy się przy destylacji kwasu toluinowego ( $C_{16}H_8O_4$ ) z wapnem gryzącem.

Ciecz bezbarwna, mocno łamiąca promienie światła, zapachu aromatycznego, c. wł. 0,87. W wodzie jest nierozpuszczalna, w alkoholu trudno, łatwiej w eterze. Wre w  $109^{\circ}$ . Kwas saletrzany przeprowadza ją w nitrotoluol ( $C_{14}H_7NO_4$ ), ciecz mającą zapach olejku gorzkich migdałów.

#### GRUPPA FENYLU.



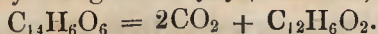
Związek ten otrzymują w znaczniejszych ilościach przez destylacją smoły, która się tworzy przy robieniu gazu oświetlającego z węgla kamiennych. Najlotniejsze, to jest naprzód przechodzące produkta klóci się z rozcieńczonym kwasem siarczanym, później z ługiem potażu dla nasycenia zasad i kwasów, zlewając za każdym razem część wodnistą od produktów nie mieszających się z wodą, w których się benzyn znajduje; następnie destyluje się powtórnie te produkta, zbierając osobno część przechodzącą między  $80 - 90^{\circ}$ . Z takiego handlowego produktu otrzymać można benzyn czysty przez oziębienie na kilkanaście stopni niżej  $0^{\circ}$  i wyprasowanie utworzonych kryształów benzynu od cieczy pozostałej.

Benzyn tworzy się przy suchej destylacji soli kwasu benzoowego ( $C_{14}H_6O_4 = 2CO_2 + C_{12}H_6$ ), kwasu chinowego, przy przepuszczaniu przez rury rozpalone do czerwoności par alkoholu, kwasu octowego, niektórych kwasów tłuszczowych i t. p.

Wodorodek fenylu jest płynem bezbarwnym, łatwo cieklým, oleistym. Zapach ma aromatyczny, nie przykry, c. wł. 0,85, w temperaturze  $0^{\circ}$  krzepnie, wre w  $80^{\circ}$ , pali się płomieniem jasnym, mocno kopcącym. W wodzie benzyn jest prawie nierozpuszczalny, z łatwością rozpuszcza się w alkoholu i eterze; sam zaś rozpuszcza olejki lotne, tłuszcze, kamforę,



drzewa, węgla kamiennych, kości, żywicy benzoesowej, kwasu chinowego, salicynowego i salicyny (*Stenhouse*):



kw. salicynowy

alkohol fenyłowy.

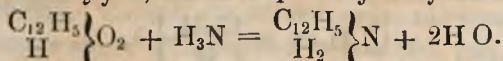
Alkohol fenyłowy osuszony zupełnie, przedstawia w zwy-  
czajnej temperaturze igielki bezbarwne, topiące się w 34°, prze-  
chodzące w wrzenie w 184°. Najmniejsza ilość wilgoci prze-  
szkadza krystalizacyi. Alkohol fenyłowy ma zapach dymu,  
c. wł. 1,065, w wodzie jest trudno rozpuszczalny, łatwo w al-  
koholu, eterze i kwasie octowym. Pali się jasnym kopcącym  
plomieniem, na skórę działa niszcząco; tworzy pęcherze, biał-  
ko ścina, z materyami zwierzęcemi łączy się i chroni je od ze-  
psucia. Dla roślin i drobnych zwierząt alkohol fenyłowy jest tru-  
cizną. Kawalek drzewa sosnowego umaczany w jego roztworze  
wodnym, następnie w kwasie solnym, przybiera pod wpływem  
światła słonecznego zafarbowanie niebieskie.

Alkohol fenyłowy łączy się z zasadami, i przejmując  
względem nich rolę kwasu, wydaje związki krystaliczne. Dzia-  
łaniem rozmaitych czynników chemicznych, powstaje z niego  
znakomita ilość związków pochodnych, mających wszakże po-  
większej części tylko teoretyczną ważność.

Działaniem kwasu siarczanego na alkohol fenyłowy, two-  
rzy się kwas fenylosiarczany ( $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{OSO}_3 + \text{SO}_3\text{HO}$ ). Kwas  
saletrzany rozcieńczony wywołuje tworzenie się nitro i dwuni-  
trofenyłalkoholu  $\text{C}_{12}\text{H}_5(\text{NO}_4)\text{O}_2$  i  $\text{C}_{12}\text{H}_4(\text{NO}_4)_2\text{O}_2$ . Kwas sale-  
trzany stężony daje z alkoholem fenyłowym kwas trzynitrofeny-  
łowy (pikrynowy)  $\text{C}_{12}\text{H}_3(\text{NO}_4)_3\text{O}_2$ .

Działaniem chloru i bromu na alkohol fenyłowy tworzą się  
produkta podstawienia aż do kwasu pięciochlorofenyłowego  
 $\text{C}_{12}\text{Cl}_5\text{O}_2\text{HO}$ .

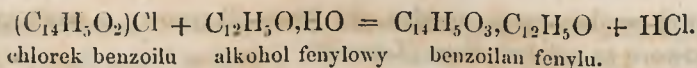
Przez ogrzewanie alkoholu fenyłowego z amoniakiem  
w rurach zamkniętych, do 300°, powstaje fenylamid:



alkohol fenyłowy

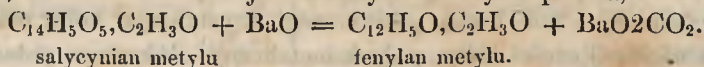
fenylamid.

Chlorki rodników kwasorodnych dają z alkoholem feny-  
łowym etery fenyłowe odpowiednich kwasów np.



Eter fenylowy:  $C_{12}H_{10}O_2 = \left. \begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix} \right\} O_2$ . Znajduje się między produktami suchej destylacji benzoilanu miedzi. Jest to olej bezbarwny, przyjemnego zapachu, przypominającego geranię, w wodzie nierozpuszczalny, wre w 260°.

Fenylan metylu (anizol)  $C_{14}H_9O_2 = \left. \begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_2H_3 \end{matrix} \right\} O_2$ , otrzymuje się przez destylację salicynianu metylu z nadmiarem baryty, lub też działaniem jodku metylu na fenylan potażu;



Ciecz bezbarwna, zapachu korzennego, c. wł. 0,991, wre w 152°, w wodzie jest nierozpuszczalna.

Fenylan etylu (fenetol)  $C_{16}H_{13}O_2 = \left. \begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_4H_3 \end{matrix} \right\} O_2$ . Tworzy się odpowiednio poprzedniemu przy destylacji salicynianu etylu z barytą, lub działaniem jodku etylu na fenylan potażu. Ciecz bezbarwna, aromatycznego zapachu, lżejsza od wody i w niej nierozpuszczalna, wre w 172°.

Kwas trzynitrofenylowy v. pikrynowy (Weltersches Bitter, Pikrinsalpetersäure)  $C_{12}H_3N_3O_{14} = C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ NO_2 \end{matrix} \right\}_3 O_2$ . Kwas pikrynowy otrzymany być może przez gotowanie alkoholu fenylowego z kwasem saletrzanym; oprócz tego tworzy się on przy działaniu wrzącego kwasu saletrzanego na rozmaite bardzo materye organiczne, jak np. na indygo, salicynę, kumarynę, aloes, żywicę benzoesową, florycynę, oleje tworzące się przy suchej destylacji węgli kamiennych i t. p. Najłatwiej otrzymać można kwas pikrynowy, przez nalanie 1 części indyga, 8 cz. kwasu saletrzanego, i zagotowanie po ustaniu pierwszej reakcyi, która zwykle jest dosyć gwałtowna; po ostygnięciu cieczy kwas pikrynowy wydziela się w żółtych kryształkach. Do użytku technicznego otrzymuje się kwas pikrynowy w stanie nieczystym, działaniem kwasu saletrzanego (6 cz.), na smołę węgli kamiennych (5 cz.); po wytrawieniu massy syru-

powej wodą wrzącą, osadza się kwas pikrynowy z wodnego roztworu za oziębnieniem (*Laurent*).

Kwas pikrynowy krystalizuje w jasno-żółte, błyszczące łuszczyki, trudno rozpuszczalne w zimnej wodzie, łatwiej w gorącej (w 80° rozpuszcza się w 25 cz. wody), w alkoholu i w eterze kwas pikrynowy jest łatwo rozpuszczalny; roztwory mają kolor żółty, smak gorzki, reakcją kwaśną. Przez szybkie ogrzanie kwas pikrynowy wybucha, przy ostrożnem zaś podnoszeniu temperatury może być sublimowany bez rozkładu. Kwas pikrynowy rozpuszcza się w kwasie saletrzanym stężonym i w kwasie siarczanym, z roztworów tych woda strąca go bez zmiany. Sole kwasu pikrynowego krystalizują, kolor mają po większej części żółty, połysk metaliczny. Pikrynian potażu jest bardzo trudno rozpuszczalny w zimnej wodzie (w 260 cz. w temperaturze 15°), daleko łatwiej we wrzącej (w 14 cz.) w alkoholu nie rozpuszcza się wcale.

Działaniem chlorku wapna lub chloranu potażu i kwasu solnego na kwas pikrynowy, tworzy się chloranil ( $C_{12}Cl_4O_4$ ) i chlorpikryn ( $C_2Cl_3NO_4$ ). Chlorpikryn zdaje się być pod względem składu racjonalnego chlorkiem metylu, w którym 2 rw. *H* podstawiane zostały przez Cl, a trzeci przez  $NO_4$ ; formuła jego w takim razie pisanaby być winna  $C_2 \begin{Bmatrix} Cl_2 \\ NO_4 \end{Bmatrix} Cl$ .

Chlorpikryn jest cieczą obojętną, bezbarwną, aromatycznego zapachu; w wodzie jest nierozpuszczalny, wrze w 120°, pary jego pobudzają oczy do łez.

Kwas pikrynowy używa się do farbowania jedwabiu na żółto.

Działaniem kwasu saletrzanego na alkohol fenyłowy w zwyczajnej temperaturze, tworzy się kwas dwunitrofenyłowy, krystalizujący w brunatno-żółte słupy, trudno rozpuszczalne w wodzie, mające smak gorzki i farbujące skórę i tkanki zwierzęce żółto, podobnie jak kwas pikrynowy.

Fenylan metylu czyli tak zwany anizol, daje działaniem kwasu saletrzanego, trzy produkty podstawienia, różniące się od odpowiednich produktów podstawienia alkoholu fenyłowego o  $C_2H_2$  więcej. Nitranizol jest olejem mającym kolor bursztynu,



smak korzenny. Dwunitranizol krystalizuje w blado-żółte igielki, trzynitranizol w tablice tegoż koloru.

### GRUPPA SALICYLU (spiroilu).

Materyałem pierwotnym związków tej grupy, jest olejek eteryczny rośliny Tawuła szerokoliściowa (*Spiraea ulmaria*), i *salicyna* materya krystaliczna, obojętna, znajdująca się w korze brzozy i topoli. Olejek wyżej wymieniony składa się głównie z aldehydu tej grupy, który ma skład empiryczny jednakowy z kwasem benzoesowym ( $C_{14}H_6O_4$ ). Aldehyd ten uważany jest za wodorodek salicylu  $C_{14}H_5O_4 \left\{ \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right.$ ; lecz z powodu swych własności kwasowych otrzymał nazwę kwasu spiroilowego (spirige Säure, salicylige Säure). Salicyna jest połączeniem cukru owocowego i saligeniny ( $C_{14}H_8O_4$ ), mniej 2 rw. wody; saligenina uważaną być może za alkohol tej grupy (p. salicynę).

Kwas spiroilowy znajduje się w kwiatach i innych częściach roślin *Spiraea ulmaria*, *digitata*, *lobata* i t. p., w kwiatach *Crepis foetida* i w liściach *Chrysomela populi*. Sztucznie tworzy się aldehyd ten działaniem środków ukwasaradniających na salicynę, z saligeniny w niej zawartej, która co do składu jest, jak powiedzieliśmy odpowiadającym mu alkoholem.

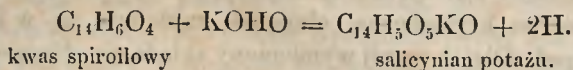
Kwas spiroilowy jest cieczą bezbarwną, przyjemnego zapachu, zbliżonego do zapachu olejku gorzkich migdałów. Smak ma palący, c. wł. 1,173, w — 20° krzepnie, w 196,5° wre. Na powietrzu czerwienieje, w wodzie jest trudno rozpuszczalny, z alkoholem i eterem miesza się we wszystkich stosunkach.. Zażyty na wewnątrz nie działa trująco na organizm człowieka i przechodzi bez zmiany w urynę.

Sole kwasu spiroilowego są izomeryczne z solami kwasu benzoesowego, z łatwością jednak od tych ostatnich odróżnione być mogą przez zapach charakterystyczny oswobodzonego kwasu i przez zafarbowanie fioletowe, które dają z solami kwasorodniku żelaza.

Działaniem środków ukwasaradniających lub działaniem wodanu potażu, kwas spiroilowy przechodzi przez przybranie

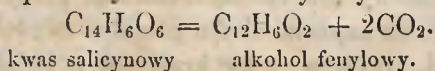
dwóch równoważników kwasorodu w kwas salicynowy  $C_{14}H_6O_6$ . Z dwusiarkonami alkalicznymi kwas spiroilowy wydaje związki krystaliczne.

Kwas salicynowy:  $C_{14}H_6O_6 = C_{14}H_5O_4 \left. \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \right\} O_2$ . Kwas ten otrzymuje się najlepiej działaniem wodoru potażu na kwas spiroilowy; utworzony salicynian potażu rozkłada się kwasem solnym:



Olejek eteryczny rośliny *Gaultheria procumbens* jest salicynianem metylu  $C_{14}H_5O_5C_2H_3O$ , roztwór potażu rozkłada olejek ten na salicynian potażu i alkohol metylowy. Kwas salicynowy tworzy się oprócz tego przy traktowaniu indyga, salicyny i kumaryny stopionym wodaniem potażu, przy ogrzewaniu benzoilanu miedzi i t. p. procesach.

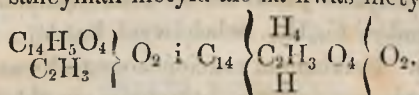
Kwas salicynowy krystalizuje w bezbarwne pryzmy, topiące się w  $158^\circ$ , sublimujące w  $200^\circ$  bez rozkładu, w zimnej wodzie trudno rozpuszczalne, łatwo w wodzie wrzącej, w alkoholu i eterze. Smak jego zdaje się z początku słodkawy, następnie jest ostry. Roztwory kwasu salicynowego mają reakcję kwaśną; z solami kwasorodniku żelaza dają zafarbowanie fioletowe. Przy suchej destylacji związków swych z zasadami, kwas salicynowy rozpada się na alkohol fenyłowy i kwas węglany.



Działaniem chloru i bromu na kwas salicynowy tworzą się produkty podstawienia, działaniem chloranu potażu i kwasu solnego, powstaje jako produkt ostateczny, chloranil ( $C_{12}Cl_4O_4$ ). Przy destylacji kwasu salicynowego z rozcieńczonym kwasem siarczanym i braunszteinem tworzy się kwas nrówkowy.

Salicynian metylu:  $C_{16}H_8O_6 = C_{14}H_5O_5C_2H_3O$ , (Oil of wintergreen), otrzymuje się przez wytrawienie alkoholem kwiatów rośliny *Gaultheria procumbens*, rosnącej w New-Jersey. Jest to ciecz bezbarwna, aromatycznego zapachu, c. wl. 1,18, wre w  $222^\circ$ . Sztucznie otrzymany być może przez destylacją alkoholu drzewnego z kwasem salicynowym i kwasem

siarczonym. *Cahours* uważa go pod względem racjonalnego składu nie za salicynian metylu ale za kwas metylosalicynowy.



salicynian metylu      kwas metylosalicynowy.

Powodem tego uważania rzeczy, są własności kwasowe tego związku, i możność łączenia się z zasadami. Podobnie związek uważany dawniej za salicynian etylu, ma własności kwasowe i zdaje się być kwasem etylosalicynowym; związek ten jest cieczą bezbarwną, aromatyczną, cięższą od wody i nierozpuszczalną w niej; wre w 230°.

Powiedzieliśmy wyżej, że kwas salicynowy przy suchej destylacji jego soli, rozpada się na kwas węglany i alkohol fenylowy. Odpowiednio temu kwas metylosalicynowy rozpada się w tych okolicznościach na kwas węglany i fenylan metylu (anizol), kwas etylosalicynowy na kwas węglany i fenylan etylu (fenetol).

Działaniem stężonego kwasu siarczanego w zwyczajnej temperaturze, kwas salicynowy przechodzi w nitrosalicynowy  $C_{14}H_5(NO_4)O_6$ , który krystalizuje w żółte igielki, trudno rozpuszczalne w zimnej wodzie, łatwo we wrzącej i w alkoholu, dające się sublimować bez rozkładu. Znany jest jeszcze kwas dwunitrosalicynowy, metylo i etylnitrosalicynowy, metylo i etyłodwunitrosalicynowy.

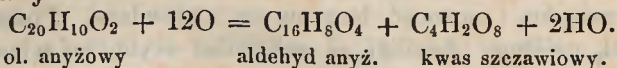
Bezwodnik kwasu salicynowego otrzymany być może działaniem chlorku fosforu na salicynian sody w postaci masy ciągnącej się, bezbarwnej, która działaniem wody przechodzi w kwas salicynowy.

Zażyty na wewnątrz kwas salicynowy łączy się, podobnie jak kwas benzoesowy z glikokolem żółci, i przechodzi w mocz jako kwas salicylurowy odpowiadający hipurowemu (*Bertagnini*).

#### GRUPPA ANIZYLU.

W nasieniu kminku, anyżu gwiazdkowego, koperku, draganku, znajdują się olejki eteryczne, których najważniej-

szą częścią składową jest olejek anyżowy  $C_{20}H_{12}O_2$ . Różnica w zapachu tych olejków pochodzi od domieszanych w małej ilości węglowodorodów  $C_{20}H_{16}$ , właściwych każdej z osobna z powyższych roślin. Działaniem rozcieńczonego kwasu saletrzanego na olejki wyżej wymienione, otrzymuje się aldehyd anyżowy  $C_{16}H_8O_4$ , różniący się o  $C_2H_2$  więcej od aldehydu grupy poprzedniej:

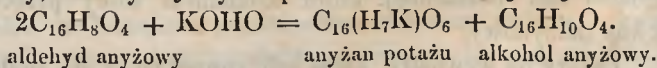


Aldehyd anyżowy jest cieczą jasno-żółtą, aromatycznego zapachu, c. wł. 1,09. Wre w  $253^{\circ}$ , w wodzie jest trudno rozpuszczalny, łatwo w alkoholu i eterze. Działaniem powietrza lub innych środków ukwasaradniających, aldehyd anyżowy przechodzi przez przybranie 2 rw. kwasorodu, w kwas anyżowy  $C_{16}H_8O_6$ . Z dwusiarkonami alkalicznymi, aldehyd anyżowy wydaje związki krystaliczne.

Kwas anyżowy:  $C_{16}H_8O_6 = C_{16}H_7O_4 \left\{ \begin{array}{l} H \\ H \end{array} \right\} O_2$ , krystalizuje w bezbarbne igielki, trudno rozpuszczalne w zimnej wodzie, łatwiej w gorącej, łatwo w alkoholu i eterze. Topi się w  $175^{\circ}$  i destyluje w wyższej temperaturze bez rozkładu.

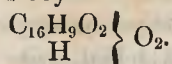
Kwas anyżowy należy do jednego szeregu z kwasem salicynowym i zachowuje się też zupełnie odpowiednio, wydając działaniem rozmaitych czynników produkta, różniące się od produktów rozkładu kwasu salicynowego: o  $C_2H_2$  więcej.

Działaniem spirytusowego roztworu potażu na aldehyd anyżowy, tworzy się anyżan potażu i *alkohol anyżowy*:



Alkohol anyżowy, krystalizuje w bezbarbne, twarde, błyszczące igielki, cięższe od wody, topiące się w  $23^{\circ}$ , przechodzące we wrzenie w  $248^{\circ}$ . Alkohol anyżowy ma smak palący; w zwyczajnej temperaturze nie zmienia się na powietrzu, ogrzany wyżej  $200^{\circ}$ , przybiera kwasorod z powietrza i przechodzi w aldehyd anyżowy, a następnie w kwas anyżowy. Tę samą przemianę sprowadza kwas saletrzan. Działaniem kwasu solnego otrzymać można chlorek składu  $(C_{16}H_9O_2)Cl$ , z czego wno-

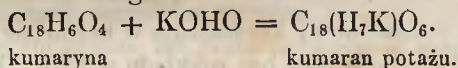
sięby należało, że skład racjonalny alkoholu anyżowego jest:



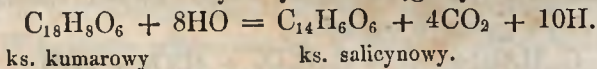
#### GRUPPA KUMARYLU.

W grochu tonki, w kwiatach nostrzyku żółtego, *Asperula odorata*, *Anthoxanthum odoratum* i *Angraecum fragrans* znajduje się materya stała, krystaliczna, zapachu bardzo przyjemnego, znana pod nazwą *kumaryny*.

Kumaryna  $\text{C}_{18}\text{H}_6\text{O}_4$ , otrzymana przez wytrawienie alkoholem grochu tonki, krystalizuje w bezbarwne pryzmy, trudno rozpuszczalne w zimnej wodzie, łatwiej w gorącej, topiące się w  $50^\circ$ , i destylujące w  $270^\circ$  bez rozkładu. Roztwory kumaryny mają smak korzenny, lakmusu nie czerwienią chociaż kumaryna podobnie jak aldehyd salicynowy łączy się z zasadami i traci przytęm swój zapach zupełnie. Kwas saletrzany stężony przeprowadza kumarynę, w nitrokumarynę, a następnie w kwas pikrynowy. Stężony ług potażu wywołuje za ogrzaniem tworzenie się kwasu kumarowego:



Kwas kumarowy:  $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_6$ , krystalizuje w błyszczącej łuszczyce, łatwo rozpuszczalne w wodzie wrzącej, w alkoholu i w eterze, topiące się w  $190^\circ$ , nie dające się destylować bez rozkładu. Działaniem stopionego wodoru potażu kwas kumarowy, przechodzi w kwas salicynowy, kwas węglany i wodoród:

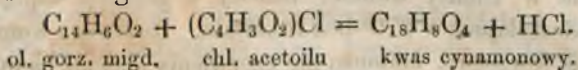


#### GRUPPA CYNAMYLU.

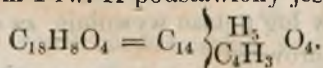
Olejek cynamonowy i olejek kassyi składają się z węglowodorodów  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$  i aldehydu cynamylowego  $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_2$ . Olejek cynamonowy otrzymuje się przez destylacją z wodą kory drzewa cynamonowego, olejek kassyi z kory i z kwiatów drzewa kassyi. Z olejków tych, których punkt wrzenia przypada około  $220^\circ$ , otrzymać można aldehyd cynamylowy przez kłóce-

nie z roztworem dwusiarkonu potażu; osad powstały rozkłada się kwasem siarczanym, za dodaniem którego aldehyd cynamylowy wydziela się w postaci bezbarwnego oleju. Aldehyd cynamylowy jest cieczą obojętną, zapachu olejku cynamonowego; w wodzie jest nierozpuszczalny i cięższy od niej; na powietrzu brudnieje; działaniem wodoru potażu przechodzi w kwas cynamonowy.

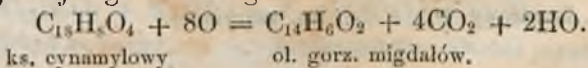
Kwas cynamonowy v. cynamylowy:  $C_{18}H_8O_4$ , znajduje się w balsamie tolujańskim i peruwiańskim, w storaksie płynnym i w starym olejku cynamonowym. Sztucznie otrzymano go niedawno *Bertagnini* działaniem chlorku acetoilu na olejek gorzkich migdałów:



Wnioskując z tego sposobu tworzenia się kwasu cynamylowego i z jego zachowania się, uważać go należy za kwas benzoesowy, w którym 1 rw. H podstawiony jest przez acetyl:

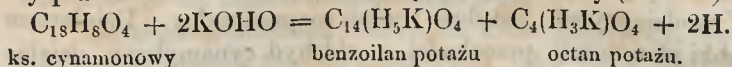


Kwas cynamonowy krystalizuje w bezbarwne słupy, topiące się w 128°, destylujące bez rozkładu w 293°. W zimnej wodzie kwas cynamonowy jest trudno rozpuszczalny, roztwór ma smak ostry. W zachowaniu swém kwas cynamonowy podobny jest bardzo do kwasu benzoesowego; odróżniony być wszakże może z łatwością od niego przez to, że działaniem środków ukwasaradniających, jak chromianu potażu z kwasem siarczanym, wydaje olejek gorzkich migdałów:



Kwas cynamonowy odróżnia się następnie od kwasu benzoesowego zachowaniem swém względem kwasu saletrzanego. Rozpuszcza się on w kwasie saletrzanym stężonym, z łatwością w zwyczajnej temperaturze, a z roztworu tego wkrótce wydziela się kwas nitrocynamonowy, trudno rozpuszczalny w zimnym alkoholu. Kwas benzoesowy rozpuszcza się z trudnością w kwasie saletrzanym, z roztworu tego nie się nie wydziela, a kwas nitrobenzoesowy jest łatwo rozpuszczalny w alkoholu.

Działaniem stopionego wodoru potażu, kwas cynamono-  
wy przechodzi w kwas benzoesowy i kwas octowy (*Chiozza*).

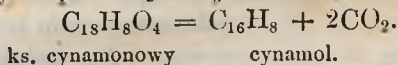


Z soli kwasu cynamonowego tylko związki jego z alkalia-  
mi są łatwo rozpuszczalne w wodzie; chlornik żelaza daje w ich  
roztworach osad żółty cynamylan żelaza. Cynamylan metylu  
i etylu są bezbarbnymi olejami przyjemnego zapachu.

Kwas cynamonoowy zażyty na wewnątrz, przechodzi po-  
dług *Marchanda* w moczu jako kwas hipurowy.

Bezwodnik kwasu cynamonowego krystalizuje w bezfar-  
bne igielki, topiące się w 127°.

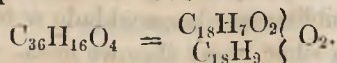
Przez destylacją z nadmiarem wapna lub baryty kwas  
cynamonoowy rozpada się na *cynamol*  $\text{C}_{16}\text{H}_8$  i kwas węglany:



Węglowodoród ten jest cieczą bezbarwną, aromatyczną,  
mającą zapach podobny do zapachu benzynu, punkt wrzenia  
w 140°. Znajduje on się gotowy w płynnym storaksie i zwany  
jest przez niektórych chemików *styrolem*.

Po dłuższym czasie, lub przez ogrzewanie w rurach zato-  
pionych do temperatury 200°, cynamol przechodzi w związek  
izomeryczny, tak zwany *metastyrol*, który jest masą szklaną,  
bezfarną, bez smaku i zapachu, nierozpuszczalną w wodzie  
i alkoholu, trudno rozpuszczalną w eterze. Przez ogrzewanie  
metastyrol mięknie, a w wyższej temperaturze, rzecz dziwna,  
wraca do pierwotnego stanu i destyluje jako cynamol.

W balsamie peruwiańskim, w storaksie płynnym i innych  
żywicach tego rodzaju, znajduje się materya obojętna, nie ma-  
jąca smaku ni zapachu, krystalizująca w bezbarbne pryzmy,  
znana pod nazwą *styracyny*. Styracyna  $\text{C}_{36}\text{H}_{16}\text{O}_4$  jest cynamy-  
lanem cynamylu, tak jak olbrot jest palmitanem cetylu; w grup-  
pie więc etylu odpowiada eterowi octowemu:



Działaniem stężonego ługu potażu rozkłada się styracyna  
na cynamylan potażu i *styron*  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2$ , który jest właściwie  
alkoholem grupy cynamylu (*Strecker*). Styron krystalizuje

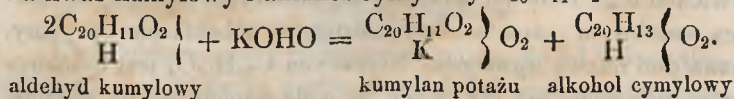
w bezbarbne igielki, mające połysk jedwabiu, zapach hyacyn-  
tów, topiące się w 33°, destylujące bez rozkładu w 250°. W  
wodzie styron jest dość trudno rozpuszczalny. Działaniem  
gąbki platynowej przechodzi w aldehyd cynamylowy, działaniem  
silniejszych środków ukwasaradniających w kwas cyna-  
monowy.

Balsam peruwiański jest sokiem drzewa *Myroxylon perui-  
ferum*; jest to masa syropowa, ciemno-brunatna, przyjemnego  
zapachu, smaku gorzkiego, złożona z styracyny, kwasu cyna-  
monowego, węglowodorodów i żywic. Storaks płynny jest  
masą brunatną, gęstą, zapachu mocnego aromatycznego. Za-  
wiera on styrol, styracynę, kwas cynamonowy i żywice. Otrzy-  
mują go w Turcyi. Botaniczne jego pochodzenie jest dotych-  
czas nieznanne.

#### GRUPPA CYMYLU I KUMYLU.

Olejek lotny kminku rzymskiego (*Cuminum cyminum*), skła-  
da się z aldehydu kumylowego  $C_{20}H_{12}O_2 = \begin{matrix} C_{20}H_{11}O_2 \\ H \end{matrix} \left\{ \right.$  i wę-  
glowodorodu cymenu  $C_{20}H_{14} = \begin{matrix} C_{20}H_{13} \\ H \end{matrix} \left\{ \right.$

Aldehyd kumylowy jest cieczą bezbarwną, zapachu kmin-  
ku, smaku ostrego, palącego, wrze w 220°. Gotowany w przy-  
stępie powietrza przechodzi w kwas kumylowy  $C_{20}H_{12}O_4$ . Te  
samą przemianę sprowadzają rozmaite środki ukwasaradniają-  
ce. Roztwór alkoholowy potażu rozkłada aldehyd kumylowy  
na kwas kumylowy i alkohol cymylowy  $C_{20}H_{14}O_2$ :

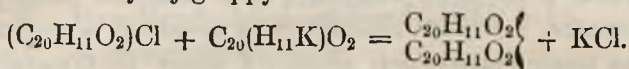


Kwas kumylowy krystalizuje w bezbarbne igielki, topiące  
się wyżej 200° i sublimujące bez rozkładu w temperaturze 250°. Pary  
jego drażnią silnie błony śluzowe nosa. Kwas kumylowy  
rozpuszcza się w wrzącej wodzie, w alkoholu i eterze. Kumy-  
lan etylu jest cieczą bezbarwną, lżejszą od wody, zapachu rene-  
tek; wrze w 240°. Bezwodnik kwasu kumylowego jest gęsty,



oleisty, bez żadnego prawie zapachu. Bezwodnik kwasu octo-  
kumylowego ma zapach hiszpańskiego wina.

Działaniem chlorniku fosforu na kwas kumylowy, otrzy-  
mać można chlorek kumylu  $C_{20}H_{11}O_2Cl$  jako ciecz bezbarwną,  
wrzącą w  $256^\circ$ . Działaniem chlorku kumylu na kumylat potażu  
tworzy się chlorek potasu i *kumyl*, który *Chiozza* uważa za ro-  
dnik kwasorodny tej grupy:

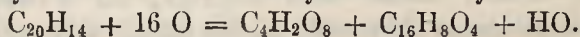


chlerek kumylu      kumylat potażu      kumyl.

Kumyl jest cieczą oleistą, cięższą od wody, zapachu ge-  
ranii.

Alkohol cymylowy  $C_{20}H_{14}O_2$  jest płynem oleistym, słabe-  
go, aromatycznego zapachu, smaku korzennego; wre w  $243^\circ$ ,  
w wodzie jest nierozpuszczalny.

Działaniem spirytusowego roztworu potażu, alkohol cy-  
mylowy rozkłada się na kumylan potażu i wodorodek cymylu,  
czyli cymen:  $C_{20}H_{13}H$ , o którym mówiliśmy wyżej, że znajduje  
się w olejku kminku rzymskiego. Cymen jest olejkiem bezbar-  
bnym, zapachu cytryny, wre w  $175^\circ$ . Kwas saletrzany przepro-  
wadza cymen w kwas szczawiowy i kwas zwany *toluilowym*.



cymen                      ks. szczawiowy                      ks. toluilowy.

Kwas toluilowy  $C_{16}H_8O_4$ , krystalizuje w piękne, bezbar-  
wne igielki, łatwo rozpuszczalne w gorącej wodzie, w alkoholu  
i eterze. Nie posiada on ani smaku, ani zapachu; może być su-  
blimowany bez rozkładu; ogrzewany z barytą wydaje węgło-  
wodoród *toluol*, opisany na str. 19, z kąd nazwisko kwasu tolu-  
lowego nadane mu zostało. W organizmie ludzkim kwas tolu-  
lowy łączy się z glikokolem i wydzielony zostaje w moczu jako  
kwas tolurowy  $C_{20}H_{11}NO_6$  (*Kraut*).

#### GRUPPA NAFTYLU.

Między produktami suchej destylacji materij organicznych,  
szczególniej jeżeli proces ten prowadzony był w wysokiej tem-  
peraturze, znajduje się prawie zawsze węglowodoród stały, zwa-

ny *naftalinem*. Węglowodór ten jest wodorodkiem naftyłu i ma skład  $C_{20}H_8 = C_{20}H_7, H$ .

Naftalin znajduje się w sadzy zwyczajnej i on nadaje jej głównie zapach charakterystyczny. W znacznej ilości napotykamy go w smole tworzącej się przy suchej destylacji węgla kamiennych, i z smoły tej otrzymać go można przez destylację cząstkową. Z początku przechodzą oleje lotniejsze, później oleje krzepnące, z powodu znacznej ilości zawartego w nich naftalinu, na masę konsystencyi masła. Z masy tej kryształ naftalinu oddzielić można od olejów ciekłych przez wyprasowanie, a następnie oczyścić zupełnie przez sublimację i przekrystalizowanie z alkoholu. Alkohol zwyczajny, kwas octowy, elajl i inne tym podobne związki wydają również naftalin przy przepuszczaniu ich przez rury rozpalone do czerwoności.

Naftalin krystalizuje z alkoholu w błyszczące łuszczyki rombowe; przy powolnym odparowywaniu eterycznego roztworu otrzymać można kryształy znacznej wielkości. Kryształki naftalinu mają c. wł. 1,04, topią się w  $79^{\circ}$ , punkt ich wrzenia przypada w temperaturze  $220^{\circ}$ , a pary zapalone płoną jasnym, lecz kopącym płomieniem. Naftalin nie rozpuszcza się wcale w zimnej wodzie, bardzo mało w gorącej; już w zwyczajnej temperaturze ulatnia się powoli, łatwiej daleko w towarzystwie pary wodnej.

Naftalin nie rozkłada się w bardzo wysokiej nawet temperaturze, i właśnie z powodu tej trwałości tworzy się zawsze, kiedy materje organiczne poddane są długo wysokim stopniom ciepła, bez przystępu powietrza.

Działaniem rozmaitych czynników chemicznych, naftalin wydaje znakomitą ilość produktów pochodnych, i zbadanie tych związków było dla *Laurenta* głównym środkiem dokładnego określenia praw substytucyi. Niepodobnieństwem byłoby dla nas w tym krótkim rysie nauki, dać opis całego szeregu produktów podstawienia naftalinu, przedstawiających zresztą wyłącznie teoretyczny interes. Dla przykładu jednak, ile związków pochodnych powstać może z jednego węglowodoru, wyliczymy tu *znane* z tego szeregu ciała, w następującej tablicy:

1. Chloronaftalin  $C_{20}H_7Cl$ .
2. Dwuchloronaftalin  $C_{20}H_5Cl_2$ .

3. Trzychloronaftalin  $C_{20}H_5Cl_3$ .
4. Czterochloronaftalin  $C_{20}H_4Cl_4$ .
5. Sześciochloronaftalin  $C_{20}H_2Cl_6$ .
6. Nadchlorek naftyłu  $C_{20}Cl_8$ .
7. Chlorek naftaliny ( $C_{20}H_3 + Cl_2$ ).
8. Dwuchlorek naftaliny ( $C_{20}H_8 + Cl_4$ ).
9. Chlorek chloronaftaliny  $C_{20}H_7Cl + Cl_2$ .
10. Dwuchlorek chloronaftaliny  $C_{20}H_7Cl + Cl_4$ .
11. Bromonaftalin  $C_{20}H_7Br$ .
12. Dwubromonaftalin  $C_{20}H_6Br_2$ .
13. Trzybromonaftalin  $C_{20}H_5Br_3$ .
14. Dwuchlorobromonaftalin  $C_{20}H_5Cl_2Br$ .
15. Trzychlorobromonaftalin  $C_{20}H_4Cl_3Br$ .
16. Dwuchlorodwubromonaftalin  $C_{20}H_4Cl_2Br_2$ .
17. Czterobromonaftalin  $C_{20}H_4Br_4$ .
18. Trzychlorodwubromonaftalin  $C_{20}H_3Cl_3Br_2$ .
19. Chlorek bromonaftaliny  $C_{20}H_7Br + Cl_2$ .
20. Bromek trybromonaftaliny  $C_{20}H_5Br_3 + Br_2$ .
21. Bromodwuchlorek naftaliny  $C_{20}H_8 + Cl_3Br$ .
22. Dwuchlorek dwubromonaftaliny  $C_{20}H_6Br_2 + Cl_4$ .
23. Dwubromek dwuchloronaftaliny  $C_{20}H_6Cl_2 + Br_4$ .
24. Dwubromek chlorobromonaftaliny  $C_{20}H_6ClBr + Br_4$ .
25. Dwubromek dwubromonaftaliny  $C_{20}H_6Br_2 + Br_4$ .
26. Dwuchlorek dwubromochloronaftaliny  $C_{20}H_5Br_2Cl + Br_4$ .
27. Dwubromek trybromonaftaliny  $C_{20}H_5Br_3 + Br_4$ .
28. Nitronaftalin  $C_{20}H_7(NO_4)$ .
29. Dwunitronaftalin  $C_{20}H_6(NO_4)_2$ .
30. Trzynitronaftalin  $C_{20}H_5(NO_4)_3$ .
31. Kwas sulfonaftalinowy  $C_{20}H_8S_2O_6$ .
32. Kwas chlorosulfonaftalinowy  $C_{20}H_7ClS_2O_6$ .
33. Kwas dwuchlorosulfonaftalinowy  $C_{20}H_6Cl_2S_2O_6$ .
34. Kwas trzychlorosulfonaftalinowy  $C_{20}H_5Cl_3S_2O_6$ .
35. Kwas czterochlorosulfonaftalinowy  $C_{20}H_4Cl_4S_2O_6$ .
36. Kwas bromosulfonaftalinowy  $C_{20}H_7BrS_2O_6$ .
37. Kwas nitrosulfonaftalinowy  $C_{20}H_7(NO_4)S_2O_6$ .

Przez gotowanie z rozcieńczonym kwasem saletrzanym. naftalin przechodzi w kwas naftalinowy  $C_{16}H_6O_8$  (Phtalsäure)



kładniej oczyszczonemu formułę  $C_{24}H_{15}O_4$ . Kreozot otrzymywany ze smoły węgla kamiennych i pod pozorem kreozotu drzewnego znajdujący się w handlu, jest poprostu nieczystym alkoholem fenylowym, który rzeczywiście ma własności bardzo zbliżone do kreozotu. Formuła wyżej podana okazuje tylko w wodorodzie różnicę od podwójnej formuły alkoholu fenylowego.

Kreozot drzewny jest olejem bezbarwnym, żółkniejącym na powietrzu, trudno rozpuszczalnym w wodzie, łatwo w alkoholu, eterze, olejkach eterycznych, w amoniaku i potażu gryzącym. Zapach kreozotu jest przenikliwy, przypominający mięso wędzone, którego zapach w samej rzeczy od małych ilości kreozotu pochodzi. Kreozot ma smak palący, c. wł. 1,057 do 1,076; wre w temperaturze 202—210°, pali się jasnym płomieniem.

Chlornik żelaza nie daje z nim żadnej reakcyi. W znaczniejszej ilości kreozot jest trucizną dla roślin i zwierząt; niszczy on naskórek, białko przeprowadza w stan skręplony. Najważniejszą jego własnością jest możność wstrzymywania rozkładu (gnicia) materij organicznych, szczególnież zwierzęcych. Na tej własności polega wędzenie mięsa przez dym drzewny. Mięso zanurzone przez kilkanaście minut w kreozocie, przechowuje się równie długo bez zepsucia jak mięso wędzone. Kreozot używany bywa jako środek ochronny przeciwko psuciu się zębów.

## VII. ŻYWICE.

Żywice zdają się być powszechnie produktami rozkładu olejków eterycznych, najczęściej produktami ich ukwasorodnienia. Wszystkie są bezazotowe, ale zawierają oprócz węgla i wodorodu, jeszcze i kwasoród. W zwyczajnej temperaturze są to ciała stałe, nielotne, nierozpuszczalne w wodzie, prawie zawsze bezkształtne, łatwo rozpuszczalne w alkoholu, eterze, olejkach eterycznych i olejach tłustych. Chociaż zawsze zawierają kwasoród i zawsze w większej ilości od olejków eterycznych z których powstały, jednak ilość węgla i wodorodu znacznie w nich przeważa, i z tego powodu palą się jasnym, kopcącym płomieniem. Żywice naturalne pochodzą wyłącznie prawie z świata roślinnego, i otrzymują się zwykle z odpowiednich drzew

lub krzewów przez nacięcia, z których następnie wypływają. Nacięcia te ułatwiają przystęp powietrza, przyspieszają ukwasaradnianie się i przemianę olejków eterycznych. Niektóre żywice wypływają dobrowolnie w pomieszczeniu z olejkami; mieszaniny takie znane są pod pospolitą nazwą *balsamów*. Inne jak np. bursztyń, znajdują się jako szczątki świata roślinnego w ziemi, lub w piaskach nadmorskich. Żywice nie posiadają w stanie czystości chemicznej, ani smaku, ani zapachu. Ich c. wł. jest 0,9 — 1,2. Ogrzane topią się, a następnie rozkładają, wydając gazy płonące jasnym światłem; z którego to powodu używane są tu i owdzie, jako materiał do wyrabiania gazu oświetlającego.

Żywice są zlemi przewodnikami elektryczności, a przez tarcie nabierają elektryczności ujemnej. Niektóre z nich mają słabe własności kwasowe, i łączą się z zasadami; związki ich z alkaliami znane są pod nazwą mydeł żywicznych, które różnią się tém głównie od mydeł tłuszczowych, że sól kuchenna nie wydziela ich z wodnego roztworu.

Skład racjonalny żywicy, a często i skład ich empiryczny nie jest nam dotychczas znany. Trudność zupełnego ich oczyszczenia i rozdzielenia, ponieważ w naturze występują jako mieszaniny, ich bezkształtność, a nareszcie i obojętne zwykle własności, są przyczyną téj niewiedomości z naszej strony. Oczyszczenie żywicy naturalnych, które zwykle znajdujemy w pomieszczeniu z olejkami eterycznymi i gumną, polega na destylacyi ich z wodą dla oddalenia olejków i następném rozpuszczeniu żywicy w alkoholu, w którym, jak wiadomo, gummy są nierozpuszczalne.

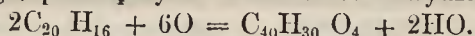
Żywice mają bardzo liczne zastosowania w technice; tak np. służą do robienia werniksów, kitów, mydeł żywicznych, do oświetlania, do robienia laku i t. p. Werniksy są to ciecze posiadające tę szczególną własność, że w cienkich warstwach wysychają wkrótce na powłoki lśniące, nierozpuszczalne w wodzie, i ochraniające tym sposobem powleczone niemi przedmioty od działania wilgoci, nadając im przytém blask i pozór piękny. Werniksy tłuste powstają, jak wspominaliśmy, li tylko z olejów schnących. Innego rodzaju werniksy są roztworami rozmaitych żywicy w alkoholu, w olejku terpentynowym, lub w olejach schnących.

Terpentyna. Ten powszechnie znany balsam, otrzy-

muje się z nacięć zrobionych w korze rozmaitych drzew iglastych. Jest on mieszaniną olejku terpentynowego i żywicy znanych pod nazwą *kalafonii*.

W handlu rozróżniają rozmaite rodzaje terpentyny: terpentyna zwyczajna, pochodząca z *Pinus sylvestris* i *Pinus abies*, jest na wpół ciekła, nieprzezroczysta, prawie biała; smak ma gorzki, zapach olejku terpentynowego. Przez gotowanie z wodą olejek terpentynowy może być oddalony i pozostaje sama jasno-żółta żywica. Przez dłuższe topienie żywica ta brunatnieje i daje ciemną kalafonię. Terpentyna węgierska (z *Pinus pumilio*) i sztrasburska (z *Abies pectinata*), są przezroczyste, łatwiej ciekłe i mają zapach znośniejszy od terpentyny zwyczajnej. Odróżniają jeszcze terpentynę wenecką (z *Pinus larix*), francuską (z *Pinus maritima*) i cypryjską pochodzącą z drzewa *Pistacia terebinthus*.

W żywicy terpentyny odróżniamy między innymi trzy kwasy: *pimarowy*, *sylwinowy* i *pininowy*, mające jeden i ten sam skład  $C_{40} H_{30} O_4$  i w ogóle bardzo podobne we własnościach do siebie. Kwasy te zdają się powstawać z olejku terpentynowego, przez przybranie kwasorodu i wydzielenie wody



Kwas pimarowy najłatwiej otrzymać można z żywicy terpentyny francuskiej, przez wytrawienie jej zimnym alkoholem; pozostałość w której kwas ten jest zawarty rozpuszcza się w gorącym alkoholu i pozostawia krystalizacyi; kwas pimarowy osadza się w białych krystalicznych skorupach, topiących się w 125°; w wodzie jest nierozpuszczalny. Utrzymany w stopieniu przez czas dłuższy, brunatnieje. Destylowany w próżni przechodzi w kwas sylwinowy, który otrzymać można i z zwyczajnej kalafonii, przez wytrawienie jej zimnym alkoholem (rozpuszczającym głównie kwas pininowy), następnie rozpuszczenie pozostałości w gorącym alkoholu i krystalizacyę; kwas sylwinowy krystalizuje w bezbarwne łuszczyki, jego sole z alkaliami krystalizują również, a z wodnego ich roztworu kwasy strącają kwas sylwinowy w białych kłaczkach. Sole kwasu sylwinowego są rozpuszczalne w spirytusie. Kwas pininowy jest bezkształtny i podobny w własnościach fizycznych do jasnej żywicy terpentynowej. Sole jego są również bezkształtne.

Ze smoły drzew żywicznych otrzymać można rodzaj kalfonii, bardzo ciemnej w kolorze, przez destylację z wodą.

Kopal. Żywicę tę otrzymują głównie w Indjach, z drzew rodzaju *Hymenaea*; kopal znajduje się w handlu w jasno lub brunatno-żółtych nawpół przezroczystych kawalkach, znacznej twardości, odłamu muszlistego, c. wł. 1,045 do 1,139. Jak wszystkie żywice czyste, nie posiada on ani smaku, ani zapachu, mięknie za ogrzaniem, następnie topi się i rozkłada, wydając pary przyjemnego zapachu. W alkoholu i eterze kopal jest dość trudno rozpuszczalny; rozpuszcza się z łatwością w olejku terpentynowym i innych olejkach eterycznych.

W Brazylii otrzymują gatunek kopalu białego, przezroczystego, mającego pozór szkła, zapach słaby lecz przyjemny. Kopal ten za ogrzaniem staje się elastyczny, następnie mięknieje i daje się wyciągać na nitki.

Balsam kopaiwy pochodzący z rozmaitych drzew rodzaju *Copaifera* rosnących w Ameryce, składa się z właściwego olejku lotnego ( $C_{20} H_{16}$ ), kwasu kopaiwowego i innych żywic. Po oddaleniu olejku przez destylację, i po rozpuszczeniu pozostałych żywic w amoniaku, osadzają się bezbarwne kryształy wspomnianego kwasu, nierozpuszczalne w wodzie, łatwo rozpuszczalne w alkoholu, eterze, olejkach lotnych i olejach tłustych, mające skład  $C_{40} H_{30} O_4$ , reakcyę kwaśną.

O balsamie peruwiańskim i o storaksie płynnym wspominaliśmy przy olejkach eterycznych.

Żywica elemi, otrzymuje się w Indjach Wschodnich, Brazylii i Meksyku z nacięć drzewa *Amyris elemifera* i *ceylonica*; jest blado-żółta, krucha, ma zapach słaby, terpentynowy, zawiera olejek odpowiedni ( $C_{20} H_{16}$ ) i żywice, z których część rozpuszczalna w wrzącym alkoholu otrzymać się daje w białych kryształach, reakcyi kwaśnej.

Żywica Dammar wypływa z rosnącego w Australii drzewa *Dammara australis*, i przychodzi do handlu w postaci wielkich kawalów bezkolorowych, lub mających kolor bursztynny; odłam błyszczący. W gorącym spirytusie rozpuszcza się żywica ta w części. Roztwór zawiera materię kwaśną, która po oziębieniu osadza się w krystalicznych ziarnach i zwie się kwasem dammarowym. Część nierozpuszczalna jest obojętną.



Sandarach pochodzi podług jednych z jałowcu pospolitego, podług drugich z *Thuja articulata*. W handlu znajduje się w postaci małych blado-żółtych ziarn, nawpół przezroczystych, kruchych, mających smak gorzki, zapach terpentyny, rozpuszczalnych z zupełnością w alkoholu.

Oliban (Weihrauch), pochodzi z gatunku *Amyris*. Przedstawia żółte ziarna aromatycznego zapachu i korzennego smaku. Za ogrzaniem topi się niezupełnie; w spirytusie jest tylko częściowo rozpuszczalny.

Mastyks otrzymuje się na wyspie Chios z nacięć drzewa mastykowego (*Pistacia Lentiscus*), w postaci żółtych nawpół przezroczystych ziarn, mających smak korzenny, i wydających pary przyjemnego zapachu za rzuceniem ich na rozżarzone węgle. Mastyks rozpuszcza się tylko częściowo w alkoholu.

Myrra pochodzi z drzewa *Balsamodendron Myrrha*, rosnącego w Arabii i Abissynii. Otrzymuje się tam w czerwono-brunatnych, kruchych, gatunkowo dość ciężkich kawałach. Zapach ma właściwy, niezbyt przyjemny; smak gorzki i ostry. Myrra składa się z olejków lotnych, gummy i żywicy. Żywica *Antiar* znajdująca się w truciźnie Upas-Antiar, używanej przez Indyan do zatruwania strzał, jest sama przez się nietrująca. Otrzymana przez wytrawienie eterem wysuszonego soku, wydziela się w postaci białych klaczków, topiących się w 60°.

Z kory brzozy (*Betula alba*) można otrzymać przez wytrawienie wrzącym spirytusem żywicę krystaliczną, betulinę, topiącą się w 200° i wydającą w wyższej temperaturze pary zapachu kory brzozowej.

Żywica z drzewa *Xanthorhaea hastilis* rosnącego w Nowej-Hollandyi, ma kolor ciemno-żółty, smak słabo-ściągający, zapach przyjemny balsamiczny. W alkoholu i eterze rozpuszcza się z łatwością, za ogrzaniem się topi, a przy suchej destylacji wydaje olej, zawierający alkohol fenylowy, kwas benoesowy i cynamonowy. Działaniem kwasu siarczanego i braunszteinu wydaje olejek gorzkich migdałów, a działaniem kwasu saletrzanego kwas pikrynowy.

Asa fetyda jest żywicą otrzymywaną w Persyi przez nacięcia korzeni Zarzewki smrodliwej (*Ferula Assa foetida*). Odnacza się ona nadzwyczaj przykrym zapachem, pochodzącym

od znajdującego się w niej olejku lotnego, zawierającego siarkę w swym składzie. Olejek ten należeć się zdaje do grupy allylu. Żywica Asafetyda jest massą czerwonawą, miękniejącą między palcami; oprócz olejku lotnego zawiera ona i gumnę.

Gumiguta otrzymuje się przez nacięcia drzewa *Stalagmitis cambogioides* rosnącego na wyspie Ceylon. W handlu znajduje się w twardych kawałkach zewnątrz brunatno-czerwonych, wewnątrz żółto-czerwonych. Roztarta na proszek ma kolor żółty; w alkoholu i alkaliach rozpuszcza się, dając roztwory czerwone. Zawiera ona gumnę i żywicę, która wyciągnięta z gumiguty za pomocą eteru, pozostaje po odparowaniu tegoż, w postaci masy czerwonej, rozpuszczalnej w alkaliach. Gumiguta używa się w malarstwie.

Żywica z rosnącego na Borneo i Sumatrze drzewa smoczego, znana pod nazwą krwi smoczój (Drachenblut), jest brunatno-czerwona, nie ma żadnego zapachu ni smaku; przy suchej destylacji wydaje aceton, kwas benzoesowy, toluol, styrol i t. p. produktu.

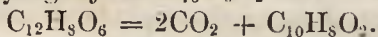
W Azji Mniejszej otrzymują z rośliny *Convolvulus Scammonia*, żywicę (*Scammonium*) żółtego koloru, silnego zapachu, działającą silnie przeczyszczająco.

Lak. Z różnych drzew w Indyach (*Ficus religiosa* i *indica*, *Rhamnus jujuba*, *Butea frondosa*) wycieka w skutek ukłócia przez samicę Czerwca lakowego (*Coccus Lacca*), sok przezroczysty, tworzący lak surowy. Po oczyszczeniu przez wytopienie i wylanie na blat żelazny, lak ten stanowi produkt znany powszechnie pod nazwą *szellaku*. Szellak ma kolor czerwony, topi się za ogrzaniem i jest łatwo rozpuszczalny w alkoholu. Kwas solny, octowy stężony i alkalia stale rozpuszczają go również; eter i olejki eteryczne tylko częściowo. Roztwory w alkaliach dają po odparowania masy brunatne, zawierające alkali, lecz nie posiadające już reakcyi alkalicznej, łatwo rozpuszczalne w wodzie i alkoholu. Nalany amoniakiem szellak pęcznieje tylko, ale spęczniała massa rozpuszcza się następnie w gorącej wodzie.

Szellak używa się do werniksów, do robienia laku do pieczętowania, który się składa z szellaku, terpentyny, małej ilości balsamu peruwiańskiego i cynobru jako farby, do kitowania porcelany i t. p.

G w a j a k pochodzi z drzewa *Guajacum officinale*, rosną-

cego w Antyllach. Jest to żywica koloru brunatno-zielonego, smak ma z początku nieznaczny, następnie dopiero ostry i palący, zapach słaby, aromatyczny, do zapachu żywicy benzoosowej podobny. W alkoholu rozpuszcza się z łatwością, niezupełnie zaś w olejku terpentynowym. Na powietrzu absorbuje kwasoród i zielenieje; kawałek papieru umaczany w tynkturze gwajaku, farbuję się w świetle fioletowém zielono. Roztwór alkoholowy gwajaku niebieszczeje działaniem chloru, zielenieje działaniem kwasu siarczanego, a woda strąca z niego białą żywicę. Równie i kwas saletrzany sprawia takie przemiany koloru. W alkaliach gwajak rozpuszcza się z łatwością. Gwajak zawiera kwas osobny składu  $C_{12}H_8O_6$  zwany gwajakowym. Kwas gwajakowy jest łatwo rozpuszczalny w wodzie, alkoholu i eterze; krystalizuje w igielki podobne do kwasu benzoosowego. Przy suchéj destylacji z barytą, kwas gwajakowy rozpada się na kwas węglany i gwajacen  $C_{10}H_8O_2$ :



ks. gwajakowy

gwajacen.

Gwajacen tworzy się i przy suchéj destylacji gwajaku. Jest to ciecz mająca zapach olejku gorzkich migdałów, wre w  $118^\circ$ , w wodzie jest nierozpuszczalna. Gwajak daje oprócz gwajacenu przy suchéj destylacji tak zwany gwajakol  $C_{14}H_8O_4$  i materią krystaliczną, zwaną pyrogwajacyną. Gwajakol jest cieczą bezbarwną, zapachu kreozotu, smaku ostrego, c. wl. 1.119. Wre w  $210^\circ$ , w wodzie jest trudno rozpuszczalny.

Bursztyn. Żywica ta przedpotopowych roślin znajduje się w największej ilości na brzegach morza Bałtyckiego, gdzie w niektórych miejscach wyrzucaną bywa przez morze na brzegi (szczególniej pruskie). Znajdują także bursztyn w pokładach węgla kamiennych brunatnych, w pokładach gliny i t. p. U nas pod Ostrolęką znaczne ilości bursztynu znajdują się w piaskach tamiecznych. Przedpotopowe pochodzenie bursztynu, potwierdzają odciski owadów w nim nieraz zawarte; żaden bowiem nie należy do gatunków teraz żyjących. Bursztyn zwykle znajduje się w kawałach żółtych, przezroczystych, czasem tylko białych i nieprzejrzystych. Nie ma on smaku ani zapachu. Za ogrzaniem topi się i wydaje pary aromatycznego zapachu. Przez tarcie staje się elektrycznym; c. wl. jego jest 1,065. W wodzie

jest nierozpuszczalny, w alkoholu, eterze, olejkach lotnych, i olejach rozpuszcza się częściowo. Przy suchej destylacji, bursztyn wydaje gazy zapalne, produkta oleiste, głównie węglowodороды i kwas bursztynowy.

**Ozokeryt.** Żywica ta brunatno-czerwona, nawpół przezjrysta, znalezioną została w Moldawii obok Hamak w kawałach znacznej wielkości; oprócz tego znajduje się w kopalniach węgla kamiennych pod Newcastle. Jest to węglowodór składu  $C_nH_n$ . Ozokeryt jest twardy jak wosk, odłam ma muszlowy, zapach oleju skalnego.

Podobny do poprzedniego jest *Schereryt*, którego skład oznaczony być może przez  $C_nH_n$ . Znajduje się w pokładach węgla brunatnych niedaleko Zürich w Szwajcaryi. Schereryt krystalizuje w bezbarwne luszczki, bez smaku i zapachu, topiące się w  $114^\circ$ .

W ogóle w węglach kamiennych i w torfie znaleziono już rozmaite żywice podobne do powyższych.

**Asfalt i smoła ziemna.** Żywice te brunatno-czarne, lub czarnego koloru, nawpół lub zupełnie stałe znajdują się na brzegach Umarłego Morza i w mniejszej lub większej ilości w pomieszaniu z piaskiem lub kamieniem wapiennym, prawie wszędzie gdzie są pokłady węgla kamiennego. Ze smoły ziemnej z Bechelbronn w Niemczech otrzymano przez destylację z wodą ciecz jasno-żółtą, składu  $C_{10}H_{22}$ . Węglowodór ten zwany *petrolenem*, ma c. wł. 0,891, wre w  $280^\circ$ . Asfalt przy suchej destylacji daje rozmaite węglowodороды ciekłe, mające skład ogólny  $C_{12}H_{10}$ , ale różniące się w punkcie wrzenia, a zatem polimeryczne między sobą (*Voelkel*). Godną uwagi jest rzeczą, że węglowodороды te mają ten sam skład co węglowodороды tworzące się przy suchej destylacji bursztynu (*Döpping*). Asfalt używa się głównie do robienia flizów na chodnikach, do powlekania rur służących do wodociągów lub rozprowadzania gazu. Pozostałość po destylacji smoły węgla kamiennych, to jest po oddaleniu wszelkich ciał lotnych, stanowi tak zwany sztuczny asfalt.

**Kauczuk** (*Gummi elasticum*). Pod tym nazwiskiem znajdujemy w handlu wysuszony sok mleczny niektórych drzew Indyi Wschodnich i Ameryki południowej. Najbogatsze w kau-

czuk soki wypływają z nacięć drzewa *Jatropha elastica*, *Urcularia* i *Siphonia elastica*. Sok ten przedstawiający emulsję mleczną, zbierają zwykle w gliniane garnki, lub rozlewają na glinianych blatach i suszą działaniem słonecznego lub sztucznego ciepła. Po wysuszeniu jest on masą bezkształtną, brudną, bez smaku i zapachu, odznaczającą się nadzwyczajną elastycznością. Świeże nacięcia kauczuku zlepiają się samowolnie za przyłożeniem ich do siebie.

Kauczuk jest lżejszy od wody (c. wl. 0,92 — 0,96), za ogrzaniem wyżej 120° topi się i pozostaje wtedy w stanie miękkości bardzo długo, nieraz lat kilka. Przy suchej destylacji daje rozmaite węglowodory oleiste, pomiędzy innymi kauczen  $C_8H_6$ , który wre już w 14°, a przy mocnym oziębieniu otrzymany może być w kryształach (*Bouchardat*). Zapalony kauczuk płonie kopącym płomieniem. W wodzie i w alkoholu jest zupełnie nierozpuszczalny; rozpuszcza się częściowo w eterze i chloroformie, siarczku węgla i w niektórych olejkach lotnych jak w benzynie, olejku terpentynowym i w mieszaninie olejków powstającej przy suchej destylacji samego kauczuku. Alkalia i chlor nie wywierają żadnego na kauczuk działania. Kwas siarczany i saletrzany stężony rozkładają go. Chemicznie oczyszczony kauczuk jest węglowodorem; w zwyczajnym stanie zawiera on w domieszanii 8—10% innych substancyj soku roślinnego (białka, soli mineralnych i t. p.).

Przez rozcieńczenie świeżego soku wodą, kauczuk zbiera się na powierzchni jak śmietana, może być zebrany i po oczyszczeniu przez wynycie wodą, spirytusem i kwasem rozcieńczonym otrzymanym w stanie prawie zupełnej białości.

Kauczuk ma znakomite zastosowania w technice. Szacowne własności jego, podnoszą jeszcze tak zwanem wulkanizowaniem, to jest dodatkiem siarki, która łącząc się z kauczukiem powiększa jego elastyczność, utrzymuje ją i w temperaturach niższych od 0°, czyni go trudniej miękącym za ogrzaniem, nierozpuszczalnym w zwyczajnych jego rozczynnikach i w ogóle bez porównania trwalszym. Wulkanizowanie jest wynalazkiem Amerykanina *Goodyear* (w roku 1839); udoskonalone zostało przez Anglika *Hancock*, który w roku 1843 wziął patent na swój sposób postępowania.

Wulkanizowanie wykonywa się albo przez długo trwające gniecenie kauczuku z kwiatem siarki, za pomocą machin, albo przez zanurzanie kauczuku w chlorku siarki lub w siarczku węgla. W obu razach kauczuk przybiera 12 — 15% na wadze, w obu razach musi być następnie ogrzany do temperatury 150°, dla nabrania rzeczywistych własności wulkanizowanego kauczuku.

Kauczuk używa się do napuszczania lub powlekania nim tkanin w celu uczynienia ich nieprzemakalnemi, do wyrabiania rurek na rozprowadzanie gazów, do kłap w machinach parowych, do ścisłych połączeń rur miedzianych i żelaznych, do rozmaitych nareszcie wyrobów galanteryjnych.

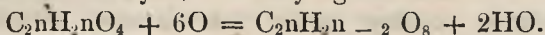
Gutta-perka. Ta materya podobna w składzie do kauczuku, pochodzi z soku mlecznego drzewa *Isonandra Percha*, rosnącego na wyspie Borneo. Oczyszczają ją tam przez rozdrobnienie pod wodą zimną, wymycie ciepłą wodą i powtórne po wysuszeniu stopienie na jednolitą masę. Gutta-perka ma kolor brunatny, c. wł. 0,979, w w zwyczajnej temperaturze jest stała i *prawie nieelastyczna*, co ją głównie od kauczuku odróżnia. Za ogrzaniem już w temperaturze 48° mięknieje, a w wyższych cokolwiek stopniach ciepła, np. działaniem gorącej wody może być wyciąganą na nitki i platy. Gutta-perka rozpuszcza się częściowo w alkoholu, eterze, benzynie i olejku terpentynowym, najłatwiej zaś w chloroformie i siarczku węgla. Kwas saletrzany stężony rozkłada ją szybko; wolniej daleko stężony kwas siarczany i solny. Kwas fluorowy nie działa na nią wcale.

## VIII. KWASY ORGANICZNE.

W rozdziale tym zamierzamy opisać kilka grup kwasów organicznych po większej części znajdujących się w naturze, w roślinach lub zwierzętach, i mających między sobą niejaki pokrewieństwo. Kwasy te nie dają się włączyć w żadną z familii już opisanych, lub później traktować się mających.

Pierwszą grupę stanowią tu kwasy dwuzasadowe ogólnej formuły  $C_2nH_{2n-2}O_8$ . Kwasy dwu i więcej zasadowe odznaczają się ogólną skłonnością tworzenia soli kwaśnych, z najsilniejszymi nawet zasadami, również jak i skłonnością two-

rzenia soli podwójnych, nawet z zasadami tak zbliżonemi do siebie, jak potaż i soda. Po większej części kwasy te są stale w zwyczajnej temperaturze i niedające się ulotnić bez rozkładu. Kwasy grupy  $C_2nH_{2n-2}O_8$ , dają się otrzymać działaniem kwasu saletrzanego na kwasy tłuszczowe. Powstawanie ich z kwasów tłuszczowych, tłumaczy ogólna formuła:



*Gerhardt* uważa kwasy dwuzasadowe za pochodzące od ogólnego typu dwóch organicznych równoważników wody  $\left. \begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4$ , np. formułę racjonalną kwasu szczawiowego ( $C_4H_2O_8$ ) pisze on  $\left( \begin{matrix} C_4O_4 \\ H_2 \end{matrix} \right) O_4$ , a rodnik  $C_4O_4$ , równoważny dwom ekwiwalentom wodorodu nazywa oksatylem. Jeżeli z dwóch równoważników wodorodu znajdujących się w kwasie szczawiovym, jeden podstawiony zostaje przez metal, powstaje sól kwaśna; jeżeli oba podstawione zostają, sól obojętna; jeżeli metale są różne, sól podwójna. Wodoród ten podstawiony być może również i przez rodniki alkoholowe, co daje początek rozmaitego rodzaju eterom (1).

Kwasy trzizasadowe uważane są w ten sam sposób za pochodzące od typu potrójnego organicznego równoważnika wody  $\left. \begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix} \right\} O_6$ , kwas cytrynowy  $C_{12}H_8O_{14}$  piszą stronnicy *Gerhardta*  $\left. \begin{matrix} C_{12}H_5O_8 \\ H_3 \end{matrix} \right\} O_6$ .

(1) Chemicy niemieccy uważają po większej części kwas szczawiovym za jednozasadowy i piszą formułę jego  $C_2HO_4 = C_2O_3.HO$ , na wzór  $SO_3.HO$ . Używaliśmy poprzednio czasem tego wzoru, ponieważ daje początkującym większą łatwość orientowania się w produktach rozkładu i w zachowaniu kwasu szczawiovego, którego formuła empiryczna jest tym sposobem równą :

1 rw.  $CO_2$

1 rw.  $CO$

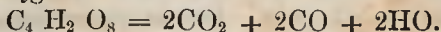
1 rw.  $HO$

$C_2HO_4$ .

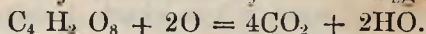




Kwas szczawiowy wysuszony daje się częściowo sublimować w 165° bez rozkładu. Działaniem stężonego kwasu siarczanego, kwas szczawiowy rozpada się na wodę, kwas węglany i niedokwas węgla.



Działaniem środków ukwasaradniających, jak nadkwasorodnik ołowiu, kwas chromny i kwas saletrzany, (który wszakże dopiero przez długie gotowanie i to bardzo wolno działa na kwas szczawiowy), zostaje on zamieniony w kwas węglany i wodę.



Chlor rozkłada się z kwasem szczawiovym w wodnym roztworze na kwas węglany i kwas solny. Kwas szczawiowy redukuje sole złota przechodząc przytém w kwas węglany.

Kwas szczawiowy należy do najmocniejszych kwasów organicznych. W większych ilościach działa szkodliwie, a nawet czasem i trująco na organizm ludzki. Oprócz związków kwasu szczawioowego z alkaliami, które są łatwo rozpuszczalne w wodzie, wszystkie inne są nierozpuszczalne lub rozpuszczają się z trudnością w wodzie; w rozcieńczonych kwasach rozpuszczają się z powodu doznawanego przez nich rozkładu.

Szczawian wapna i szczawian ołowiu są tak trudno rozpuszczalne, że kwas szczawiowy używa się jako odczynnik do zupełnego strącenia tych zasad. Szczawiany alkaliów i ziem alkalicznych wydają przy ogrzewaniu niedokwas węgla, i przechodzą w odpowiednie węglany. Szczawiany magnezyi, cynku i t. p. wywięzują w ogrzaniu kwas węglowy i niedokwas węgla, pozostawiając kwasorodek odpowiedniego metalu. Szczawiany: niklu, miedzi i metali szlachetnych wywięzują w tych okolicznościach kwas węglany, i pozostają jako metale czyste.

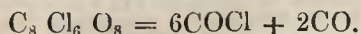
Sole kwasu szczawioowego poznane być mogą z łatwością po osadzie białym, które sole wapna dają w ich roztworach. Szczawian wapna jest nierozpuszczalny w kwasie octowym i salmiaku, rozpuszczalny w kwasach mineralnych. Osad ten kwas szczawiowy wywołuje nawet w roztworach gipsu.

Szczawian wapna przez wypalenie przechodzi w węglan, i z tego powodu po wypaleniu burzy się z kwasami. Również i zachowanie się kwasu szczawioowego względem stężonego kwasu siarczanego jest charakterystyczne.

Dwuszczawian potażu, znany pod nazwą soli szczawikowej, otrzymany być może w stanie krystalicznym przez odparowanie soku rozmaitych rodzajów szczawiu. Jest on trudno rozpuszczalny w zimnej wodzie (w 40 cz.) łatwo w gorącej, nierozpuszczalny w alkoholu. Używa się w farbierstwie, i do wywabiania plam atramentu, ponieważ daje z żelazem osadu atramentowego, sól podwójną rozpuszczalną.

Szczawian wapna  $\left. \begin{matrix} C_4 O_4 \\ Ca_2 \end{matrix} \right\} O_4 + 4 aq.$  Znajduje się w każdej prawie roślinie; nawet w komórkach drożdży odkryto go w ostatnich czasach (*Schleiden*). Formy jego krystaliczne są dosyć rozmaitemi ale charakterystycznymi odmianami jednego systematu krystalicznego; najczęściej napotykamy go w postaci mikroskopowych igiełek lub oktaedrów kwadratowych.

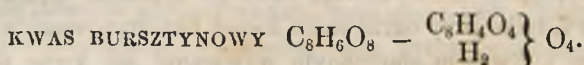
Szczawian metylu  $C_3 H_6 O_8 = \left. \begin{matrix} C_4 O_4 \\ (C_2 H_3)_2 \end{matrix} \right\} O_4$ , otrzymuje się przez destylację alkoholu metylowego, z kwasem szczawiowym i siarczanym. Krystalizuje w bezbarwne tablice, topiące się w  $51^\circ$ , a przechodzące w wrzenie w  $163,5^\circ$ . Szczawian metylu jest rozpuszczalny w wodzie, ale roztwór ten rozkłada się szybko na kwas szczawiowy i alkohol metylowy. Działaniem chloru przechodzi szczawian metylu pod wpływem światła słonecznego w produkt podstawienia, w którym wszystkie równoważniki wodorodu są przez chlor podstawione  $\left. \begin{matrix} C_4 O_4 \\ (C_2 Cl_3)_2 \end{matrix} \right\} O_4$ . Szczawian ten metylu perchlorowy krystalizuje w łuszczyki bezbarwne, mające zapach chlorku niedokwasu węgla. W temperaturze  $350^\circ$  rozkłada się on rzeczywiście na związek ten i niedokwas węgla



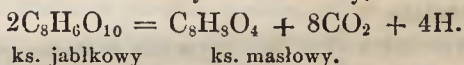
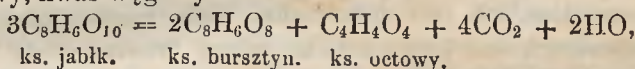
Szczawian etylu czyli eter szczawiowy  $C_{12} H_{10} O_8$  otrzymuje się najłatwiej przez destylację alkoholu z solą szczawikową i kwasem siarczanym. Jestto ciecz bezbarwna, przyjemnego aromatycznego zapachu, trudno rozpuszczalna w wodzie, mieszająca się w każdym stosunku z alkoholem i eterem, wrze w  $186^\circ$ . Zachowuje się jak etery w ogóle.

Szczawian etylu kwaśny  $\left. \begin{matrix} C_4 O_4 \\ (C_4 H_5)_2 H \end{matrix} \right\} O_4$ , otrzymuje się w stanie soli potażowej, przez pomieszanie eteru szczawio-

go z odpowiednią ilością potażu w roztworze alkoholowym. Z powstałych kryształów otrzymać można kwas wolny w stanie bezbarwnej cieczy przez zobojętnienie kwasem siarczanym. Szczawian etylu kwaśny czyli kwas etyloszczawowy rozkłada się już przy stężeniu roztworu.



Kwas ten pierwotnie odkryty został w bursztynie. Później dopiero otrzymano go przez działanie kwasu saletrzanego na tłuszcze i воск, a w ostatnich czasach przez fermentacją zgniłą kwasu jabłkowego z wapnem i kazeinem (*Dessaignes*). Tworzy się tu obok kwasu bursztynowego kwas masłowy, octowy, kwas węglany i woda:



W roku zeszłym *Gorup-Besanez* znalazł kwas bursztynowy w śledzionie bydła rogatych i w gruczole tarczowym (glandula thyroidea) cielęcia.

Kwas bursztynowy znajduje się oprócz tego w terpentynie, w niektórych roślinach, jak *Lactuca virosa*, *Artemisia Absinthium* i t. p., czasem i w węglach kamiennych brunatnych.

Dla otrzymania kwasu bursztynowego, poddaje się bursztyń suchąj destylacji; produkta rozkładu prasuje się między bibułą i następnie gotuje z kwasem saletrzanym, który nie nadwęża kwasu bursztynowego, inne zaś substancje niszczy; na koniec krystalizuje się kwas bursztynowy z roztworu wodnego. Najłatwiej otrzymać go z jabłkanu wapna, który w pomieszeniu z serem i z wodą, pozostawia się w ciepłym miejscu (30 — 40°) kilkodniowej fermentacji. Powstały bursztynian wapna rozkłada się kwasem siarczanym i oczyszcza kwas bursztynowy przez węgiel zwierzęcy i krystalizację.

Kwas bursztynowy krystalizuje w słupy bezbarwne, niezmiennające się na powietrzu, nie mające żadnego zapachu, smak

kwaśny. W 180° topi się, wre w 235°, rozkładając się przytém w części na bezwodnik i wodę.

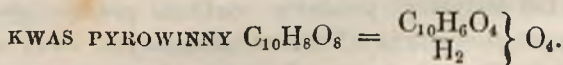
Kwas bursztynowy jest łatwo rozpuszczalny w wodzie, trudniej w alkoholu, bardzo trudno w eterze. Środki ukwasaradniające, nawet najsilniejsze, jak wrzący kwas saletrzany, kwas chromny, chlor, nie wywierają żadnego działania na kwas bursztynowy, tylko przy ogrzewaniu kwasu bursztynowego z braunszteinem i kwasem siarczanym wywiewuje się kwas octowy, przy topieniu z wodanem potażu kwas szczawiowy i węglowodorody.

Sole kwasu bursztynowego mogą być po większej części ogrzewane do 200° bez doznawania rozkładu. Jedne z nich, jak bursztyniany alkaliów, bursztynian magnezyi, niklu, kadmu, manganu, są łatwo rozpuszczalne w wodzie, inne są trudno rozpuszczalne, lub nierozpuszczalne. Sole rozpuszczalne dają w roztworach soli kwasorodnika żelaza brunatno-żółty osad bursztynianu żelaza.

Sal succini volatile, używana w farmacyi, jest mieszaniną kwasu bursztynowego i olejów przypalonych, przy destylacyi suchej bursztynu powstałych.

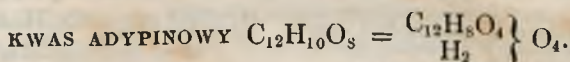
Bursztynian metylu jest masą krystaliczną, bezbarwną; topi się w 20°. Wre w 198°

Eter bursztynowy  $\left. \begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ (C_4H_2)_2 \end{matrix} \right\} O_4$ , jest cieczą bezbarwną, nierozpuszczalną w wodzie. Wre w 214°.

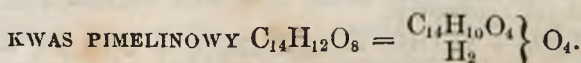


Kwas ten tworzy się przy suchej destylacyi kwasu winnego (*Millon*). Kryształy jego są łatwo rozpuszczalne w wodzie, alkoholu i eterze, topią się w 100°, wrą w 190°, przechodząc częściowo w bezwodnik. Smak kwasu pyrowinowego jest przyjemnie kwaśny, jego sole kwaśne krystalizują łatwo, sole obojętne daleko trudniej.

Eter kwasu pyrowinowego jest cieczą aromatyczną; wre w 208°. Bezwodnik jest cieczą zapachu octu, wre w 230°.

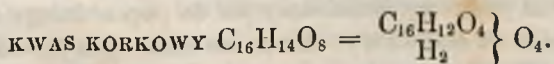


Znajduje się między produktami ukwasorodnienia tłuszczów przez kwas saletrzany, krystalizuje niewyraźnie, rozpuszcza się łatwo w gorącej wodzie, topi się w 130°. Eter adypinowy jest cieczą zapachu renetek; sam przez się nie może być destylowany bez rozkładu.



Jest jak poprzedni, produktem działania kwasu saletrzanego na tłuszcze. Krystalizuje w bezbarwne igielki, topiące się w 114°, destylujące w wyższej temperaturze bez rozkładu, łatwo rozpuszczalne w gorącej wodzie, alkoholu i eterze.

Między produktami powstającymi przy działaniu kwasu saletrzanego na tłuszcze, znajduje się kwas zwany lipinowym, któremu dają formułę  $C_{10}H_6O_8$ . Formuła ta nie jest pewną, a sam kwas okazuje wielkie podobieństwo w zewnętrznych własnościach do kwasu bursztynowego; krystalizuje on w łuszczyki bezbarwne, rozpuszczalne w wodzie, alkoholu i eterze, sublimujące bez rozkładu przy ostrożnym ogrzewaniu. Pary kwasu lipinowego pobudzają do kaszlu.



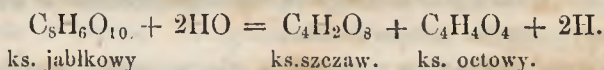
Tworzy się przy działaniu kwasu saletrzanego na korek zwyczajny lub na tłuszcze. Przy zagęszczaniu cieczy powstałej przez gotowanie korka z kwasem saletrzanym, wydziela się kwas korkowy i może być przez przekrystalizowanie oczyszczony.

Kwas korkowy jest w temperaturze zwyczajnej proszkiem białym, w 125° topi się i krzepnie za oziębieniem krystalicznie, w wyższej temperaturze sublimuje w białe igielki.



składający się z jabłkanu wapna i wapna nierozpuszczonego, rozkłada się wrzącym kwasem saletrzanym rozcieńczonym, i filtruje. Po oziębieniu cieczy, krystalizuje jabłkan wapna kwaśny, który rozpuszcza się na nowo w znacznej ilości wody, strąca przez octan ołowiu zasadowy jabłkan ołowiu, i ten ostatni rozkłada nakoniec siarkowodorodem (*Liébig*).

Kwas jabłkowy krystalizuje z trudnością i to tylko w cieplem miejscu, gdy jest mocno stężony. Kryształy składają się z kulisto ugrupowanych igielek; rozplywają się one na powietrzu na ciecz gęstą, syropowatą. W alkoholu kwas jabłkowy rozpuszcza się także z łatwością. Smak jego jest mocno kwaśny. Roztwór wodny kwasu jabłkowego obraca płaszczyznę polaryzacji na lewo, niektóre z soli jego obracają ją na prawo, inne na lewo. W 176° kwas jabłkowy utracą wodę i przechodzi w kwas maleinowy, fumarowy i w bezwodnik kwasu maleinowego; przy prędkim ogrzewaniu tworzą się produkty, rozkładu tych ostatnich, niedokwas węgla, węglowodorody i t. p. Kwas saletrzaný stężony przeprowadza kwas jabłkowy w szczawioowy. Działaniem wodanu potażu kwas jabłkowy rozpada się na kwas szczawioowy, octowy i wodoród:



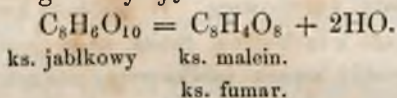
Działaniem materij proteinowych, kwas jabłkowy przechodzi, jakśmy już podali, w rodzaj fermentacji, której produktem jest kwas bursztynowy i masłowy.

Kwas jabłkowy charakteryzuje się tём, że nie daje osadu z wodą wapienną lub barytową, z saletranem ołowiu i saletranem srebra, natomiast osad z wodą wapienną lub z chlorkiem wapienia następuje za dodaniem alkoholu, ponieważ jabłkan wapna rozpuszczalny w wodzie, jest nierozpuszczalny w tym rozczywniku. Z solami ołowiu zasadowymi, jak cukier ołowiany, kwas jabłkowy daje osad jabłkanu ołowiu, który ma własności bardzo charakterystyczne. Świeżo strącony jabłkan ołowiu jest biały, serowaty, po niejakiem czasie krystalizuje on pod cieczą, w której się znajduje, w bezbarbne koncentrycznie ugrupowane igielki; za ogrzaniem zaś cieczy do 100°, topi się na spodzie naczynia, za oziębieniem krzepnie krystaliz-

cznie. Sole kwasu jabłkowego tracą wodę w 200° i przechodzą w sole kwasu fumarowego.

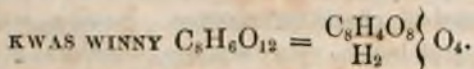
KWAS MALEINOWY i FUMAROWY  $C_8H_4O_8$ .

Kwas jabłkowy ogrzewany oddaje w temperaturze 150° dwa równoważniki wody, i przechodzi w kwas fumarowy; w temperaturze 176°, zamienia się w izomeryczny z poprzednim kwas maleinowy i jego bezwodnik, które jako lotniejsze od kwasu fumarowego destylują:



Kwas maleinowy krystalizuje w berfarbne przyzmy łatwo rozpuszczalne w wodzie, alkoholu, i eterze. Smak ma kwaśny i nieprzyjemny, kryształy jego topią się w 130°, a w 160°, destylują rozkładając się na bezwodnik i wodę. W zamkniętych naczyniach ogrzewane przechodzą w kwas fumarowy. Maleinian wapna przechodzi jak jabłkan wapna, działaniem materij proteiny w fermentacyą, której produktem jest kwas bursztynowy. Z soli kwasu maleinowego są nierozpuszczalne w wodzie, maleiniany: ołowiu, miedzi i srebra.

Kwas fumarowy znajduje się w mchu islandzkim, w *Fumaria officinalis*, w *Glaucium luteum*, w *Corydalis bulbosa* i w pieczarkach. Krystalizuje w słupy trudno topliwe, sublimujące dopiero w 200°, przyczém rozkłada się w części na bezwodnik kwasu maleinowego i wodę. W wodzie jest trudno rozpuszczalny (w 200 cz.) w alkoholu i eterze rozpuszcza się z łatwością. Na sole srebra kwas fumarowy jest tak czułym odczynnikiem jak kwas solny; roztwór jego w 200000 częściach wody, daje jeszcze osad z solami srebra. Fumaran ołowiu jest bardzo trudno rozpuszczalny w zimnej wodzie, łatwo w gorącej.



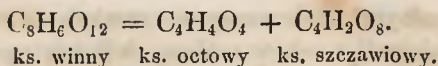
Kwas ten znajduje się w naturze najczęściej w związku z potażem, jako dwuwinian potażu; czasem napotyamy go



i w stanie wolnym. Sok winogron zawiera dwuwinian potażu, w najznaczniejszej z soków roślinnych ilości; oprócz tego kwas winny znajduje się w ogórkach, w ananasie, w tamaryndach i t. p. Dwuwinian potażu otrzymuje się na większą skalę przy fabrykacyi wina; w miarę tworzenia się alkoholu przez fermentacyą, dwuwinian potażu wydziela się, będąc trudniej daleko rozpuszczalny w tym rozczynniku niż w wodzie. Z tego nieczystego kamienia winnego, zawierającego oprócz dwuwiniianu potażu jeszcze winian wapna, części drożdży i barbników, otrzymuje się kwas winny przez gotowanie z kredą, aż kwas węglany wywięzywać się przestanie. Dwuwinian potażu rozkłada się przytém z kredą, na winian wapna który opada i winian potażu obojętny, pozostający w roztworze. Winian ten obojętny rozkłada się jeszcze następnie za pomocą chlorku wapnienia, i zebrawszy cały osad winianu wapna dygeruje się tenże z kwasem siarczanym, od utworzonego gipsu zlewa i odparowuje roztwór kwasu winnego do krystalizacyi.

Kwas winny krystalizuje w słupy bezbarwne hemiedryczne, należące do systemu monoklinicznego, nie zmieniające się na powietrzu, łatwo rozpuszczalne w wodzie i alkoholu, nierozpuszczalne w eterze. Za ogrzaniem kryształy stają się polarnie elektrycznymi jak turmalin. Roztwór wodny kwasu winnego, rozkłada się po dłuższym czasie na powietrzu, z utworzeniem pleśni; smak jego jest silnie kwaśny lecz przyjemny. Kwas winny topi się w temperaturze  $170 - 180^{\circ}$  i przechodzi najprzód w rozplywające się na powietrzu ciała izomeryczne, kwas metawinny i kwas izowinny. W wyższej temperaturze kwas winny traci wodę i przechodzi w bezwodnik, następnie rozkłada się, wydając kwas pyrowinny  $C_{10}H_8O_8$  wyżej opisany. Ogrzewany na powietrzu, zapala się, wydając pary przypominające zupełnie zapach palącego się cukru.

Działaniem środków ukwasaradniających, jak nadkwasorodnik ołowiu, chromian potażu i t. p., kwas winny wydaje kwas mrówkowy; sole srebra, złota i platyny kwas winny redukuje z roztworów ich za ogrzaniem. Działaniem stopionego wodanu potażu, kwas winny rozpada się na kwas octowy i szczawiowy:



Kwas winny okazuje oryginalne zachowanie względem światła polaryzowanego, i odróżnić można pod tym względem dwa osobne kwasy: kwas winny polaryzujący na prawo i kwas winny polaryzujący na lewo (*Biot* i *Pasteur*). Forma kryształów himedrycznych tych dwóch kwasów jest zupełnie symetryczna i przeciwna, kryształy więc jednego wyglądają jak odbicie zwierciadłowe drugiego. Przy ogrzewaniu kryształów kwasu winnego polaryzującego na prawo, biegun elektrycznie dodatni znajduje się na prawej stronie, u kwasu polaryzującego na lewo, na lewej. Roztwory jednakiego stężenia obu kwasów, polaryzują światło z jednaką zupełnie siłą, tylko w strony przeciwne.

Kwas winny znajdujący się w winogronach i owocach jest kwasem polaryzującym na prawo (*dextroracémique*). W roku 1822 odkrył *Kestner*, przy otrzymywaniu kwasu winnego, kwas izomeryczny z nim, ale inaczej krystalizujący (w kryształy systemu trzyklinicznego), trudniej w wodzie i alkoholu rozpuszczalny i niedziałający na światło polaryzowane, zresztą mający te same własności, zachowujący się zupełnie prawie jak kwas winny zwyczajny (jako różnicę ich zachowania chemicznego, podają rozpuszczalność winianu wapna w salmiaku, a nierozpuszczalność w tym roztworze odpowiedniej soli kwasu gronowego). Kwas ten nazwany przez *Kestnera*, *kwasem gronowym*, jest mieszaniną równych ilości kwasu winnego polaryzującego na prawo i polaryzującego na lewo. Przy zmieszaniu tych dwóch kwasów wywiązuje się ciepło i wydzielają się kryształy kwasu gronowego. Kwas gronowy towarzyszy zwykle w małej ilości kwasowi winnemu zwyczajnemu. *Pasteur* otrzymał go w ostatnich czasach sztucznie, przez utrzymywanie winianu etylu, lub winianu cynchoniny przez kilka godzin w temperaturze 170°.

Z kwasu gronowego otrzymać można kwas winny polaryzujący na lewo, to jest rozdzielić oba kwasy, przez nasycenie równych ilości kwasu gronowego sodą i amoniakiem. Przy odparowywaniu roztworu, osadzają się kryształy soli podwójnej, winianu sody i amoniaku, osobno sól kwasu prawowinowego, osobno zaś sól kwasu lewowinowego. Po symetry-

czności płaszczyzn hemiedrycznych ich kryształów, sole te z łatwością rozpoznać się dają. Kwas winny używa się w farbierstwie i służy do robienia proszków musujących, które są mieszaniną dwuwęglanu sody i kwasu winnego.

Z soli kwasu winnego tylko sole alkaliów obojętne, są łatwo rozpuszczalne w wodzie. Sole kwasu prawo i lewoswinnego różnią się temi samemi własnościami co same kwasy. Wszystkie sole kwasu winnego rozpuszczają się w kwasie solnym i saletrzanym. Z roztworów winianu żelaza lub manganu, potaż nie strąca odpowiednich kwasorodków, z powodu tworzenia się soli podwójnych łatwo rozpuszczalnych.

Winian potażu kwaśny (Cremor tartari)  $\left. \begin{matrix} C_8H_4O_8 \\ KH \end{matrix} \right\} O_4$ , rozpuszcza się dopiero w 240 cz. wody zimnej, i dlatego kwas winny używa się jako odczynnik na potaż. W wodzie gorącej jest on łatwiej rozpuszczalny (w 15 cz.), w alkoholu zaś prawie zupełnie nierozpuszczalny. Tak zwany *Tartarus tartarisatus* jest winianem potażu obojętnym  $\left. \begin{matrix} C_8H_4O_8 \\ K_2 \end{matrix} \right\} O_4$ , otrzymuje on się przez nasycenie poprzedniego węglanem potażu. *Cremor tartari solubilis* francuskiej farmakopei, jest dwuwinianem potażu zawierającym kwas boryczny. *Cremor tartari boraxatus*, zawiera boraks. Winian wapna jest prawie nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszcza się w salmiaku i w nadmiarze kwasu winnego. *Sal Seignetti* jest winianem potażu i sody.

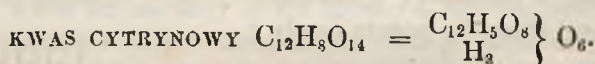
Emetyk jest winianem potażu i antymonu  $\left. \begin{matrix} C_8H_4O_8 \\ K, SbO_2 \end{matrix} \right\} O_4$ ; otrzymuje się najłatwiej przez gotowanie 5 cz. kamienia winnego, 4 cz. kwasorodku antymonu i 30 cz. wody. Krystalizuje w oktaedry rombów; smak ma słodkawy, następnie mdły; rozpuszcza się w 14 cz. wody zimnej, a w 2 cz. wrzącej; w alkoholu jest nierozpuszczalny; w małych ilościach zażyty sprowadza wymioty, w większej ilości jest silną trucizną; wcierany wywołuje na skórze wyrzut. Na powietrzu traci wodę krystalizacji i przezroczystość swą, a następnie rozpada się na proszek.

Kwas etylowinny:  $\left. \begin{matrix} C_8H_4O_8 \\ (C_2H_5)H \end{matrix} \right\} O_4$ , krystalizuje w bezbarwne pryzmy, mające smak kwaśno-słodki; rozpływa się na

powietrzu, w alkoholu jest łatwo rozpuszczalny, nierozpuszczalny w eterze; roztwór jego wodny rozkłada się przy gotowaniu na alkohol i kwas winny. Z zasadami, daje kwas etylowinny sole łatwo krystalizujące, rozkładające się przy gotowaniu ich roztworów na alkohol i odpowiednie dwuwiniiany.

Winian etylu:  $\left. \begin{matrix} C_8H_4O_8 \\ 2(C_4H_5) \end{matrix} \right\} O_4$  jest cieczą bezbarwną, mieszącą się z wodą, nietłną i rozkładającą się w wyższej temperaturze.

Kwas pyrogronowy  $C_6H_4O_6$ . Kwas ten różny w składzie od kwasu pyrowinnego, niesłusznie więc nazwany pyrogronowym, tworzy się jako produkt uboczny przy suchej destylacji kwasu winnego lub gronowego. Jest to ciecz żółtawa, mająca smak kwaśny a następnie gorzki, zapach kwasu octowego. Wre w  $165^\circ$  ale się przytém częściowo rozkłada. W  $200^\circ$  wydaje kwas węglany, kwas pyrowinny i zwęgla się. Z wodą, alkoholem i eterem miesza się we wszystkich stosunkach. Kwas saletrzany przeprowadza kwas pyrogronowy w kwas szczawiowy. Sole kwasu pyrogronowego można otrzymać czasem w stanie krystalicznym jeżeli odparowanie ich następuje w temperaturze zwyczajnej. Kwas pyrogronowy nie daje się wydzielić z soli swych bez zmiany.

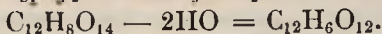


Kwas ten dosyć powszechny w naturze roślinnej, towarzyszy zwykle kwasowi winnemu i jabłkowemu. W stanie wolnym znajdujemy go w znacznej ilości w cytrynach, w stanie soli potażowych lub wapiennych w agreście, porzeczkach, jarzębinie i t. p.

Z cytryn z łatwością otrzymać można kwas cytrynowy przez nasycenie ich soku kredą, wymycie wodą gorącą opadłego cytrynianu wapna, rozkład osadu kwasem siarczanym i krystalizacyę.

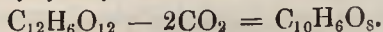
Kwas cytrynowy jest trzyzasadowy; krystalizuje w wielkie, bezbarwne słupy rombowe, bardzo łatwo rozpuszczalne

w wodzie, rozpuszczalne w alkoholu i eterze; kryształy te zawierają dwa równoważniki wody; smak mają kwaśny, bardzo przyjemny. Roztwór wodny kwasu cytrynowego, pleśnieje na powietrzu i zawiera potem kwas octowy. W 100° kryształy kwasu cytrynowego topią się i tracą wodę krystalizacji; w 175° rozkładają się na aceton i niedokwas węgla, które uchodzą, i na kwas akonitowy pozostający w retorcie; przy mocniejszym ogrzewaniu wywięzuje się kwas węglany i przechodzi kwas itakonowy lub w części i bezwodnik kwasu cytrakonowego. Rozkłady te następujące formuły uwydatnić nam inogą:



ks. cytrynowy

ks. akonitowy.



ks. akonitowy

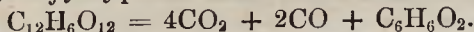
ks. itakonowy.



ks. itakonowy

bezw. kw. cytrakonowego.

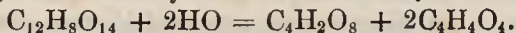
Kwas węglany, niedokwas węgla i aceton wywięzujące się przytém, zdają się pochodzić z rozkładu kwasu akonitowego:



ks. akonitowy

aceton.

Topiony z wodanem potażu kwas cytrynowy przechodzi podobnie jak kwas winny w kwas szczawiowy i octowy:



ks. cytrynowy

ks. szczawiowy

ks. octowy.

Działaniem kwasu saletrzanego tworzą się również powyższe dwa kwasy i kwas węglany. Działaniem braunszteinu i kwasu siarczanego, tworzy się kwas mrówkowy i kwas węglany.

Cytrynian wapna przechodzi działaniem materij proteino-wych w fermentacją, której produktami są: kwas octowy, maślowy, metacetonowy, kwas węglany i wodoród.

Kwas cytrynowy jest w związkach swych z alkaliarni, z magnezją i t. p. używanym środkiem lekarskim; znajduje on również znaczne zastosowanie w farbierstwie. Z powodu wysokiej jego ceny bywa czasem zafalszowywany kwasem winnym; zafalszowanie to z łatwością odkryć można, gdyż kwas cytrynowy nie wywiera żadnego działania na światło polaryzowane,

przy gnieceniu kryształów nie okazuje światła elektrycznego jak kwas winny; przy ogrzewaniu wydaje zapach acetonu, gdy tymczasem kwas winny wydaje zapach spalonego cukru,—nakoniec cytrynian wapna jest w zimnej wodzie łatwiej daleko rozpuszczalny, jak we wrzącej i dlatego przy zmieszaniu soli kwasu cytrynowego z chlorkiem wapienia na zimno nie otrzymujemy osadu, ale natychmiast za zagotowaniem. Sole kwasu cytrynowego krystalizują z łatwością. Cytrynian metylu przedstawia bezbarwne kryształy, nie mające żadnego zapachu. Cytrynian etylu jest cieczą oleistą nie dającą się destylować bez rozkładu.

#### KWAS AKONITOWY $C_{12}H_6O_{12}$ .

Kwas ten tworzący się przy ogrzewaniu kwasu cytrynowego, znajduje się i gotowy w naturze. Napotykamy go w związku z wapnem w *Aconitum Napellus*, następnie kwas sam w *Delphinium consolida* i w skrzypach (dawniejszy kwas ekwizetowy *Braconnota*).

Kwas akonitowy krystalizuje w bezbarwne grudki, łatwo rozpuszczalne w wodzie, alkoholu i eterze, zaczynające się rozkładać już w  $130^{\circ}$ , i przechodzące w  $160^{\circ}$  w kwas węglany i itakonowy. Akonitan wapna przechodzi przez fermentację w bursztynian wapna (*Dessaignes*).

Kwas akonitowy jest trzyczasadowy i z solami ołowiu i srebra daje osady kłaczkowate, niekrystalizujące w zetknięciu z cieczą. Akonitan etylu ma zapach aromatyczny. Kwas akonitowy farbuje sole kwasorodniku żelaza czerwono.

#### KWAS ITAKONOWY $C_{10}H_6O_8$ .

Krystalizuje w oktaedry rozpuszczalne w wodzie, alkoholu i eterze, topiące się w  $160^{\circ}$  i przechodzące następnie w bezwodnik kwasu cytrakonowego. Kwas itakonowy jest dwuzasadowy i w roztworach obojętnych strąca sole ołowiu, srebra i merkuryusza. Itakonian jak i cytrakonian ołowiu są świeżo

strącone osadem kłaczkowatym, po dłuższym przeciągu czasu, lub ogrzaniu cieczy z której strącone zostały, krystalizują.

Kwas cytrakonowy otrzymać można przez zostawienie na powietrzu bezwodnika jego, który tworzy się przy ogrzewaniu kwasu cytrynowego. Przy suchej destylacji kwasu mlecznego tworzy się także kwas cytrakonowy. Ma on skład ten sam co kwas poprzedni; krystalizuje w czworoboczne słupy, rozpływające się na powietrzu, topiące się już w 80° i dające się destylować bez rozkładu. Jest dwuzasadowy. Działaniem wrzącego kwasu saletrzanego rozcieńczonego, przechodzi w izomeryczny znów *kwas mezakonowy*, krystalizujący w blyszczące igielki trudno rozpuszczalne w zimnej wodzie (w 38 cz.) łatwo w wodzie wrzącej, w alkoholu i eterze, topiące się w 208°.

Bezwodnik kwasu cytrakonowego jest cieczą bezbarwną, wrzącą w 212°, nie mającą żadnego zapachu.

#### KWAS CUKROWY $C_{12}H_{10}O_{16}$ .

Tworzy się działaniem kwasu saletrzanego na wszystkie rodzaje cukru, (z wyjątkiem cukru mlecznego) i na mannit. Jest on tu produktem pośrednim ukwasorodnienia, którego ostatecznym wynikiem jest kwas szczawiowy. Kwas cukrowy nie krystalizuje, ale pozostaje przy odparowywaniu wodnego roztworu jako masa twarda, nielotna, rozpływająca się na powietrzu, łatwo rozpuszczalna w wodzie i alkoholu, nierozpuszczalna w eterze. Stężony roztwór kwasu cukrowego brunatnieje przy zagotowaniu. Działaniem kwasu saletrzanego kwas cukrowy przechodzi w kwas węglany i szczawiowy. Działaniem stopionego wodoru potażu w kwas octowy i szczawiowy:



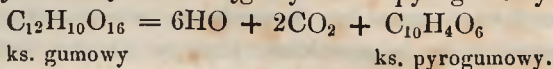
ks. cukrowy      ks. octowy      ks. szczawiowy.

Niektóre sole kwasu cukrowego krystalizują, tak np. sól kwaśna potażu. Cukran wapna i baryty są trudno rozpuszczalne w wodzie.

#### KWAS GUMOWY (Schleimsäure) $C_{12}H_{10}O_{16}$ .

Kwas ten izomeryczny z poprzednim tworzy się działaniem kwasu saletrzanego na cukier mleczny i na gummy. Jest

to proszek biały, krystaliczny, trudno rozpuszczalny w zimnej wodzie; przez gotowanie staje się łatwiej rozpuszczalny (kwas paragumowy) ale po odparowaniu do suchości nabiera własności pierwotnych. Względem silnych czynników chemicznych zachowuje się jak kwas cukrowy. W wyższej temperaturze rozkłada się na wodę, kwas węglany i kwas pyrogumowy.



Kwas pyrogumowy krystalizuje w bezbarwne blaszki, topiące się w 130°, dające się ulotnić bez rozkładu, rozpuszczalne w wodzie, alkoholu i eterze. Kwas saletrzany wrzący nie rozkłada go. Kwas pyrogumowy jest jednozasadowy, gdy tymczasem kwas cukrowy i gumowy są dwuzasadowe.

Eter gumowy  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{12} \left\{ \text{O}_4, (\text{C}_4\text{H}_5)_2 \right\}$  krystalizuje w bezbarwne czworoboczne pryzmy, nie dające się ulotnić bez rozkładu; trudno rozpuszczalne w zimnej wodzie i w zimnym alkoholu, łatwo za ogrzaniem.

#### KWAS MELITOWY $\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_8$ .

Kwas ten stanowiący w połączeniu z glinką minerał *melit* (Honigstein), znajdujący się w pokładach węgla brunatnych przy Artern w Turyngii, nie został jeszcze sztucznie otrzymany. Z melitu wydzielić go można przez gotowanie zproszkowanego minerału z węglanem amoniaku, krystalizacją utworzonego melitanu amoniaku, gotowanie z wodą barytową i rozkład melitanu baryty za pomocą kwasu siarczanego.

Kwas melitowy krystalizuje w białe igielki, łatwo rozpuszczalne w wodzie i alkoholu, nie zmieniające się na powietrzu, topiące się za ogrzaniem i wydające w wyższej temperaturze kwas pyromelitowy. Roztwór kwasu melitowego ma smak silnie kwaśny. Steżony kwas siarczany i saletrzany nie działają na kwas melitowy nawet w 100°. Kwas melitowy jest dwuzasadowy, sole jego krystalizują z łatwością. Kwas pyromelitowy  $\text{C}_{20}\text{H}_4\text{O}_{16}$  (?), krystalizuje w bezbarwne pryzmy, łatwo rozpuszczalne w wodzie i alkoholu. Tylko octan ołowiu zasadowy



strąca roztwór wodny kwasu pyromelitowego. Kwas siarczany, saletrzany i solny, nie nadwerężają kwasu pyromelitowego nawet przy gotowaniu.

### KWAS KROKONOWY $C_{10}H_2O_{10}$ .

Działaniem niedokwasu węgla na potas, tworzy się przy otrzymywaniu tego metalu masa czarna, która za dodaniem wody wybucha. Po kilku tygodniach leżenia na powietrzu, masa ta może być wytrawiona wodą bez obawy, i daje roztwór czerwony, który jest związkami potażu z osobnym kwasem, noszącym nazwę kwasu rodyeonowego. Własności tego kwasu są mało znane; w roztworze soli potażowej rozkłada się on za odparowaniem na kwas szczawiowy i krokonowy.

Kwas krokonowy przedstawia żółte, przezroczyste kryształy, rozpuszczalne w wodzie, alkoholu i eterze. Kwas ten jest dwuzasadowy, sole jego mają po większej części kolor żółty, lub oranżowy. Krokonian miedzi jest dwufarbny, w świetle przenikającym ma kolor pomarańczowy, w świetle wpadającym kolor ciemno-niebieski i blask metaliczny.

### KWAS MLECZNY $C_{12}H_{12}O_{12}$ .

Kwas mleczny tworzy się przy działaniu kwasu saletrowego na alaninę (p. alanina), przy fermentacji cukru szczególnie mlecznego, przy fermentacji kwaśnej krochmalu, inozytu; przy kwaśnieniu mleka, gotowanych jarzyn, kapusty i t. p. Gotowy znajduje się w cieczy mięsnej (*Liebig*), w wątrobie (*Bibra*), w śledzionie (*Scherer*), i często w soku żołądkowym (*Lehmann*).

Najłatwiej otrzymać go można następującą metodą. Roztwór cukru miesza się z kredą i starym serem i zostawia przez 5 — 10 dni w temperaturze 30 — 35°. Po tym czasie cała masa krzepnie z powodu utworzonych kryształów mleczanu wapna. Dłuższe stanie pociągnęłoby za sobą wywieszczenie się kwasu węglanego i wodorodu, rozplnięcie całej masy.

i przejście kwasu mlecznego w kwas masłowy. Wygotowuje się ją więc wrzącą wodą, w której się mleczan wapna rozpuszcza, a po przekrystalizowaniu rozkłada się mleczan ten kwasem siarczanym. Oddzielony od gipsu kwas mleczny, nasyca się węglanem cynku dla otrzymania mleczanu cynku, który ze wszystkich soli kwasu mlecznego najlepiej krystalizuje; mleczan cynku rozkłada siarkowodorodem, a odparowany do konsystencyi syropu kwas mleczny oczyszcza przez rozpuszczenie w eterze, i odparowanie nad kwasem siarczanym.

Kwas mleczny jest cieczą bezbarwną, syropowatą, silnie kwaśną, lecz nie mającą żadnego zapachu. C. wł. jego jest 1,21, na powietrzu przyciąga on wilgoć; z wodą i z alkoholem miesza się we wszystkich stosunkach, w eterze się rozpuszcza, w—27° jeszcze nie krzepnie. W 130° zaczyna się rozkładać na wodę i bezwodnik. Działaniem stężonego kwasu siarczanego wywołuje niedokwas węgla; działaniem kwasu saletrzanego, kwas szczawiowy. Kwas mleczny jest dwuzasadowy i należy do jednego szeregu z później opisać się mającym kwasem glikolowym i leucynowym. Wszystkie sole kwasu mlecznego są rozpuszczalne w wodzie, ale trudniej daleko w wodzie zimnej niż w gorącej, rozpuszczają się trudno w alkoholu, w eterze są zupełnie nierozpuszczalne; temperaturę 150 — 170° wytrzymują bez rozkładu. Sole kwasu mlecznego otrzymanego z cieczy mięsnej, przedstawiają niejakię różnicę od soli kwasu mlecznego zwyczajnego, tak np. mleczan cynku z pierwszego kwasu zawiera 4 rw. wody, i zaczyna się rozkładać w temperaturze 100—150°, mleczan cynku z zwyczajnego kwasu mlecznego, zawiera 6 rw. wody i wytrzymuje po utracie w 100° swój wody krystalizacyi, temperaturę 200° bez rozkładu.

Mleczan żelaza,  $C_{12}H_{10}Fe_2O_{12}$ , używany jest czasem jako środek lekarski; krystalizuje on z roztworu wodnego w jasno-żółte igielki. W stanie suchym nie zmienia się na powietrzu, ale w roztworze prędko brunatnieje. Mleczan cynku krystalizuje w ukośnie ścięte czworoboczne słupy, rozpuszczające się w 58 cz. zimnej, a w 6 cz. wrzącej wody. Kryształy téj soli są charakterystyczne i dlatego używa się mleczanu cynku do rozpoznania kwasu mlecznego za pomocą mikroskopu.

Bezwodnik kwasu mlecznego,  $C_{12}H_{10}O_{10}$ , jest masą bezkształtną, gorzką, łatwo topliwą, trudno rozpuszczalną w wo-

dzie, łatwo w alkoholu i w eterze. Ogrzewany wyżej 250° rozkłada się na wodę i *laktyd*  $C_{12}H_8O_8$ , który krystalizuje w odbieralniku w białe romboedryczne tablice, nie mające żadnego zapachu, topiące się w 107° i dające się ulotnić w 250° bez rozkładu. Działaniem wody przechodzi laktyd przez stopień bezwodnika napowrót w kwas mleczny.

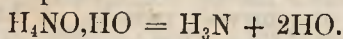
Mleczan etylu  $C_{12}H_{10}((C_4H_5)_2O)_{12}$  jest cieczą bezbarwną, słabego zapachu, mieszającą się z wodą, alkoholem i eterem. Wre w temperaturze 150° — 160°.

## IX. ZWIĄZKI POCHODZĄCE OD OGÓLNYCH TYPÓW AMONIAKU I AMONII.

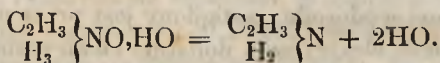
Po odkryciu metalów alkaliów przez *Davy'ego*, *Gay-Lussac* i *Thénard* badając własności tych nowych metalów przekonali się, że potas absorbuje amoniak, i uwalniając z niego część wodorodu, wydaje masę bezkształtną, oliwkową, mającą skład  $H_2NK$ . Skład tego ciała wydawał się wówczas nadzwyczajnym, i przyjąć musiano, że amoniak jest wodorodkiem rodnika *amidu* ( $H_2N$ ), który ma słabe własności haloidowe, i łączy się z potasem. Było to wszakże pierwszy i najprostszy przykład amoniaku, w którym jeden równoważnik wodorodu podstawiony został przez potas. Dziś liczba ciał tego rodzaju jest nadzwyczajnie wielka. Nauczylismy się otrzymywać związki, w których wodoród amoniaku lub amonii, równoważnik po równoważniku aż do zupełnej eliminacji wodorodu, zastąpiony jest przez najrozmaitsze rodniki, odjemnie elektryczne, dodatnio elektryczne lub obojętne nawet. Amoniak ( $H_3N$ ) sam przez się jest ciałem dodatnio-elektrycznym lecz obojętnym, amonia ( $(H_4N)O$ ) jest ciałem dodatnio-elektrycznym i zasadowym zarazem. Powiedzieliśmy na wstępie, że charakter chemiczny ciał organicznych jest wypadkową elektro-chemicznych własności, i wzajemnego ułożenia pierwiastków, w skład ich wchodzących. Przez podstawienie tedy wodorodu w amoniaku i amonii, mogą powstawać i powstają stosownie do natury podstawionych rodników, kwasy, zasady i materye obojętne. Ponieważ jednak amoniak i amonia są ciałami elektrycznie-dodatnimi, przeto zastąpienie w nich

jednego równoważnika wodorodu przez rodnik elektrycznie dodatni sprowadza już tworzenie się zasad, gdy tymczasem zastąpienie jednego równoważnika wodorodu przez rodnik odjemny, kwasorodny, sprowadza tworzenie się materij obojętnej nie zaś kwasowych. Kwasy tworzą się z amoniaku z trudnością, dopiero za podstawieniem większej ilości równoważników wodorodu przez rodniki odjemne. Wyobrazić sobie łatwo jak ogromna ilość związków *sztucznych* powstać może z amoniaku i amonii, za podstawieniem jednego, dwóch, trzech lub czterech równoważników wodorodu, przez najrozmaitsze rodniki organiczne i w najrozmaitszych kombinacjach. Jednak i w naturze dosyć często napotykaną na ciała, w skład tej familii wchodzące.

Związki do typu amoniaku należące zawsze są lotne, gdy nie zawierają rodników kwasorodnych; nigdy nie mają one własności zasadowych, lecz dopiero przez przybranie dwóch równoważników wody przechodzą w zasady należące do typu wodanu amonii  $\left. \begin{matrix} (H_1N) \\ H \end{matrix} \right\} O$ . Wszystkie zasady organiczne (alkaloidy) naturalne, których skład nie jest jeszcze dokładnie zbadyany należą podług naszego zdania do powyższego typu wodanu amonii. Alkaloidy lotne tém się różnią od alkaloidów stałych, że z łatwością, niekiedy w zwyczajnej już temperaturze, rozkładają się na odpowiednie amoniaki lotne i wodę:



amonia      amoniak.

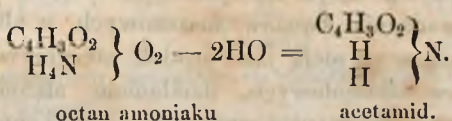


metylina      metyliak.

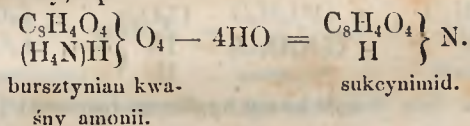
U alkaloidów stałych, rozkład ten następuje zapewne dopiero w temperaturze, w której już równowaga chemiczna wszystkich pierwiastków w skład ich wchodzących jest zerwana. To jest cała różnica zasad lotnych od zasad stałych. Amoniak więc i amoniaki pochodne, uważany koniecznie za materje obojętne, za produkta rozkładu właściwych zasad, które wszystkie należeć muszą do typu wodanu amonii.

Zacniemy opis ciał tej familii od amoniaków, w których wodoród jest podstawiony przez rodniki kwasowe odjemne z węgla, wodorodu i kwasorodu złożone. Związki te znane

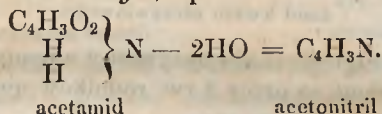
pod nazwiskiem *amidów* i *imidów*, powstają zwykle z soli amonii z kwasami organicznemi, przez wystąpienie pewnej ilości równoważników wody. Amidami pierwotnemi czyli amidami pierwszego rzędu nazywamy amoniaki, w których 1 rw. H podstawiony jest przez rodnik ujemny kwasu organicznego; amidy te zawierają o 2 rw. wody mniej jak sól amonii, z której powstały.



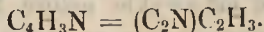
Imidami nazywamy amoniaki, w których 2 rw. H są podstawione przez jeden podwójny równoważnik rodnika ujemnego kwasów dwuzasadowych; powstają one przy ogrzewaniu soli kwaśnych tych kwasów, przez wystąpienie czterech równoważników wody, up.



Amidy pierwotne tracić mogą działaniem bezwodnika kwasu fosfornego wszystkie pierwiastki wodę tworzące i przechodzą w tak zwane *nitryle*, np.

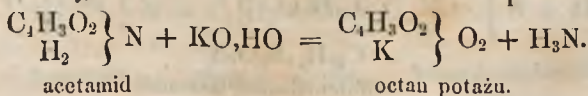


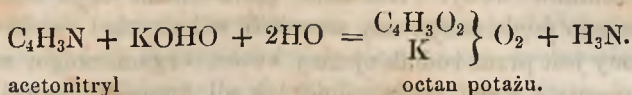
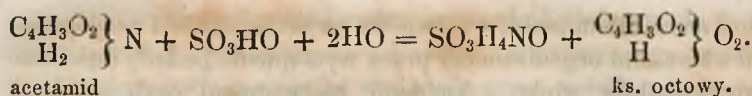
Nitryle te są pod względem racjonalnego składu niczém inném, tylko cyankami rodników alkoholowych o jeden stopień w szeregu niższych od kwasu, z którego powstały (*Dumas, Malaguti, Leblanc*).



acetonitryl czyli cyanek metylu.

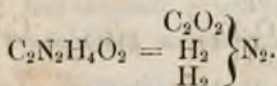
Wszystkie te związki powstałe przez eliminacją wody z soli organicznych amonii, przechodzą napowrót w pierwotny kwas i amonię, działaniem alkaliów lub kwasów np.



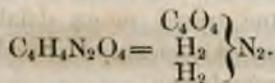


Tym tedy sposobem mamy w tworzeniu się nitrylów środek przeprowadzania kwasów tłuszczowych, w alkohole o jeden stopień niższe od nich, jak i środek otrzymywania z cyanków rodników alkoholowych, działaniem alkaliów, kwasów tłuszczowych o jeden stopień wyższych. Cyanki same otrzymane być mogą na tej drodze co chlorki, bromki i jodki rodników alkoholowych.

Amidy pierwotne kwasów *dwuzasadowych*, należą do typu podwójnego równoważnika amoniaku np.

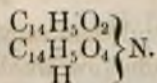


amid kwasu węglanego (mocznik).



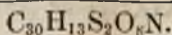
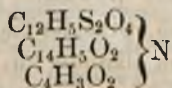
amid kwasu szczawiowego.

Amidami drugiego rzędu nazywamy amoniaki, w których 2 rw. *H* podstawione są przez 2 rw. rodników ujemnych np.



benzoyl-salicylamid.

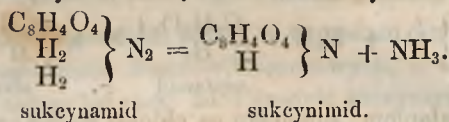
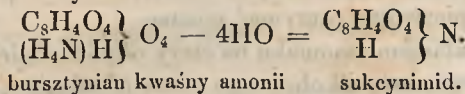
Związki te mają już zwykle naturę kwasową. Im odpowiednie są amidy trzeciego rzędu np. żeby przytoczyć związek bardzo skomplikowany:



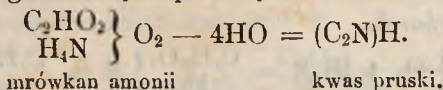
sulfofenylbenzoylacetamid.



Imidy tworzą się przy ogrzewaniu soli kwaśnych amonii kwasów dwuzasadowych, lub przez ogrzewanie amidów kwasów dwuzasadowych:

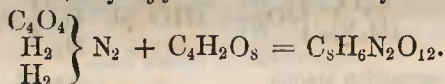


Nitryle tworzą się przy ogrzewaniu soli organicznych amonii lub amidów, z kwasem fosfornym bezwodnym; opiszemy je przy związkach cyanu. Kwas pruski  $(\text{C}_2\text{N})\text{H}$  jest nitrylem kwasu mrówkowego, i to nam tłumaczy dla czego przy rozkładach kwasu pruskiego tak często powstaje mrówkan amoniaku:



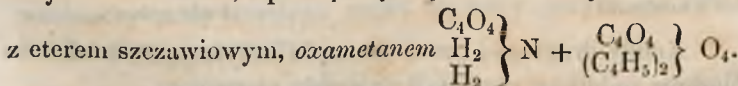
Amidy i imidy są ciała stałe, zwykle krystaliczne, obojętne, dające się ulotnić bez rozkładu.

Amidy kwasów dwuzasadowych łączyć się mogą z kwasami odpowiedniami, wydając tak zwane kwasy amidowe np.



oksamid + kwas szczawiowy = ks. oksamidowy.

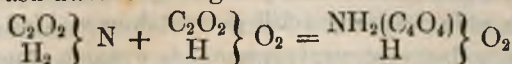
Wodoród kwasu, połączonego tym sposobem z amidem, może być zastąpiony tak jak w kwasie wolnym przez metale, przez co powstają sole kwasów amidowych. Jeżeli wodoród ten zastąpiony zostaje przez rodniki alkoholowe, to połączenie amidów z eterami odpowiednich kwasów, *Gerhardt* nazywa *ametanami*, np. w powyższym razie związek oksamidu



Kwasy amidowe *Gerhardt* uważa za należące do typu wodanu amonii, a równoważniki ich o połowę mniejsze od wyżej podanych; co się też zgadza z ciężkością właściwą pary ich związków. Tak np. kwas oksamidowy jest podług *Gerhardta* woda-

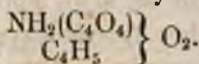


nem amonii, w którym 2 rw. *H* zastąpione zostały przez 1 rw. rodnika kwasu dwuzasadowego.

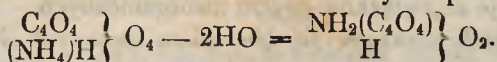


odpowiednio typowi  $\left. \begin{array}{c} \text{NH}_4 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$ .

Oxametan ma w takim razie wyraz następujący:



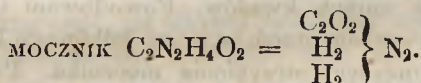
Kwasy amidowe tworzą się najczęściej przy ogrzewaniu soli kwaśnych amonii kwasów dwuzasadowych np.



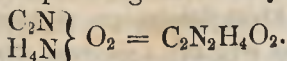
szczawian kwaśny amonii

kwas oksamidowy.

Odpowiednie ametany otrzymują się z tych kwasów, temi sposobami jak inne etery kwasów organicznych.



Mocznik jest najważniejszą częścią składową uryny zwierząt ssących. Stanowi on w urynie ludzkiej sam przez się blisko połowę materij stałych w niej znajdujących się. Będąc ostatecznym produktem przemiany materij proteinowych, zawiera prawie cały azot odchodzący z organizmu, i dlatego ilość jego uważaną być może za miarę przyswajania i wydzielania azotu przez organizm. Mocznik znajduje się w małej ilości w krwi zwierząt ssących (*Schmidt*), w cieczy szklistej oka (*Millon*), w wodzie płodowej, czasem w pocie i niektórych sekrecjach chorobliwych. W roku 1826 *Wöhler* pokazał, że otrzymać można sztucznie mocznik przez ogrzewanie cyanianu amonii.



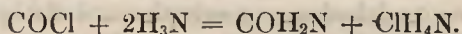
cyanian amonii

mocznik.

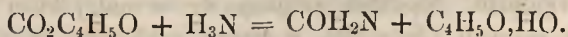
Doświadczenie to *Wöhlera* znakomite zrobiło wtedy w świecie naukowym wrażenie. Był to pierwszy przykład materij znajdującej się w organizmie żyjącym, a otrzymanej drogą

sztuczną; był to pierwszy cios dla pojęcia o sile żywotnej. Utrzymywano wszakże, że mocznik jest tylko produktem odchodowym organizmu, nie należy więc ściśle do związków w skład ciała zwierzęcego wchodzących; utrzymywano, że cyanian amonii jest ciałem organicznem, że przeto tylko z organicznych, organiczne związki otrzymywać można. W nowszych czasach przekonano się, że mocznik tworzy się we krwi, a przez nerki tylko wydzielany zostaje; w chorobach w których czynności nerek są wstrzymane, znaczne ilości mocznika we krwi nagromadzone zostają. Doświadczenia moje oprócz tego wykazały, że mocznik otrzymać się daje ze związków czysto nieorganicznych.

Mocznik rozkłada się działaniem stężonych alkaliów lub kwasów, na kwas węglany i amoniak, zachowuje się zatem jak amid kwasu węglowego, z którym to zachowaniem formuła jego, przyjmując kwas węglany za kwas dwuzasadowy zgadza się zupełnie. Jeżeli mocznik jest amidem kwasu węglanego, otrzymać się dać powinien na tój drodze, na której otrzymujemy amidy innych kwasów. Powodowani tą myślą *Regnault* i *Dumas* szukali przed laty już kilkunastu każdy z osobna, środka sztucznego otrzymania mocznika. Powiedzieliśmy wyżej, że amidy tworzą się działaniem amoniaku na chlorki rodników ujemnych odpowiednich kwasów, lub na etery tychże kwasów, mocznik powinien więc tworzyć się przy działaniu amoniaku na chlorek niedokwasu węgla,  $C_2O_2Cl_2$  tak zwany gaz fosgenowy, i przy działaniu amoniaku na eter kwasu węglanego.



chlorek ndksu. węgla    mocznik (1)    salmiak.



węglan etylu                      mocznik                      alkohol.

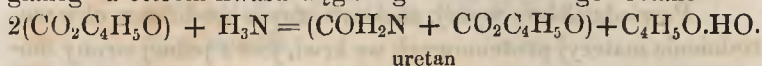
Działaniem chlorku niedokwasu węgla na amoniak *Regnault* otrzymał sól białą, składającą się głównie z salmiaku, ale zawierającą i ciało, które działaniem stężonego kwasu siarczanego wydawało kwas węglany i siarczan amonii. Ciało to uwa-

---

(1) Dla jasności formuł przepołowiliśmy w tym razie formułę mocznika.

zał *Regnault* za amid kwasu węglanego, nie mógł jednak odzielić go środkami, któremi mocznik oddzieliłby się był powinien, własności jego nie zbadał, i w skutku tych doświadczeń wyrzekł, że mocznik i amid kwasu węglanego są związkami różnemi.

*Dumas* działaniem amoniaku na eter kwasu węglanego, otrzymał zamiast amidu, ametan odpowiedni, eter kwasu karbamidowego, któryby uważać można za związek amidu kwasu węglanego z eterem kwasu węglanego. Nazwał on go uretanem.



Wiedziony przekonaniem, że mocznik jednak jest amidem kwasu węglanego, postanowiłem w roku zeszłym powtórzyć doświadczenia *Regnaulta* i *Dumasa* i udało mi się wykazać, że w obu razach powstaje rzeczywisty mocznik, który z łatwością wydzielony być może. W pierwszym razie suchość zupełna fosgenu i amoniaku jest koniecznym warunkiem udania się operacyi, i w takim razie już alkohol bezwodny wyciąga mocznik z otrzymanej mieszaniny; w drugim razie amoniak musi być ogrzewany z eterem węglanym w rurach zatopionych, do temperatury 180°, to jest do punktu wrzenia *uretanu*, owego związku karbamidu i węglanu etylu, a w tej temperaturze zawarty w tworzącym się z początku uretanie węglan etylu, przechodzi również działaniem nadmiaru amoniaku w karbamid, i otrzymujemy mocznik.

Tak tedy z chloru, niedokwasu węgla i amoniaku, trzech gazów nieorganiczéj natury tworzy się mocznik, który tym sposobem jako amid kwasu węglanego znaleźć powinien na przyszłość miejsce w téj części chemii, którą zgodziliśmy się nazywać chemią nieorganiczną.

Z uryny otrzymać można mocznik przez odparowanie do gęstości syropu, dygestyą z alkoholem bezwodnym, w którym mocznik się rozpuszcza, odparowanie roztworu alkoholowego do suchości, i powtórne wytrawienie alkoholem bezwodnym; przy parowaniu tego ostatniego roztworu mocznik wydziela się w kryształach. Można téż ze stężonej do gęstości syropu uryny, strącić mocznik przez kwas saletrzaný lub szczawiowy,

utworzony związek rozłożyć węglanem wapna i wytrawić mocznik alkoholem.

Najłatwiej otrzymać go jednak z cyanianu amoniaku. W tym celu rozpuszcza się w wodzie cyanian potażu otrzymany działaniem środków ukwasaradniających na cyanek potasu, do roztworu dodaje się odpowiednią ilość siarczanu amoniaku i odparowuje do suchości. Pozostałość składającą się z mocznika i siarczanu potażu, traktuje się alkoholem, który wyciąga mocznik a siarczanu potażu nie rozpuszcza.

Powiedzieliśmy wyżej, że ostatecznym produktem ukwasorodnienia materij proteinowych we krwi, jest z jednej strony mocznik zawierający azot, z drugiej strony kwas węglany i woda zawierające resztę węgla i wodorodu materij proteinowych. Wszystkie inne produkta jak np. kwas moczowy, kreatyna i t. p. są niedoszłymi pośrednimi produktami ukwasorodnienia, które w małej ilości obok mocznika wydzielonemi zostają, a dalszém działaniem kwasorodu mogą być w mocznik częściowo przeprowadzone. W roku zeszłym *Béchamp* pokazał, że i drogą sztuki otrzymać można przez ukwasorodnienie materij proteinowych mocznik. W samej rzeczy roztwór białka wydaje działaniem nadmanganianu potażu, znaczne ilości mocznika, jeżeli się niezbyt wysokiej używa temperatury (40°) i reakcją alkaliczną mieszaniny zobojętnia od czasu do czasu, małemi ilościami kwasu siarczanego.

Mocznik tworzy się oprócz w wyżej podanych okolicznościach, jako uboczny produkt rozkładu wielu materij organicznych, jak przez ukwasorodnienie kwasu moczowego, działaniem alkaliów na kreatynę, przez ukwasorodnienie oksamidu i t. p.

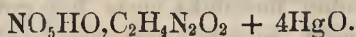
Mocznik krystalizuje w długie bezbarwne igielki, których płaszczyzny końcowe zwykle nie są dobrze wykształcone, czasem jednak kryształy są zupełnemi czworobocznemi słupami. Kryształy te rozpuszczają się bardzo łatwo w wodzie, łatwo w alkoholu, prawie wcale w eterze. Smak mają słonawy, ziębiący, zupełnie podobny do smaku saletry, reakcją ani kwaśną ani alkaliczną. W ogóle mocznik jest pod względem swych własności elektro-chemicznych, ciałem słabo zasadowém, stojącym pomiędzy obojętnymi i zasadowemi; łączy się on z rozma-



na siebie węglan baryty i salmiak (*Bunsen*). Z ilości węglanu baryty oblicza się ilość mocznika.

Najłatwiej i dokładnie oznaczyć można ilość mocznika w urynie za pomocą w ostatnich czasach podanej przez *Liebiga* metody.

Do 2 objętości uryny dodaje się 1 objętość roztworu nasyconego wodanu i saletranu baryty, dla oddzielenia z uryny kwasu siarczanego i fosforowego, które jako siarczan i fosforan baryty opadają. Osad oddziela się przez filtrowanie, i do 15 centymetrów sześciennych cieczy, (odpowiadających 10 centymetrom uryny) dodaje się kroplami roztworu saletranu kwasorodnika merkuryusza, który wywołuje tworzenie się osadu białego mającego skład:



Roztwór saletranu merkuryusza powinien być poprzednio tak umianowany, żeby jeden centymetr sześcienny tego roztworu oznaczał 0,01 grana mocznika. Z dodawaniem saletranu merkuryusza ustaje się, skoro wzięta próba żółknie za dodaniem węglanu sody, gdyż na osad powyższy węglan sody żadnego nie wywiera działania, ale skoro tylko najmniejszy nadmiar saletranu merkuryusza znajduje się w cieczy, węglan sody saletran ten rozkłada i wzięta próba żółknie natychmiast od wydzielonego wodanu kwasorodnika merkuryusza.

#### KWAS MOCZOWY $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_6$ .

Kwas ten nieznaną jeszcze formuły racjonalnej, załączamy tu przy moczniku, ponieważ chcemy mówić zaraz o składzie, własnościach i rozbiórce moczu zwierzęcego.

Kwas moczowy zawarty jest w stanie wolnym, lub w związku z amoniakiem lub sodą w moczu zwierząt kręgowych, w moczu insektów, i o ile się zdaje wszystkich zwierząt obdarzonych nerkami. Mocz zwierząt mięsożernych zawiera więcej kwasu moczowego, niż mocz zwierząt roślinożernych. W najznaczniejszej ilości znajduje się kwas moczowy w odchodach ptaków (w guanie), zwierząt ziemnowodnych i insektów. Ślady kwasu moczowego napotykaemy we krwi (*Lieberkühn*) i w śledzienie

(*Scherer*). Kamienie moczowe złożone są nieraz z samego kwasu moczowego lub moczanów. Osady podagryczne w stawach kości składają się z moczanu sody.

Najłatwiej otrzymać można kwas moczowy z guana lub odchodów węzów, gotując je z nadmiarem rozcieńzonego ługu potażowego i strącając z cieczy przefiltrowanej zawierającej moczan potażu, kwas moczowy, za pomocą kwasu solnego (*Bensch, Delffs*).

Kwas moczowy krystalizuje w białe łuszczyki nieposiadające smaku ni zapachu, rozpuszcza się zaledwie w 15000 częściach wody zimnej a w 1800 wody wrzącej; w stanie wilgotnym kwas moczowy czerwieni lakmus. W alkoholu i eterze jest zupełnie nierozpuszczalny. W rozcieńczonych roztworach alkaliów, w roztworze boraksu lub fosforanu sody kwas moczowy rozpuszcza się na gorąco w dość znacznej ilości. Kwas moczowy jest nietlony; w wyższej temperaturze rozpada się na mocznik, kwas cyanurowy, węglan amoniaku, cyanek amonu, kwas pruski, oleje przypalone i węgiel. Stężony kwas solny nie wywiera żadnego działania na kwas moczowy, inne czynniki chemiczne, a szczególnie ciała ukwasaradniające, sprawdzają tworzenie się rozmaitych bardzo produktów, zbadanych głównie przez *Liebiga* i *Wöhlera*. Produkta te poniżej w krótkości opiszemy.

Kwas moczowy jest dwuzasadowy i tworzy głównie sole kwaśne. Z związków jego z zasadami, tylko sole obojętne alkaliów są cokolwiek łatwiej rozpuszczalne w wodzie; z soli tych kwas węglany strąca kwas moczowy. Mocznany ołowiu i srebra są tak trudno rozpuszczalne, że roztwór kwasu moczowego w zimnej wodzie ( $\frac{1}{15000}$ ) daje natychmiast osady w roztworach soli ołowiu lub srebra.

Podajemy tu niektóre dane co do rozpuszczalności w wodzie zimnej i wrzącej następujących soli kwasu moczowego:

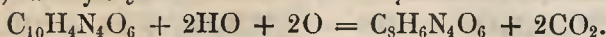
Moczan potażu obojęt.	w 44 cz. wody zimnej	w 35 wrzącej
“ “ kwaśny	w 790	“ “ 75 “
“ sody obojęt.	w 77	“ “ 85 “
“ “ kwaśny	w 1150	“ “ 120 “
“ amoniaku kw.	w 1600	“ “ — “
“ baryty oboj.	w 7900	“ “ 2700 “







Działaniem nadkwasorodnika ołowiu i wody na kwas moczowy, tworzy się ciało zwane *allantoiną*:



ks. moczowy

allantoina.

Allantoina znajduje się gotowa w moczu płodowym krowy i w moczu cieląt. Jest ciałem obojętnym, krystalizującym w bezbarwne błyszczące pryzmy, rozpuszczające się w 160 cz. wody zimnej, łatwiej w gorącej i w spirytusie, nierozpuszczalne w eterze. Roztwory nie mają smaku ni zapachu. Działaniem kwasu saletrzanego allantoina przechodzi w mocznik i *kwas allanturowy*  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_6$ . Przez fermentację za dodatkiem drożdży tworzy się z niej mocznik, kwas szczawiowy, amoniak i kwas węglany. Allantoina łączy się z zasadami (*Limpricht*).

Oprócz wymienionych powyżej produktów rozkładu kwasu moczowego, znane są jeszcze następujące, które tylko dla dopełnienia całkowitej liczby wyliczamy:

Kwas mykomelinowy  $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_5$ .

Kwas dialurowy  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_8$ .

Kwas tionurowy  $\text{C}_8\text{H}_5\text{S}_2\text{N}_3\text{O}_{12}$ .

Kwas uramilowy  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_5\text{O}_{15}$ .

Uramil  $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$ .

Murexan  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5$ .

Difluan  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5$ .

Kwas leukoturowy  $\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_3\text{O}_6$ .

Kwas alliturowy  $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$ .

Kwas hydrurowy  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_{11}$ .

**Mocz.** Ciecz ta wydzielana przez nerki, zawiera wszystkie ciała rozpuszczalne, szczególnie ciała azotowe i sole, które skutkiem przemiany materii jako nieużyteczne z organizmu wydalone zostają. Mocz ludzki i mocz zwierząt mięsożernych stanowi ciecz przejrzystą, mniej lub więcej jasno-żółtą, stosownie do stopnia stężenia zależnego od ilości wody użytej, i od czasu przez jaki mocz w pęcherzu zostawał. Reakcyja jego jest wyraźnie kwaśna, smak gorzko-słonawy, zapach właściwy słabo aromatyczny. C. wł. moczu, zawsze wyższa od c. wł. wody, nie przechodzi wszakże w stanie normalnym nigdy 1,03.

Mocz zwierząt roślinożernych jest zwykle mętny, kolor ma brudno żółty, odór nieprzyjemny i reakcyę alkaliczną.

Mocz zwierząt mięsożernych jak i mocz zwierząt roślinożernych, zawierają oba znaczną ilość mocznika i soli mineralnych, różnią się wszakże od siebie t $\acute{e}$ m, że pi $\acute{e}$ rwszy zawiera w znaczniejszej ilości kwas moczowy i fosforany, które kwas ten przeprowadza w sole kwaśne, nadając moczowi reakcy $\acute{a}$  kwaśną (*Liebig*); drugi zaś zawiera zwykle ledwie ślady kwasu moczowego, wi $\acute{e}$ c $\acute{e}$ j za to kwasu hipurowego (p. tenże) i węglanów alkalicznych, pochodzących z zawartych w paszy roślinnej soli alkaliów z kwasami organicznymi, i nadających moczowi zwierząt roślinożernych reakcy $\acute{e}$  alkaliczną. Mocz ludzki przy pożywieniu czysto roślinnym nabiera charakterów moczu zwierząt roślinożernych. W normalnym mocz $\acute{u}$  ludzkim znaleziono (*Berzelius*): w 1000 cz. 733,00 wody i 67,00 materij stałych, między którymi:

- 30,00 mocznika.
- 1,00 kwasu moczowego.
- 17,10 materij ekstraktowych, barbników i soli kwasów organicznych.
- 0,32 śluzu.
- 18,44 soli mineralnych.

Te 18,44 części soli mineralnych złożone są:

- z 3,71 siarczanu potażu.
- 3,16 siarczanu sody.
- 2,49 fosforanu sody.
- 1,65 fosforanu amonii.
- 4,45 chlorku sodu.
- 1,00 fosforanu wapna i magnezyi.
- 1,50 chlorku amonu.
- 0,03 krzemionki.

Skład ten mocz $\acute{u}$  zmienia się naturalnie, stosownie do ilości wypitej wody, stosownie do natury pożywienia, indywidualnego stanu organizmu i t. p. wpływów. Przyjąć można, że w normalnym stanie mocznik stanowi połowę materij stałych w mocz $\acute{u}$  zawartych. Powiedzieliśmy już, że azot zawarty w materjach proteinowych organów lub w nadmiarowym pożywieniu, odchodzi cały prawie przez ury $\acute{n}$ ę w postaci mocznika, który jest obok kwasu węglanego i wody ostatecznym produktem ukwasorodnienia materij proteinowych w organizmie. Wszy-

stkie inne ciała azotowe znajdujące się w moczu, jak np. kwas moczowy, kwas hipurowy i t. p. są poprzedniemi lub pobocznemi produktami ukwasorodnienia materij proteinowych. Kwas moczowy np. daje się, jak to widzieliśmy wyżej, sztucznie działaniem środków ukwasaradniających w mocznik przeprowadzić. Pomiędzy materje ekstraktywne (wyżej przez *Berzeliusza* podane) policzyć należy oprócz ciał niezbadanej dotychczas natury chemicznej, kwas hipurowy, kreatynę i kreatyninę, które chociaż w małych nadzwyczajnie ilościach, jednak zwykle znajdują się w moczu ludzkim. Do tychże materij ekstraktywnych policzyć należy farbnik moczu zwany *urerytryną*; farbnik ten zawarty w moczu w małej bardzo ilości, ma w stanie stałym kolor czerwony, ceglasty, nie posiada smaku ani zapachu, jest łatwo rozpuszczalny w wodzie i alkoholu.

W stanie patologicznym zmienia się często skład moczu, a nawet okazują się niezwykle części składowe. Tak np. znajdujemy w moczu: cukier owocowy przy chorobie zwanéj słodkomoczem (*Diabetes melitus*), podług *Bernarda*, i przy skaleczeniu czwartej jamy mózgowej, białko przy *Brighta* chorobie nerek, krążki krwi przy silném zapaleniu kanałów moczowych lub nerek, w innych razach szczawian wapna, części składowe żółci, tłuszcz i t. p. Z drugiej strony zmienia się skład normalny moczu, zmniejsza się np. ilość wydzielanych chlorków i soli, w ogóle przy wodnej puchlinie, przy silnych rozwołnieniach, cholerze lub nareszcie przy tyfusie. Rozbiór chemiczny moczu ważnym więc być musi, tak pod względem fizyologicznym jak i patologicznym. Wykonać go można następującym sposobem: Jedną część uryny odparowuje się do suchości dla oznaczenia ilości wody i ilości materij stałych. Pozostałość tę wypala się, dla oznaczenia ilości całkowitej materij organicznych i mineralnych. Sole po wypaleniu zostające mogą być poddane osobnemu badaniu podług zasad analizy nieorganicznej. Z drugiej części uryny oznacza się za pomocą unianowanego roztworu saletranu merkuryusza, ilość mocznika w sposób taki, jakśmy to przy moczniku podali; dawniej używane odparowywanie do suchości, wytrawianie mocznika za pomocą alkoholu i strącanie go z tego roztworu przez roztwór alkoholowy kwasu szczawowego, nie jest tak dokładne i daleko zmuńniejsze

od powyższej metody *Liebiga*. Oddzielony przy tej metodzie poprzednio siarczan i fosforan baryty, mogą służyć do ilościowego oznaczenia kwasu fosforowego i siarczanego, (p. oznaczenie mocznika), traktując osad kwasem solnym, w którym fosforan baryty się rozpuszcza. Z trzeciej części moczu oznacza się kwas moczowy, przez odparowanie do gęstości syropu i strącenie za pomocą kwasu solnego. Jeżeli w moczu znajduje się cukier, to ilość jego oznacza się albo przez fermentację, z ilości wywiązanego kwasu węglanego, albo za pomocą umianowanego roztworu winianu miedzi i potażu.

O bytności białka przekonać się można przez zagotowanie lub przez dodatek kwasu saletrzanego; w obu razach białko się ścina.

Często znajdują się w moczu osady, których naturę rozpoznać trzeba. Najwycyżajniejszym osadem jest moczan kwaśny sody. Osad ten wydziela się po jakimś czasie z każdego moczu, z powodu następującej zawsze z początku fermentacji kwaśnej, dla której materiałem jest barbnik moczu, a fermentem śluz. Utworzony jako produkt tej fermentacji kwas octowy lub mleczny, zamieniają moczan sody obojętny, na moczan kwaśny, który jako bardzo trudno rozpuszczalny opada. Fermentacja kwaśna moczu przechodzi wszakże po dwóch mniej więcej tygodniach a czasem i wcześniej, w fermentację alkaliczną, spowodowaną rozkładem mocznika. Tworzy się węglan amoniaku, nowy osad opada, a osadem tym jest fosforan magnezyi i amoniaku. Takie są przemiany normalnego moczu. W stanach patologicznych, tworzą się wszakże nieraz rozmaite osady wcześniej daleko, a nawet zdarza się, że mocz zrazu w stanie mętnym wydzielony zostaje. Jeżeli osad jest krystaliczny, to nieraz już po formie kryształów domyślić się można jego natury. Dla wprawnego oka, łatwe są bardzo do odróżnienia od siebie, oktaedry kwadratowe szczawianu wapna, tablice rombów kwasu moczowego, zwykle mocno zaczerwienione przez barbnik, kryształy rombów trumienkowate fosforanu magnezyi i amoniaku, lub nareszcie cienkie tablice tegoż systemu, będące zwykłą formą cholesteryny.

Wszystkie te ciała odróżniają się pewniej jeszcze przez swe własności chemiczne, a mianowicie tém, że mocznany alka-

liów rozpuszczają się w znaczniejszej ilości wody, z roztworu tego kwas solny strąca kwas moczowy, który przy odparowaniu z kwasem saletrzanym daje zafarbowanie czerwone; fosforan wapna jest nierozpuszczalny w wodzie, ale rozpuszcza się w kwasie octowym bez wzburzenia i po wypaleniu nie zmienia się; szczawian wapna jest nierozpuszczalny w kwasie octowym, ale rozpuszcza się w kwasie solnym bez wzburzenia, po wypaleniu przechodzi w węglan wapna, który z kwasami się burzy; kwas moczowy wolny jest nierozpuszczalny i w kwasie solnym, ale daje przy odparowywaniu z kwasem saletrzanym, jak powiedzieliśmy, zafarbowanie czerwone; fosforan magnezyi i amoniaku rozpuszcza się w kwasie saletrzanym, daje po odparowaniu pozostałość białą, która wywiązuje przy wypalaniu amoniak i topi się. Cholesteryna jest nierozpuszczalna w wodzie, kwasach i alkaliach, ma powierchowność tłuszczu stałego, rozpuszcza się w alkoholu i eterze, i pali jasnym kopcącym płomieniem. Czasem znajduje się jeszcze w osadach moczowych *cystyna* (p. tęż); jest to materya organiczna rozpuszczalna w kwasie solnym i amoniaku, odznaczająca się zawartą w niej siarką, którą odkryć można przez gotowanie jej z roztworem potażowym kwasorodku ołowiu; po jakimś czasie osadza się czarny siarek ołowiu. Osady moczowe powstają także czasem z materyj organizowanych, jak krążki krwi, szczątki naskórka, kulki ropy i t. p. Materye te za pomocą mikroskopu i zachowania względem odczynników chemicznych (krążki krwi np. rozpuszczają się w kwasie octowym) łatwo odróżnione być mogą.

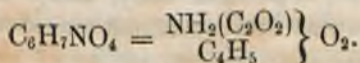
Kamienie pęcherza złożone są z tych samych ciał, które znajdują się w osadach moczowych i tym samym sposobem badane być mogą. Zwykle jednak wewnętrzne ich ziarno z innego jest ciała niż zewnętrzne powłoki. Najzwyczajniejszymi częściami składowymi tych kamieni jest kwas moczowy i jego sole, szczawian wapna i fosforany ziem; ciała te połączone są zwykle mechanicznie między sobą za pomocą śluzu kanałów moczowych. Spodziewano się zrazu, że będzie można rozpuszczać kamienie te za pomocą środków chemicznych, zadawanych na wewnątrz lub używanych przez wstrzykiwanie. Doświadczenie jednak przekonało, że nawet rozcieńczone roztwory ciał mogących rozpuścić kamienie pęcherza lub dróg moczowych, nie

mogą być przez organizm przez dłuższy czas zmiesione. Najpraktyczniejszym jeszcze środkiem byłoby picie znacznej ilości wody dla pędzenia uryny; i zapewne działanie niektórych wód mineralnych jest tego rodzaju.

Ciała niesłużące do pożywienia, i niewchodzące w związki nierozpuszczalne z materyami organizmu zwierzęcego, w krótkim czasie w mocz przechodzą. Jodek potasu odkryć można w moczu już w 4 — 10 minut po zażyciu go. Podobnie zachowują się: saletra, boraks, węglany, siarczany alkaliczne i t. p. Materye organiczne przechodzą w mocz, doznawszy zwykle pewnych przemian w organizmie, niektóre jednak z nich jak np. chininę, farbniki, niektóre olejki znajdujemy w moczu niezmienione. Kwasy roślinne: jak kwas szczawiowy, cytrynowy, jabłkowy, winny, bursztynowy i t. p. zostają gdy są w małych ilościach zażyte zupełnie ukwasorodniane we krwi, w większych ilościach zażyte, przechodzą w części niezmienione w urynę (*Piotrowski*): podobnie zachowują się ich związki z alkaliami, tylko że część ukwasorodniona we krwi okazuje się w moczu w postaci węglanów i nadaje mu reakcyę alkaliczną (*Wöhler, Piotrowski*). Kwas benzoesowy łączy się w organizmie z glikokolem żółci i przechodzi w kwas hipurowy; kwas cynamonowy przechodzi również w hipurowy, zamieniwszy się poprzednio we krwi przez ukwasorodnienie, na kwas benzoesowy. Kwas nitrobenzoesowy znajdujemy w moczu jako nitrohipurowy (*Bertagnini*), kwas salicynowy jako kwas salicylurowy. Kwas garbnikowy przechodzi w mocz w stanie kwasu gallusowego.

#### URETAN $C_6H_7NO_4$ (*Dumas*).

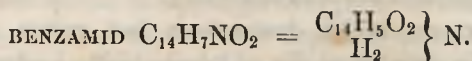
Związek ten, który uważaćby można za połączenie moczownika z eterem kwasu węglanego ( $(CO + NH_2) + CO_2C_4H_5O$ ), *Gerhardt* włącza jak wszystkie ametany do typu wodanu amonii, w której 2 rw. H podstawione zostały przez 1 rw. rodnika kwasu węglanego (dwuzasadowego), a wodoród wody przez etyl:



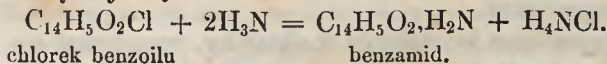




Oxametani  $C_8H_7NO_6 = \left. \begin{matrix} NH_2(C_4O_4) \\ C_4H_5 \end{matrix} \right\} O_2$ , tworzy się działaniem gazu amoniaku na eter szczawiowy, krystalizuje w błyszczące blaszki, topiące się w  $100^\circ$ , destylujące w  $220^\circ$  bez rozkładu, rozpuszczalne w wodzie i alkoholu. Działaniem wody wrzącej przechodzi w alkohol i szczawian kwaśny amonii

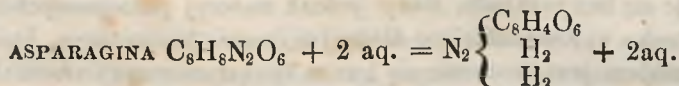


Otrzymuje się działaniem chlorku benzoilu na amoniak:

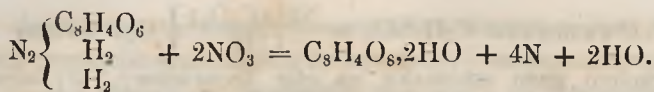


Benzamid krystalizuje w przezroczyste słupy rombowe, mające połysk perłowej macicy. W wodzie zimnej jest bardzo trudno rozpuszczalny, łatwiej cokolwiek w gorącej; przez gotowanie z wodą nie rozkłada się. W alkoholu i eterze rozpuszcza się z łatwością. Topi się w  $115^\circ$ , w wyższej temperaturze ulatnia się, wydając pary mające zapach olejku gorzkich migdałów. Działaniem alkaliów i kwasów odradza się z benzamidu kwas benzoesowy i amoniak.

Nitrobenzamid ( $C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix} \right. O_2, H_2N$ ), krystalizuje w bezbarwne tablice, topiące się wyżej  $100^\circ$  i zachowujące się względem rozczynników podobnie jak benzamid.



Ciało to znajdujące się w kielkach i młodych łodygach prawie wszystkich roślin groszkowych, znane już jest od dość dawnego czasu, ale dopiero w ostatnich latach *Piria* traktując je kwasem saletrowym dowiódł, że asparagina pod względem racjonalnego składu jest amidem kwasu jabłkowego. Działaniem bowiem kwasu saletrowego, asparagina rozpada się na wzór innych amidów na kwas jabłkowy, azot i wodę:



asparagina

ks. jabłkowy.

Asparagina znajduje się w znaczniejszej ilości w szparagach, w korzeniu lukrecyi, ślazu i pokrzyku lekarskiego (*atropa belladonna*), w kielkach grochu i soczewicy, szczególnie gdy takowe w ciemności utworzone zostały.

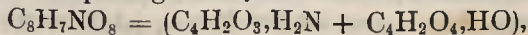
Dla otrzymania jęj, dostateczną jest rzeczą wyciśnięty sok tych roślin zagotować dla oddalenia białka i odparować następnie do gęstości syropu; po niejakiem czasie osadzają się kryształy asparaginy.

Asparagina krystalizuje w oktaedry, rozpuszcza się w 11 cz. wody zimnej, jest trudno rozpuszczalna w alkoholu, a nierozpuszczalna w eterze. Na wzór wody, łączy się z kwasami i z zasadami.

Działaniem alkaliów i kwasów nie przechodzi w kwas jabłkowy i amoniak jak inne amidy, ale w kwas *asparaginy*, który należy do grupy kwasów amidowych i jest związkiem amidu kwasu jabłkowego z kwasem jabłkowym. To zachowanie się asparaginy względem kwasów i alkaliów, przyczem jak widzimy, połowa tylko amidu rozkłada się na amoniak i kwas pierwotny, utrudniało poznanie racjonalnego jęj składu, do czasu aż *Piria* zbadawszy działanie kwasu saletrowego na amidy, wykazał, że asparagina należy do rodziny amidów, a kwas asparaginowy do rodziny kwasów amidowych.

Roztwór wodny chemicznie czystej asparaginy przechowuje się bez rozkładu, ślady jednak materyj proteinowych lub farbniaka sprowadzają po dłuższym czasie fermentacją, której wynikiem jest tworzenie się kwasu bursztynowego i amoniaku. Mówiliśmy przy kwasie jabłkowym, że tenże przechodzi przez fermentację w kwas bursztynowy, tworzenie się więc bursztynianu amoniaku przy fermentacyi asparaginy jest bardzo naturalne.

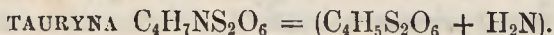
Kwas asparaginowy



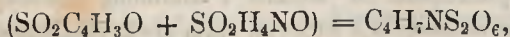
(przyjmując przepołowiony wyraz chemiczny dla kwasu jabłkowego). Kwas ten tworzy się (oprócz z asparaginy) przy ogrze-

waniu jabłkanu, fumaranu, lub maleinianu amonii i następnem traktowaniu pozostałości kwasem solnym. Kwas asparaginowy utworzony z asparaginy wywiera działanie na światło polaryzowane, roztwór jego w alkaliach obraca płaszczyznę polaryzacji, tak jak roztwór asparaginy w alkaliach, na lewo; roztwór w kwasach, również jak roztwór asparaginy w kwasach, na prawo. Kwas asparaginowy otrzymany z jabłkanu, fumaranu lub maleinianu amonii nie działa na światło polaryzowane i różni się od tamtego w formie kryształów; kryształy pierwszego należą do systematu rombowego, kryształy drugiego do systematu monoklinicznego.

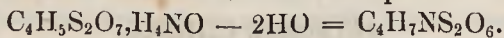
Kwas asparaginowy jest dość trudno rozpuszczalny w zimnej wodzie, łatwiej w gorącej, bardzo trudno w alkoholu; smak ma słabo kwaśny. Jest on jak wszystkie kwasy anidowe, kwasem jednozasadowym. Sole jego krystalizują po większej części z łatwością. Charakterystyczną jest rzeczą, że kwas asparaginowy, odparowywany z kwasem solnym lub saletrzanym, wchodzi z niemi w związki krystalizujące w bezbarwne słupy, łatwo rozpuszczalne w wodzie (*Wolff*).



Materya ta obojętna, znajduje się w żółci w związku z kwasem cholowym, z którym tworzy tak zwany kwas taurocholowy. Cała ilość siarki w żółci znajdującej się, zawarta jest w taurynie. Tauryna jest izomeryczna z dwusiarkonem aldehydu i amoniaku



ale skład jej racjonalny jest inny zupełnie. Jest ona, jak to w roku zeszłym wykazał *Strecker*, amidem kwasu izetionowego (p. tenże Tom I, str. 132), i otrzymaną być może sztucznie przez ogrzewanie izetionianu amonii w temperaturze 220°.



izetionian amonii

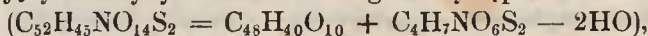
tauryna.

Tauryna tworzy się przy dobrowolnym rozkładzie (fermentacji) żółci; najłatwiej ją otrzymać z żółci przez gotowanie z kwasem solnym, przefiltrowanie, odparowanie roztworu aż do

wydzielenia się chlorku sodu i dodanie spirytusu; tauryna która jest w spirytusie nierozpuszczalną, wydziela się po jakimś czasie i może być oczyszczoną przez przekryształowanie.

Tauryna krystalizuje w wielkie bezbarwne słupy, łatwo rozpuszczalne w wodzie, nierozpuszczalne w alkoholu. Kryształy jej mają smak cokolwiek chłodzący, przypominający smak saletry, topią się w 240°, w wyższej temperaturze się rozkładają. Tauryna odznacza się swoją stałością; kwas siarczany stężony, kwas saletrzany, woda królewska nie rozkładają jej nawet w temperaturze wrzenia, chlor suchy również nie działa na taurynę. Ług potażu gryzącego rozkłada ją, i przy odparowywaniu z nim, wszystek azot uchodzi w postaci amoniaku, a reszta pierwiastków pozostaje w związku z potażem jako siarcon i octan potażu.

Kwas taurocholowy  $C_{52}H_{45}NO_{14}S_2$ . Kwas ten powstający z tauryny i kwasu cholowego za wystąpieniem 2 rw. aq.



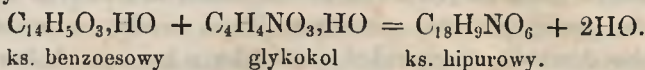
znajduje się w małej ilości w żółci bydła rogatych, w większej, w żółci ryb. W stanie odosobnionym nie mógł go jeszcze *Strecker* otrzymać, ponieważ trudno jest oddzielić go od towarzyszącego mu zawsze kwasu glykocholowego, ale skład jego poznany został przez zachowanie się i rozbiór mieszaniny kwasu tauro i glykocholowego. Działaniem kwasów i alkaliów rozpada się on na taurynę i kwas cholowy. Po strąceniu żółci przez octan ołowiu obojętny, octan ołowiu zasadowy daje jeszcze osad w przefiltrowanej cieczy; w tym to osadzie zawarty jest głównie kwas taurocholowy. Taurocholany alkaliów są łatwo rozpuszczalne w wodzie i alkoholu, nierozpuszczalne w eterze, w zetknięciu z którym, stają się krystalicznymi. Kwasy nie wydzielają z nich kwasu taurocholowego, przez ogrzewanie zaś z niemi tworzy się kwas choloidynowy i tauryna.

#### GLYKOKOL $C_4H_5NO_4$ .

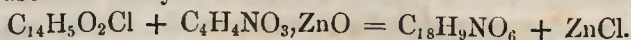
Ciało to otrzymał najprzód *Braconnot* działaniem kwasu siarczanego na materyę w klej zwierzęcy zmienne; w ostatnich dopiero latach *Dessaigues* wykazał, że kwas hipurowy znajdu-



wego i z glikokolu za wystąpieniem dwóch równoważników wody.



Na tej też drodze otrzymał *Dessaignes* sztucznie kwas hipurowy działaniem chlorku benzoilu na związek glikokolu z kwasorodkiem cynku:

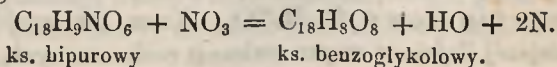


Z moczu koni lub krów otrzymać można kwas hipurowy przez samo dodanie kwasu solnego. Po 24 godzinach wydziela się on w kryształach, które oczyszcza się przez przekryształowanie z wrzącej wody, z dodatkiem węgla zwierzęcego. Często mocz krwi lub koński zawiera kwas benzoesowy obok lub zamiast hipurowego.

Kwas hipurowy krystalizuje w bezbarwne słupy, rozpuszczalne w 600 cz. wody zimnej, łatwo w wodzie wrzącej i w alkoholu, trudno w eterze.

Roztwory jego mają reakcyę kwaśną, i smak gorzkawy. Kryształy kwasu hipurowego topią się z łatwością, w wyższej zaś temperaturze rozkładają się na kwas benzoesowy, benzonitryl, kwas pruski i węgiel. Przez gotowanie z kwasami lub alkaliami kwas hipurowy rozpada się na kwas benzoesowy i glikokol. Działaniem mieszaniny kwasu siarczanego i saletrzanego, przechodzi on w kwas nitrohipurowy, który tworzy się i w organizmie po zażyciu kwasu nitrobenzoesowego (*Bertagnini*).

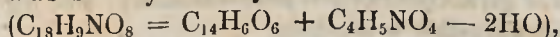
Działaniem kwasu saletrowego kwas hipurowy przechodzi w kwas *benzoglykolowy*, odpowiadający glikolowemu; tym sposobem można kwas hipurowy uważać za amid kwasu benzoglykolowego:



Kwas hipurowy jest jednozasadowy; z roztworów jego soli kwasy strącają go w postaci proszku krystalicznego.

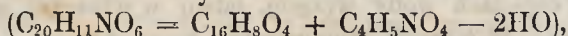
Kwas benzoglykolowy krystalizuje w bezbarwne tablice trudno rozpuszczalne w zimnej wodzie, łatwo w gorącej, w alkoholu i eterze. Działaniem kwasów lub przez dłuższe gotowanie z wodą, rozpada się on na kwas benzoesowy i glikolowy.

Kwas salicylowy



tworzy się w organizmie po zażyciu kwasu salicynowego. Krystalizuje z wodnego roztworu w błyszczące igielki ugrupowane koncentrycznie, smak ma gorzki, reakcję silnie kwaśną. Z solami kwasorodniku żelaza daje zafarbowanie fioletowe.

Kwas tolurowy



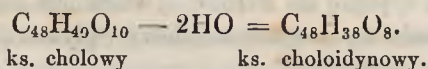
tworzy się w organizmie po zażyciu kwasu toluilowego, krystalizuje w słupy rombowe bezbarwne, rozpuszczalne w wodzie i w alkoholu, topiące się w 165°. Działaniem stężonego kwasu solnego rozpada się na kwas toluilowy i glikokol.

KWAS GLYKOCHOLEWY  $C_{52}H_{43}NO_{12}$  (*Strecker*).

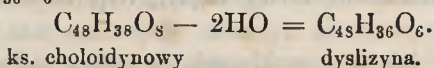
Kwas ten, jak to poszukiwania *Streckera* nad naturą żółci wykazały, stanowi w połączeniu z sodą zwykle najważniejszą część składową tej cieczy zwierzęcej. Dla otrzymania go wytrawia się odparowaną do suchości żółć, alkoholem bezwodnym, dodaje cokolwiek eteru, zlewa od powstałego przez to osadu i do cieczy dodaje się znaczną teraz ilość eteru; po niejakiem czasie wydzielają się kryształy glikocholanu sody, który rozkłada się kwasem siarczanym, i z zimnej wody kwas glikocholowy przekryształowuje. Kwas ten krystalizuje w cienkie białe igielki, rozpuszczalne w 300 cz. wody zimnej, w 120 wody wrzącej, łatwo zaś w alkoholu i eterze. Roztwór wodny kwasu glikocholowego ma smak słodkawy, a następnie gorzki, czerwieni lakmus, z octanem ołowiu, sublimatem i saletranem srebra nie daje osadu. W rozcieńczonych alkaliach kwas glikocholowy rozpuszcza się łatwo, z roztworów tych kwasy strącają go w postaci masy żywicowatej, która po nalaniu jej eterem, staje się krystaliczną. Przez gotowanie z stężonymi alkaliami lub kwasami, kwas glikocholowy rozpada się na kwas *cholowy* i glikokol. Kwas glikocholowy odznacza się tą reakcją, że związki jego pomieszane z kilku kroplami roztworu cukru, a następnie stężonego kwasu siarczanego, dają zafarbowanie purpurowo-fioletowe, które za dodaniem wody niknie zupełnie.

Kwas glikocholowy jest jednozasadowy, sole jego rozpuszczają się wszystkie w alkoholu.

Kwas cholowy  $C_{48}H_{40}O_{10}$ . Krystalizuje z wrzącego alkoholu w tetraedry lub oktaedry połysku szkła, zawierające 5 rw. wody krystalizacji, wietrzejące na powietrzu. Kryształy te rozpuszczają się zaledwie w 4000 częściach wody zimnej a w 750 częściach wody wrzącej, łatwo w wrzącym alkoholu i w eterze. W wyższej temperaturze kwas cholowy rozkłada się, w  $200^{\circ}$  traci dwa równoważniki wody i przechodzi w *kwas cholidynowy*  $C_{48}H_{38}O_8$ .



W  $290^{\circ}$  przechodzi on przy dalszej utracie wody w *dyslizynę*,  $C_{48}H_{36}O_6$ .



Kwas cholowy jest jednozasadowy; za ogrzaniem wypędza kwas węglany ze związków.

Kwas cholidynowy jest materią białą, bezkształtną, topiącą się w wrzącej wodzie, ale w niej nierozpuszczalną; łatwo rozpuszczalną w alkoholu i eterze.

Dyslizyna jest proszkiem białym, topiącym się w  $140^{\circ}$ , nierozpuszczalnym w wodzie i alkoholu, trudno rozpuszczalnym w eterze.

**Żółć.** Ciecz ta wydzielana przez wątrobę i w niej się tworząca, posiada u różnych zwierząt podobne mniej więcej własności fizyczne. Pod względem chemicznym żółć różnych zwierząt, jakieśmy to już mieli sposobność wspominać i jak to niżej przytoczymy, różni się nietylko pod względem ilości, ale i czasem pod względem jakości części składowych. Żółć jest płynem kleistym, nawpół przezroczystym, koloru zielonego lub brunatnego, smaku gorzkiego, właściwego zapachu, który szczególnież za ogrzaniem żółci przypomina piżmo. Reakcyja żółci jest zwykle obojętna czasem alkaliczna, rzadko bardzo i to tylko w stanie chorobliwym kwaśna. Ciężkość właściwą żółci oznaczyć można mniej więcej na 1,02. Żółć łatwo przechodzi w gnicie, ale przyczyną téj fermentacji jest tylko śluz

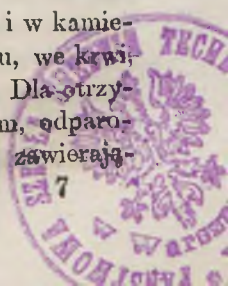


w niej zawarty; pozbawiona śluzu przechowuje się długo bez zmiany.

Stan stężenia żółci zależny jest od czasu, przez który zostawała ona w pęcherzu żółciowym. Normalna żółć ludzka zawiera około 14% materij stałych, żółć krowia 10 — 13%, żółć świń 10 — 11%. Najważniejszą częścią składową materij stałych żółci jest glyko i taurocholan sody; w żółci ludzkiej i bydła rogatych pierwszy jest w nierównie znaczniejszej ilości, w żółci węży zaś drugi. Z tego też żółć węży jest tak bogata w siarkę, która wszystka zawartą jest w kwasie taurocholowym. Żółć świń zawiera w połączeniu z sodą kwas podobny w własnościach do kwasu glykocholowego, ale składem różny od niego i zwany kwasem hioglykocholowym; kwas ten poniżej opisujemy. Oprócz glyko i taurocholanu sody, które stanowią przynajmniej 75% materij stałych żółci, każda żółć zawiera w małej ilości właściwe farbniki, cholesterynę, tłuszcze i ich związki z alkaliami, śluz w zawieszeniu i nareszcie sole mineralne. Skład chemiczny farbników żółci nie jest jeszcze zbadany, odznaczają się one tą reakcją, że z kwasem saletrzanym zawierającym kwas saletowy, dają zafarbowanie, które w krótkim przeciągu czasu przechodzi przez wszystkie kolory tęczy (*Heintz*).

Farbniki te żółci wydzielone zostają z odchodami stałymi i są przyczyną ich zafarbowania. Mają one powinowactwo do zasad i w połączeniu z wapnem stanowią często ważną część składową kamieni żółciowych. *Berzeliusz* odróżnia pomiędzy nimi farbnik zielony (*biliverdin*), brunatny (*bilifein*) i żółto-czerwony (*bilifulvin*). Farbniki te zdają się zawierać azot w swym składzie. Farbnik brunatny żółci, jest proszkiem bez smaku i zapachu, trudno rozpuszczalnym w wodzie, łatwiej w alkoholu; roztwór ten zielenieje na powietrzu. W alkaliach rozpuszcza się na ciecz żółto-brunatną, z roztworu tego chlorek wapienia strąca osad brunatny, który jest połączeniem farbnika z wapnem. Farbnik zielony ma podobne własności.

Cholesteryna ( $C_{52}H_{104}O_2$ ) zawarta w żółci i w kamieniach żółciowych, znajduje się oprócz tego w mózgu, we krwi, w żółtku jajka i wielu patologicznych produktach. Dla otrzymania jej wytrawia się mózg (lub żółć suchą) eterem, odparowuje do suchości i gotuje pozostałość z alkoholem zawierają-



cym trochę potażu; po oziębieniu tworzą się kryształy fosforanu potażu i cholesteryny, które rozdziela się za pomocą eteru, rozpuszczającego cholesterynę. Materya ta w węgiel i wodoród bogata, mająca wszystkie własności fizyczne tłuszczów wysokiej wagi atomowej, krystalizuje w pryzmy nierozpuszczalne w wodzie, mało to w zimnym alkoholu, łatwo w alkoholu wrzącym i eterze. Cholesteryna topi się w 137°, sublimuje w 360°, w wyższej temperaturze rozkłada się wydając produkt palące się jasnym kopcącym płomieniem. Wrzący ług potażu nie działa na cholesterynę, kwas siarczany przeprowadza ją w cały szereg kwasów tłuszczowych lotnych i w kwas *cholesterynowy*  $C_{16}H_{10}O_{10}$ , który jest masą żółtą bezkształtną, podobną do gummy. Kwas siarczany stężony i kwas fosforny bezwodny, przeprowadzają cholesterynę w węglowodoród  $C_{32}H_{42}$  zwany *cholesteronem*, mający własności podobne do węglowodorodów, otrzymywanych z wyższych kwasów tłuszczowych.

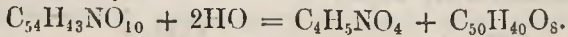
Sole mineralne żółci składają się z chlorku sodu, fosforanu i węglanu sody, fosforanu wapna, fosforanu magnezyi i śladów soli żelaza i manganu. Ilość soli mineralnych dochodzi do 12% materyj stałych żółci.

Podług doświadczeń wykonanych przez *Biddera* i *Schmidta* na kotach co do ilości wydzielanej żółci, okazuje się, że wątroba kota produkuje na każdy kilogram wagi jego ciała 18,4 gramów żółci na 24 godzin. O funkcją i znaczenie żółci w organizmie długie zachodziły spory, i powiedzieć można, że kwestya ta niezupełnie jeszcze dotychczas jest rozstrzygniętą. Z samego już rozpowszechnienia żółci w świecie zwierzęcym, z tego że ciecz ta wylewa się w kiszki cienkie, wnioskować należy, że rola jej w trawieniu nie jest bez znaczenia.

Doświadczenia *Biddera* i *Schmidta* wykazały, że żółć ułatwia trawienie tłuszczów; tłuszcze bowiem, które same przez się nie przechodzą błon zwierzęcych, za dodaniem żółci natychmiast wchodzą w endosmotyczny stosunek z cieczą, z drugiej strony błony znajdującą się. Jest to fakt obserwowany, ale nie mający żadnego tłumaczenia dotychczas.

Powiedzieliśmy wyżej, że żółć świni zawiera głównie hio-glykocholan sody.

Kwas higlykocholowy  $C_{54}H_{43}NO_{10}$  jest materją białą, żywicowatą, prawie nierozpuszczalną w wodzie, ale topiącą się pod wodą wrzącą, nierozpuszczalną w eterze, rozpuszczalną w alkoholu. Przez gotowanie z kwasami lub alkaliarni, rozpada się na podobieństwo kwasu glykocholowego na glykokol i kwas hiocholowy.



ks. higlykocholowy                      glykochol      ks. hiocholowy.

Higlykocholany alkaliów są rozpuszczalne w wodzie; mają smak gorzki, chlorek sodu strąca ich z roztworu jak tłuszczany alkaliów. Z kwasem siarczanym i cukrem dają zafarbowanie fioletowe.

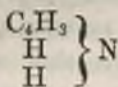
Kwas hiocholowy krystalizuje w białe grudki, nierozpuszczalne w wodzie.

#### ALKALOIDY ORGANICZNE.

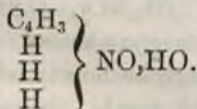
Powiedzieliśmy już wyżej, że alkaloidy organiczne zdają się należeć wszystkie do typu wodanu amonii, i że powstają z niego przez zastąpienie wodorodu amonii, węglowodorodami lub rodunikami *obojętnemi* złożonemi z węgla, wodorodu i kwasorodu. Z określenia tego wypada, że alkaloidy organiczne zawierają wszystkie węgiel, wodoród, azot i kwasoród. Mówiliśmy także, że niektóre z nich zwane alkaloidami lotnemi, odznaczają się własnością rozkładania się w zwyczajnej już nieraz temperaturze na wodę i odpowiednie amoniaki, które właściwie są ciałami obojętnemi, ale za zetknięciem się z wodą przechodzą napowrót w ciała alkaliczne. Otóż bardzo często amoniaki te, pochodzące podług nas z rozkładu alkaloidów do typu wodanu amonii należących, wyłącznie lub lepiej są znane jak same alkalia lotne, które jako łatwo rozkładu powyższego doznające, w związkach swych z kwasami badaniu naszemu się przedstawiają. Często więc zamiast samych zasad opisywać będziemy ich amoniaki, które się od pierwszych tém właściwie tylko różnią, że w stanie bezwodnym nie posiadają reakcyi alkalicznej, ani łączyć się mogą z kwasami. Roztwory ich wodne już są właściwemi zasadami. Stosunek ten amoniaków do

samych zasad najjaśniej pokazują zbadane przezemnie dwa związki, znane ogólnie teraz pod nazwą *acetyliaku* i *acetyliny*.

Acetyliak jest amoniakiem, w którym wodoród podstawiony jest przez acetyl, rodnik aldehydu. Acetylina jest odpowiadającą mu zasadą, to jest: związkiem zawierającym o dwa równoważniki wody więcej



acetyliak



acetylina.

Acetyliak jest cieczą lotną, wrzącą w 212°; mającą zapach i własności amoniakalne, na suchy papier lakmusowy zczzerwieniony, nie wywiera najmniejszego działania, chociaż go przenika, ale za dodaniem wody kolor papierku natychmiast przechodzi w ciemno-błękitny, bo acetyliak w zetknięciu z wodą przechodzi w odpowiednią zasadę acetylinę, która ma reakcyę alkaliczną i w zwyczajnej temperaturze jest materją stałą i nie-lotną.

Alkaloidy organiczne wydają z kwasami tak jak alkalia mineralne sole krystalizujące, zwykle nawet równokształtne z odpowiedniami solami amonii. Związki ich chlorków z chlornikiem platyny są często równie trudno rozpuszczalne w wodzie, jak chloroplatynian amonu zwykle dobrze krystalizują. W ogóle w zachowaniu swém pokazują uderzającą analogią z zachowaniem amonii.

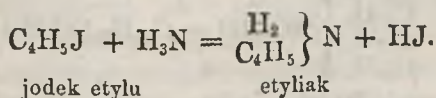
Znakomitą ilość alkaloidów organicznych znajdujemy jako produkta naturalne, szczególnie w świecie roślinnym; większą jeszcze ilość tworzyć uniemy sztucznie, przez rozmaite procesa chemiczne. Nie udało się nam dotychczas otrzymać drogą sztuki alkaloidy organiczne roślinne, o ile jednak przewidywać się daje, z produkcyi związków sztucznych mających podobne do alkaloidów naturalnych własności, czas ten jest niedaleki, w którym alkaloidy takie jak chinina, morfina, strychnina i t. p. wychodzić będą z pracowni chemika, i zakryta w swych środkach pracownia rośliny, przestanie być wyłącznym źródłem ich otrzymywania.

Alkaloidy roślinne odznaczają się prawie wszystkie silnym działaniem na organizm zwierzęcy, głównie na systemat nerwowy. W małych już dozach są one gwałtownymi truciznami, w mniejszych jeszcze, jednymi z najszacowniejszych środków lekarskich. Ponieważ najgwałtowniejsze z nich same przez się w stanie wolnym są nierozpuszczalne lub trudno rozpuszczalne w wodzie, przeto przy otruciach przez alkaloidy roślinne spowodowanych polecić można magnezję paloną jako środek ratunku; magnezja bowiem sama przez się nieszkodliwa, z łatwością wydziela alkaloidy roślinne ze związku. Używać można oprócz tego roztworów garbnika, lub roztworu jodku potasu, w którym rozpuszczony jest jod; oba te ciała wydają z alkaloidami roślinnymi związki trudno rozpuszczalne, ale jod w stanie wolnym sam przez się jest w znaczniejszej ilości środkiem niebezpiecznym.

O dochodzeniu alkaloidów przy otruciach, mówić będziemy w końcu tego rozdziału po szczegółowem ich opisaniu.

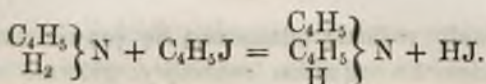
Do tworzenia alkaliów organicznych sztucznych, mamy środki w rozmaitych bardzo procesach chemicznych; trzy wszakże istnieją metody ogólne najważniejsze.

a. *Hofmann* pokazał, że działanie jodków i bromków rodników alkoholowych na amoniak, podaje środek do otrzymania całych szeregów alkaliów organicznych; za pomocą jodków i bromków rodników alkoholowych wprowadzać można rodniki te zamiast wodorodu w amoniak, w takiej ilości równoważników jaką tylko wprowadzić chcemy. Działaniem naprzykład jodku etylu na amoniak powstaje etyliak i kwas jodowodorodny, które się z sobą łączą na jodek etylinu odpowiadający jodkowi amonu



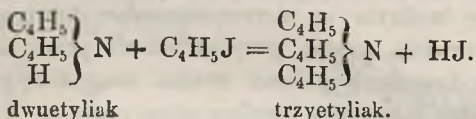
Etyliak tedy jest amoniakan, w którym jeden równoważnik wodorodu podstawiony został przez etyl.

Dalszém działaniem jodku etylu na utworzony tym sposobem etyliak, powstaje dwuetyliak i kwas jodowodorodny, które się z sobą łączą na jodek dwuetylinu



etyliak            jodek etylu    dwuetyliak.

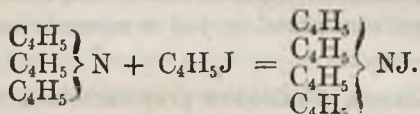
Działaniem jodku etylinu na dwuetyliak powstaje trzyetyliak:



dwuetyliak

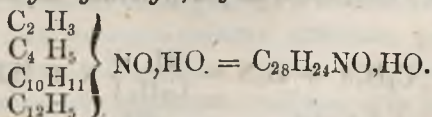
trzyetyliak.

Trzyetyliak łączy się nakoniec z czwartym równoważnikiem jodku etylu na jodek czteroetylinu, który jest jodkiem amonu, mającym wszystkie równoważniki wodorodu podstawione przez etyl.



Działaniem kwasorodku srebra na powyższy jodek czteroetylinu tworzy się, jak to pokazał *Hofmann*, czteroetylina to jest amonia, w której wszystkie cztery równoważniki wodorodu są podstawione przez etyl. Czteroetylina zbliża się, jak zobaczymy, w własnościach swych do alkaliów nieorganicznych stałych, jakimi są potaż lub soda.

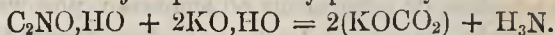
Jeżeli teraz zamiast jodku etylu wyobrazimy sobie jedne po drugich jodki rozmaitych rodników alkoholowych, używane dla zastąpienia w rozmaitych kombinacjach częściowo lub całkowicie wodorodu amonii, to mamy środek tworzenia ogromnej masy alkaliów sztucznych. Oryginalny przykład tego rodzaju przedstawia *metryloetyloamylofenylina*.



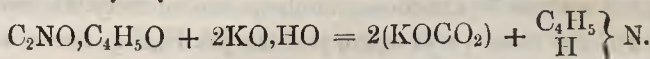
Ponieważ jodki lub bromki rodników alkoholowych i amoniak są ciałami lotnymi, a działanie ich na siebie z trudnością następuje w temperaturze zwyczajnej, przeto ogrzewać je trzeba dla wykonania powyżej wskazanych procesów chemicznych. W tym celu używa się mocnych rurek szklanych, które po poprzedniem wypędzeniu powietrza przez zagotowanie zawar-

tych w nich cieczy, zatapia się, i w kąpeli wodnej lub olejnej ogrzewa do temperatury 100, 200° lub wyżej nawet.

b. Metoda *Wurtza* polega na działaniu wodoru potażu na cyaniany rodników alkoholowych. Wiadomą jest rzeczą, że kwas cyanowy działaniem potażu rozkłada się na kwas węglany i amoniak. W sposób zupełnie temu odpowiedni cyanian etylu, będący kwasem cyanowym w którym jeden równoważnik wodorodu jest podstawiony przez etyl, rozkłada się działaniem potażu na kwas węglany i etyliak, czyli amoniak, w którym jeden równoważnik wodorodu jest podstawiony przez etyl:

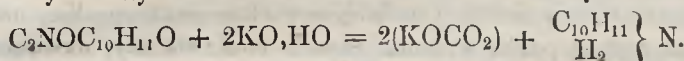


ks. cyanowy.



cyanian etylu

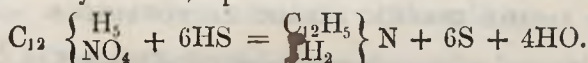
etyliak.



cyanian amylu

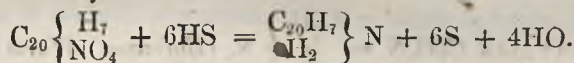
amyliak.

c. Trzecia nakoniec metoda *Zinina* zasadza się na działaniu siarkowodorodu lub siarku amonu na związki nitrowe węglowodorodów. Przy działaniu tym siarka zostaje wydzielona, a wodoród uwolniony przeprowadza kwas podsaełtrazany, w rodniku zawarty w amid, np.



nitrobenzyd

anilina.



nitronaftalin

naftyliak.

Oprócz metod powyższych mogących być ogólnie zastosowaniami, znamy jeszcze, jak to zobaczymy przy opisie szczegółowym, środki tworzenia pojedynczych alkaliów sztucznych przy najrozmaitszych procesach i rozkładach chemicznych.

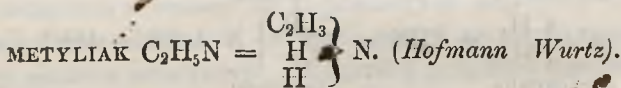
Tak np. przy suchej destylacji materij azotowych roślinnych i zwierzęcych, powstają w znacznej liczbie zasady organiczne. W smołach węgli kamiennych znajdujemy też z tego powodu anilinę, pikolinę, pirydynę i t. p.

Przy gniciu materij organicznych azotowych, lub przy działaniu na nich wapna lub potażu, tworzą się zasady organi-

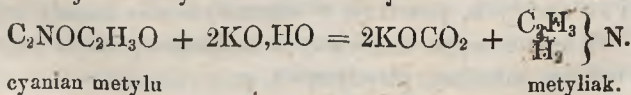
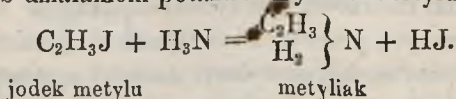
czne, które dotychczas dlatego zapewne tylko niespostrzeżone zostawały, że fizyczne ich własności nadzwyczajne do własności amoniaku mają podobieństwo. W ogóle amoniaki organiczne tém bardziej zbliżają się w własnościach, do swego prototypu, im węglowodoród za wodoród podstawiony, ma niższą wagę atomową i im mniej równoważników przez węglowodoro- dy podstawionemi zostało. W miarę zwiększania się ich wagi atomowej spostrzegać się daje stopniowa, niezawodnie na pewnych prawach oparta zmiana własności; najniższe ogniwa tego szeregu są trudne do odróżnienia od amoniaku pod względem lotności, zapachu, rozpuszczalności w wodzie, formie krystalicznej ich związków i zachowaniu chemicznem; metyliak nawet który jest pierwszym w szeregu, jest tak jak  $H_3N$  gazem w temperaturze zwyczajnej. Amoniaki mające wagę atomową wyższą, są coraz więcej oleiste, i trudniej w wodzie rozpuszczalne, mają coraz wyższy punkt wrzenia, zapach coraz słabszy, ukwasaradniają się na powietrzu, brunatnieją przez to i w rodzaj żywic przechodzą; niektóre nawet chociaż należą do typu amoniaku są, w zwyczajnej temperaturze stałe i krystaliczne zachowując przytém zapach właściwy amoniakalny.

ZASADY ZNANEGO SKŁADU RACYONALNEGO.

**I**



Metyliak otrzymać można działaniem jodku metylu na amoniak lub działaniem potażu na cyanian metylu:

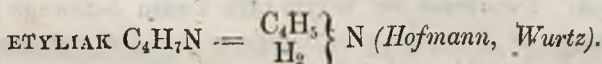


Tworzy się on także przy działaniu wodoru potażu na morfinę (*Wertheim*), kafeinę (*Rochleder*) lub kodeinę (*Ander-*

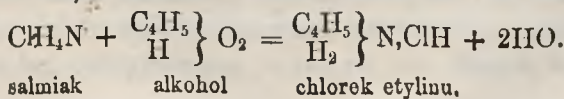


son). W oleju lotnym powstającym przy suchej destylacji kości znajduje się metyliak. Jest to gaz we własnościach swych najbardziej ze wszystkich amoniaków organicznych do amoniaku zbliżony, i po tém go jedynie łatwo od amoniaku odróżnić, że zapalony płonie żółtym płomieniem. Zapach metyliaku przypomina cokolwiek zapach ługu śledziowego. W kilku stopniach niżej 0° metyliak skrapla się na ciecz bezbarwną, która może być przyprowadzoną do skrzepnięcia w mieszaninie eteru i stałego kwasu węglanego. Ciężkość właściwa metyliaku jest 1,08. Przy paleniu się metyliak wydaje kwas węglany, wodę i azot. Prowadzony przez rurę rozpaloną do czerwoności, rozpada się na cyanek amonu, kwas pruski, gaz błotny i wodoród. Z parami kwasu solnego metyliak wydaje dymy takie jak amoniak. Woda absorbuje w 12,5°, 1150 objętości metyliaku; roztwór ma reakcyę alkaliczną równie silną jak roztwór amoniaku; względem soli metalicznych zachowuje się jak amoniak, z tą różnicą, że osady powstałe w roztworach soli kadmu, kobaltu i niklu w nadmiarze jego są nierozpuszczalne.

Wodochloran metyliaku czyli chlorek metylinu  $\left. \begin{matrix} C_2H_3 \\ H_3 \end{matrix} \right\} NCl$ , krystalizuje w bezbarwne blaszki, topiące się wyżej 100°, dające się następnie ulotnić, rozplywające się na powietrzu i rozpuszczalne w bezwodnym alkoholu. Chloroplatynian metylinu  $\left. \begin{matrix} C_2H_3 \\ H_3 \end{matrix} \right\} NCl + PtCl_2$  krystalizuje w złoto-żółte łuszczyki rozpuszczalne w wodzie, nierozpuszczalne w alkoholu bezwodnym.

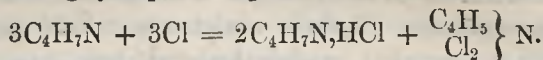


Otrzymany być może podobnie jak poprzedni, albo działaniem chlorku, bromku lub jodku etylu na amoniak, albo działaniem potażu na cyanian etylu. Tworzy się oprócz tego przy ogrzewaniu do temperatury 200° salmiaku z alkoholem lub eterem (*Berthelot*).



Etyliak jest cieczą bezbarwną, łatwo płynną, mieszającą się z wodą we wszystkich stosunkach, niekrzepnącą w mieszaninie eteru i stałego kwasu węglanego. Wre w 18,7<sup>o</sup>, zapach ma silnie amoniakalny, pali się żółtawym płomieniem. Roztwór jego wodny (etylina) jest silnie gryzący, niebieszczy lakmus zczerwieniony natychmiast.

Działaniem chloru przechodzi z jednej strony w chlorek etylinu, z drugiej w produkt podstawienia, dwuchloretyliak:



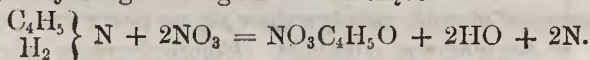
etyliak

chlorek etylinu    dwuchloretyliak.

Względem roztworów soli metalicznych, zachowuje się jak amoniak, z tą różnicą, że wodan glinki rozpuszcza się w nadmiarze etyliaku tak jak w nadmiarze potażu.

Chlorek etylinu krystalizuje w blaszki łatwo rozpuszczalne w bezwodnym alkoholu. Chloroplatynian etylinu krystalizuje w żółte tablice, łatwo rozpuszczalne w gorącej wodzie, trudniej w zimnej.

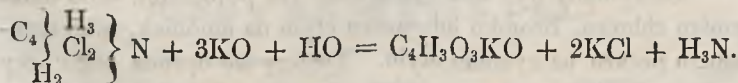
Działaniem kwasu saletrowego, etyliak rozpada się na saleton etylu, wodę i azot; podobnie zachowują się wszystkie zasady do jednego szeregu z nim należące:



etyliak

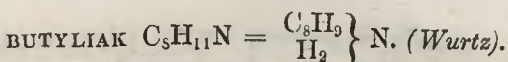
saleton etylu.

Dwuchloretyliak  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N}$ , jest cieczą żółtawą, mającą zapach przenikliwy, pobudzający do łez. Wre w 91<sup>o</sup>; działaniem potażu gryzącego rozpada się na octan potażu, chlorek potażu i amoniak. Tworzenie się w tym razie kwasu octowego przekonywa nas, że 2 rw. chloru zastępują wodoród w rodniku etyl, i że formułę dwuchloretyliaku pisać należy jak w następującym wzorze:



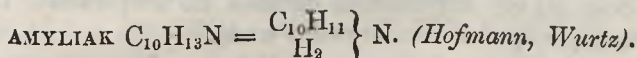
dwuchloretyliak

octan potażu,

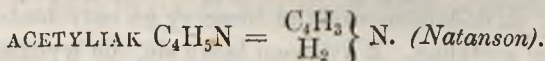


Dla otrzymania butyliaku destyluje się dwusiarczan potażu i butylu z cyaniamianem potażu, i rozkłada utworzony cyanian butylu za pomocą potażu gryzącego.

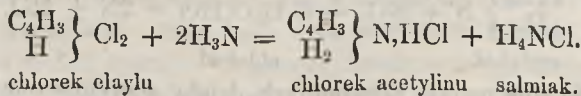
Butyliak jest cieczą bezbarwną, zapachu silnie amoniakalnego i eterycznego zarazem. Wre w temperaturze około 60°. Z wodą, alkoholem i eterem miesza się we wszystkich stosunkach. Chloroplatynian butylinu ( $C_5H_{11}N, HCl + PtCl_2$ ) krystalizuje w blaszki oranżowo-żółte, rozpuszczalne w wodzie i alkoholu.



Otrzymuje się temi samemi metodami co poprzednie alkaloidy z szeregu rodników alkoholowych. Jest cieczą bezbarwną, łatwo płynną, mającą zarazem zapach amoniaku i fuzlu kartoflanego; pali się jasnym płomieniem, przyciąga kwas węglany z powietrza, wre w 95°, miesza się z wodą we wszystkich stosunkach. Działaniem kwasu saletrowego rozpada się na azot i saletron amylu. Chloroplatynian amyliaku jest złoto-żółty, krystaliczny.

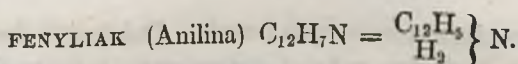


Zasada ta mająca podstawiony za *H* rodnik z szeregu aldehydów, tworzy się przy działaniu chlorku etylu na amoniak w temperaturze 200°.

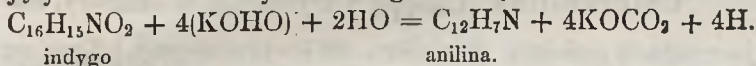


Otrzymaną mieszaninę chlorku acetylinu i salmiaku, odparowuje się do wykryszalowania najznaczniejszej ilości salmiaku, a lęg pokryszaliczny w którym się chlorek acetylinu

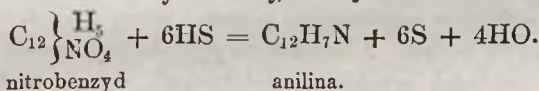




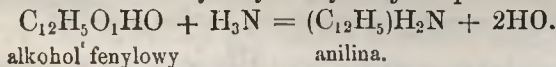
Anilina jest z zasad organicznych najdokładniej zbadaną. Na nią to nasamprzód przekonano się, że amoniaki organiczne przedstawiają najzupełniejszą analogię własności z amoniakiem zwyczajnym. Pierwszy *Unverdorben*, odkrył anilinę między produktami suchej destylacji indyga, i opisał ją pod nazwą *Krystalliny*, z powodu łatwości w krystalizowaniu, jaką się solę jej odznaczają. Następnie *Runge* znalazł w oleju smoły węgla kamiennych zasadę, którą nazwał *Kyanol*, z powodu zafarbowania fioletowego, które zasada ta daje z chlorkiem wapna. *Fritzsche* otrzymał działaniem wodoru potażu na indygo, olej lotny mający własności zasady i nazwał go *aniliną*.



Nakoniec *Zinin* otrzymał w roku 1842 działaniem siarkowodoru na nitrobenzyd zasadę, którą nazwał: *benzidam*.



*Hofmann* dopiero wszystkie alkalia te porównał, identityczności ich dowiódł, i wykazał, że anilina jest amoniakiem, w którym 1 rw. *H* podstawiony jest przez rodnik ( $C_{12}H_5$ ) alkoholu fenylowego. *Hofmann* otrzymał téż anilinę działaniem amoniaku na alkohol fenylowy w wyższej temperaturze.



Anilina jest cieczą bezbarwną, mocno łamiącą promienie światła, c. wł. 1,028. Zapach jej jest korzenny i aromatyczny. Wre ona w + 182°, w — 20° jeszcze nie krzepnie. W wodzie jest prawie nierozpuszczalna, z alkoholem i eterem miesza się we wszystkich stosunkach. Na powietrzu żółknie i przechodzi w rodzaj żywicy. Z parami kwasu solnego daje dymy białe. Białko ścina jak kreozot. Sole jej krystalizują z łatwością, są bezbarwne, ale na powietrzu przybierają zafarbowanie różowe. W zetknięciu z chlorkiem wapna, lub innymi podchlornami, anilina przybiera zafarbowanie fioletowe, jest to reak-

cyą bardzo charakterystyczna i czuła. Działaniem kwasu saletrzanego przechodzi w kwas pikrynowy (trzynitrofenylowy). Działaniem kwasu saletrowego, odradza się z aniliny alkohol fenylowy. Z chromianem potażu i kwasem siarczanym farbuje się niebiesko, ale kolor ten niebieski jest zupełnie różny od koloru jaki daje przy tej samej reakcyi strychnina. Zażyta na wewnątrz anilina nie jest trucizną i nie daje się wynaleźć w moczu.

Ilość produktów substytucyi i produktów rozkładu powstających z aniliny jest tak wielka, że do dokładnego ich opisu trzeba by chyba osobne dziełko napisać. My przytoczymy tu tylko znaczniejsze, więcéj dla przykładu jak dla znaczenia ich w chemii organicznój.

Chloranilina,  $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Cl \end{matrix} \right\} N$  krystalizuje w oktaedry, mające zapach podobny do aniliny, ale przyjemniejszy. Topi się w  $60^\circ$ . W wodzie jest bardzo mało rozpuszczalna, w alkoholu, eterze, olejach tłustych i eterycznych rozpuszcza się z łatwością. Działaniem amalgamatu potasu i wody przechodzi w anilinę i chlorek potasu. Chloranilina jest słabszą zasadą jak anilina; sole jej mają wielkie podobieństwo do soli aniliny i dają z chlorkiem wapna tak samo, jak sole aniliny, zafarbowanie fioletowe.

Dwuchloranilina  $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} N$ , krystalizuje w igielki, bardzo trudno w wodzie rozpuszczalne. Jest słabszą zasadą od chloraniliny; zresztą ma własności bardzo podobne.

Trzychloranilina  $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl_3 \end{matrix} \right\} N$ , krystalizuje w igielki, bardzo lotne, prawie nierozpuszczalne w wodzie, łatwo w alkoholu i eterze. Trzychloranilina nie posiada już własności zasadowych i z kwasami się nie łączy.

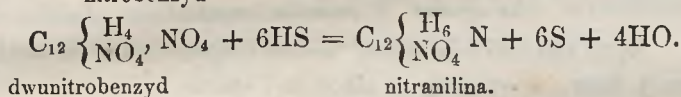
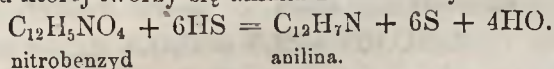
Bromanilina, dwubromanilina i trybromanilina, zupełnie są podobne w własnościach do odpowiednich substytucyi chloru.

Dwubromochloranilina  $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Br_2 \\ Cl \end{matrix} \right\} N$ , krystalizuje w bezbarbne slupy, topiące się w wodzie gorąceój, ale w niej nierozpuszczalne. Dwubromochloranilina jest materją obojętną,

w stężonym gorącym kwasie solnym rozpuszcza się, ale po oziębieniu osadza się w kryształach bez zmiany.

Jodanilina krystalizuje w słupy lub igielki, jest trudno rozpuszczalna w wodzie, łatwo w alkoholu, eterze, siarczycy węgla i tym podobnych rozczynnikach. Topi się w 60°, w wyższej temperaturze ulatnia się bez rozkładu. Zapach ma do zapachu aniliny podobny. Z chlorkiem wapna daje zafarbowanie czerwone, nie fioletowe.

Nitranilina  $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ NO_4 \end{matrix} \right.$  N. Otrzymuje się z dwunitrobenzydu działaniem siarkowodoru, na zasadzie tej samej reakcji, w skutku której tworzy się anilina z nitrobenzydu.



Krystalizuje w mocno błyszczące, igielkowate kryształki, mające kolor żółty, smak paląco-słodki, nieposiadające w zwyczajnej temperaturze prawie żadnego zapachu, w wyższej zapach aromatyczny. Topi się w 108°. Wre w 285°. Jest słabą zasadą.

Dwunitranilina krystalizuje w błyszczące tablice żółtawo-zielone, a w pewnych kierunkach wpadających promieni światła niebieskie. Nie ma zapachu, topi się w 185°, z kwasami się nie łączy.

Trzynitranilina krystalizuje w tablice, mające w świetle wpadającym kolor fioletowy, w świetle przenikającym ciemno-żółty. Za ogrzaniem wybucha.

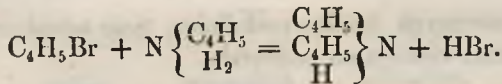
Z cyanem anilina bezpośrednio się łączy i wydaje nową zasadę cyanilinę  $C_{12}H_7N, C_2N = C_{14}H_7N_2$ . Są to bezbarwne luszczki, nie mające zapachu ni smaku, topiące się w 210°, nierozpuszczalne w wodzie. Działaniem rozmaitych czynników daje cyanilina produkta rozkładu aniliny i cyanu.

Działaniem chlorku cyanu, tworzy się z aniliny zasada nazwana przez Hofmanna, *melaniliną*  $C_{26}H_{13}N_3$ . Zasada ta jest związkiem aniliny z *cyananiliną*, to jest: z aniliną w której 1 rw. H podstawiony jest przez cyan:



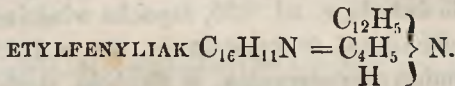




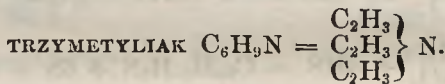


bromek etylu      etyliak      dwuetyliak.

Ciecz bezbarwna, palna, zapachu amoniakalnego, wrząca w 57°, w wodzie łatwo rozpuszczalna. Reakcyą ma alkaliczną. Chloroplatynian dwuetyliny ma kolor oranżowo-czerwony.



Tworzy się przy działaniu bromku etylu na anilinę. Jest to ciecz oleista, bezbarwna, lecz prędko na powietrzu brunatniejąca. Wre w 204°; c. wł. jej jest 0,854. Sole etylaniliny są łatwo rozpuszczalne w wodzie. Nie dają one z chlorkiem wapna zafarbowania niebieskiego, chociaż sole metylaniliny jeszcze tę reakcyą aniliny zachowują.



Kiedy *Anderson* w badaniach swych nad kodeiną, odkrył zasadę tę między produktami rozkładu kodeiny przez wodany alkaliów, nazwał ją *propyliną*, i uważał za amoniak, w którym 1 rw. *H* podstawiony został przez propyl  $\text{N} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_7 \end{array} \right. = \text{C}_6\text{H}_9\text{N}$ .

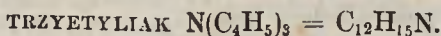
Wkrótce potem *Wertheim* otrzymał propylinę przy działaniu wodanu potażu na narkotyne, a następnie zauważył, że ług solny śledzi zawiera zasadę tę w znacznej ilości, i że ona głównie nadaje mu ów charakterystyczny, nieprzyjemny zapach.

*Dessaignes* następnie otrzymał propylinę z rośliny *Chenopodium vulvaria* i z kwiatów *Crataegus oxyacantha*, nakoniec w roku zeszłym znalazł on ją w moczu ludzkim. *Hofmann* dopiero wykazał, że zasady pod nazwą propyliny opisywane, są tryzetyliną, która otrzymać się daje działaniem potrójnem jodku

metylu na amoniak, przechodząc przez stopnie metyliny i dwumetyliny.

Trzymetyliak jest cieczą bezbarwną, wrzącą w 4 — 5°, łatwo rozpuszczalną w wodzie i alkoholu, mającą zapach amoniakalny i zarazem ług solny śledzi przypominający.

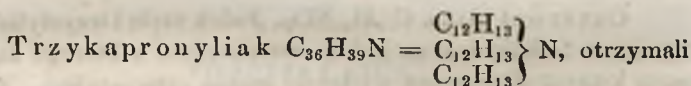
Mieszanina równych części wody i trzymetyliaku jeszcze jest zapalna. Chloroplatynian trzymetyliny, krystalizuje w oktaedry oranżowe.



Otrzymuje się działaniem bromku etylu na dwuetyliak. Jest to ciecz bezbarwna, zapachu amoniakalnego, łatwo palna, posiadająca silną reakcją alkaliczną i łatwo rozpuszczalna w wodzie. Chloroplatynian tworzy wielkie oranżowe kryształy.

Trzyametyliak ( $\text{C}_{10}\text{H}_{11}$ )<sub>3</sub>N. Ciecz oleista, zapachu aromatycznego, reakcyi alkalicznój. Wre w 287°.

Metyletylametyliak. Ciecz bezbarwna, przyjemnego zapachu, trudno rozpuszczalna w wodzie. Wre w 135°. Chloroplatynian tej zasady krystalizuje w nadzwyczaj piękne igły koloru oranżowego.



*Petersen i Gössmann* przez ogrzewanie dwusiarkonu aldehydu enantylowego i amoniaku z wapnem gryzącem. Jest to ciecz koloru blade-żółtego, zapachu amoniakalnego, aromatycznego, zarazem smaku i reakcyi alkalicznój. W wodzie jest prawie nierozpuszczalna i lżejsza od niej. W alkoholu i eterze rozpuszcza się z łatwością, wre w 260°. Na powietrzu brunatnieje. Sól podwójna jój chlorku z chlornikiem platyny krystalizuje w żółte błyszczące luszczyki.

Trzyetyliak (*Fridau*)  $\text{C}_{96}\text{H}_{99}\text{N}$ , otrzymuje się przepuszczając amoniak przez ogrzany do 180° jodek etylu. Daje on przykład amoniaku stałego, krystalizującego w bezbarwne igiel-

ki, topiące się w 39°. Sole jego są nierozpuszczalne w wodzie ale rozpuszczają się w alkoholu i eterze.

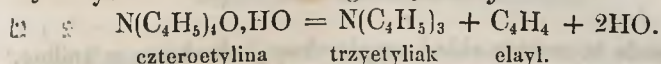
Dwuetylanilina  $C_{18}H_{15}N$ , jest cieczą oleistą bezbarwną, c. wl. 0,936. Wre w 213°, na powietrzu się nie zmienia.

Czterometrylina  $N(C_2H_3)_4O.HO$ . Z mieszaniny jodku metylu i amoniaku, osadzają się po niejakiu czasie igielki, które są jodkiem czterometrylinu  $N(C_2H_3)_4J$ . Igielki te tworzą się w największej obfitości przy znacznym nadmiarze jodku metylu w stosunku do amoniaku, są dość trudno rozpuszczalne w wodzie, trudno w alkoholu, nierozpuszczalne w eterze. Równie jak wszystkie jodki alkaliów czwartego rzędu, to jest mających wszystkie cztery równoważniki wodorodu podstawione przez węglowodorody, są one nierozpuszczalne w ługu potażu i działaniem jego nie rozkładają się.

Roztwór wodny jodku czterometrylinu ma smak nadzwyczajnie gorzki. Przyrowadzony w zetknięcie z kwasorodkiem srebra daje jodek srebra i wodan czterometryliny, który jest masą krystaliczną, nader gryzącą, do wodanu potażu z pozoru podobną. Czterometrylina z chciwością przyciąga z powietrza kwas węglany i wodę. Chloroplatynian czterometrylinu krystalizuje w piękne oktaedry, ciemno-oranżowego koloru, łatwo rozpuszczalne w wodzie. Czterometrylina rozkłada się w wyższej temperaturze wydając trzymetylinę.

Czteroetylina  $C_{16}H_{21}NO_2$ . Jodek etylu i trzyetyliak łączą się za zetknięciem na jodek czteroetylinu, z którego za pomocą kwasorodku srebra wydzielić można czteroetylinę. Zasada ta jest masą krystaliczną, równie kaustyczną i rozplywającą się na powietrzu jak wodan potażu. Smak czteroetyliny jest tak gorzki jak smak chininy. Ług stężony czteroetyliny ma zapach ługom alkalicznym właściwy, niszczy naskórek i znyndla tłuszcz jak ług potażu. *Hofmann* otrzymał mydło kokosowe, w którym czteroetylina zajmowała miejsce potażu, mydło to było bardzo dobre, ale jak *Hofmann* sam powiada cokolwiek droższe od złota. Czteroetylina zachowuje się względem wszystkich soli metalicznych tak jak potaż, z tą jedyną różnicą, że wodan kwasorodniku chromu przez nią strącony jest w nadmiarze rozczynnika nierozpuszczalny. Za ogrzaniem czteroetylina

rozpada się na trzyetyliak, elajl i wodę; podobnie zachowują się wszystkie alkalia czwartego rzędu *Hofmanna*:



Nawet chloroplatynian czteroetylinu ma własności podobne do chloroplatynianu potasu i amonu; jest to proszek krystaliczny, oranżowo-żółty, trudno rozpuszczalny w wodzie, prawie nierozpuszczalny w alkoholu a wcale w eterze.

Czteroa mylina  $\text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_{11})_4\text{O}, \text{HO}$  osadza się przy odparowywaniu jej roztworów w próżni, w wielkich bezbarwnych kryształach zawierających wodę krystalizacyi; własności jej są podobne do własności poprzednich zasad.

Oprócz związków wyżej przez nas wymienionych, znana jest znakomita w każdym szeregu liczba odpowiednich im zasad, powstających przez podstawienie w amonii tych lub owych węglowodorodów za wodoród. Z powyższych opisów charakter tych związków dostatecznie określony został, a obręb tego dziełka nie pozwala nam wchodzić w szczegółowe opisywanie wszystkich zasad.

ZASADY, KTÓRYCH SKŁAD RACYONALNY NIE JEST JESZCZE  
ZNANY.

#### PIRYDYNA $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{N}$ .

W olejach powstających przy suchej destylacyi kości, znalazł *Anderson* oprócz kilku amoniaków, w których rodniki alkoholów podstawione są za wodoród, jeszcze cztery inne zasady lotne: *pirydynę*, *pikolinę*, *lutidynę* i *petyninę*.

Pirydyna jest cieczą bezbarwną, mającą punkt wrzenia około  $115^{\circ}$ , zapach mocny, przenikający; z wodą miesza się we wszystkich stosunkach; na powietrzu się nie zmienia. Sole pirydyny są po większej części łatwo rozpuszczalne w wodzie. Chloroplatynian krystalizuje w żółte pryzmy łatwo rozpuszczalne w wrzącej wodzie, trudniej w alkoholu, nierozpuszczalne w eterze.

### PIKOLINA $C_{12}H_7N$ .

Zasada ta mająca skład empiryczny jednakowy z aniliną, znajduje się także i w oleju węgla kamiennych. Jest to ciecz bezbarwna, bardzo rzadka, zapachu przenikającego i aromatycznego, c. wl. 0,955. Wre w  $133^{\circ}$ , na powietrzu się nie zmienia; miesza się z wodą, alkoholem i eterem, ale z roztworu wodnego wydzieloną zostaje przez potaż i największą część soli potażowych. Z chlorkiem wapna nie daje zafarbowania fioletowego. Reakcyja pikoliny jest alkaliczna, smak gorzki i palący. Sole jej po większej części są łatwo rozpuszczalne w wodzie i łatwo krystalizujące. Chloroplatynian krystalizuje w oranżowe igielki rozpuszczalne w 4 cz. wody wrzącej.

Pikolina jest jak i poprzednio opisana pirydyna, zasadą trzeciego szeregu *Hofmanna*, bo działaniem jodku etylu można w niej tylko 1 rw. *H* podstawić przez etyl, a powstała etylo-pikolina ma własności ogólne zasad czwartego szeregu *Hofmanna*.

### LUTIDYNA $C_{14}H_9N$ .

Zasada ta izomeryczna z toluidyną jest olejem lżejszym od wody, w niej mało rozpuszczalnym. Zapach ma aromatyczny, wre w  $154^{\circ}$ . Sole lutidyny są po większej części łatwo rozpuszczalne w wodzie.

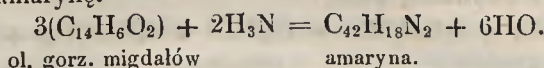
### PETYNINA $C_8H_{11}N$ .

Petynina jest izomeryczna z butyliną. Jest to ciecz bezbarwna, bardzo rzadka, mająca smak ostry, zapach amoniakalny, przypominający zarazem zapach jabłek zgniłych. Petynina wre w  $70,5^{\circ}$ ; z wodą, alkoholem i eterem miesza się we wszystkich stosunkach. Potaż wydziela ją z roztworu wodnego. Sole petyniny krystalizują z łatwością i są łatwo rozpuszczalne w wodzie. Chloroplatynian krystalizuje w złoto-żółte tablice, rozpuszczalne w wodzie, podobne z powierzchowności do jodku ołowiu.



AMARYNA  $C_{42}H_{18}N_2$  (*Laurent, Fownes*).

Zasada ta tworzy się przy przepuszczaniu amoniaku przez roztwór alkoholowy olejku gorzkich migdałów. Również działaniem potażu na hydrobenzamid (powstający przy zetknięciu amoniaku wodnisteo z olejkiem gorzkich migdałów) otrzymać można amarynę.



Amaryna przedstawia bezbarwne kryształy nie mające zapachu ni smaku, nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczalne w alkoholu i eterze. Roztwory mają reakcją silnie alkaliczną. Amaryna topi się w 100°, w wyższej temperaturze się rozkłada. Działaniem środków ukwasaradniających wydaje kwas benzoesowy.

Lo fina  $C_{46}H_{16}N_2$ . Zasada ta tworzy się przy suchej destylacji hydrobenzamidu. Krystalizuje ona z alkoholowego roztworu w bezbarwne listki, mające połysk jedwabiu; w wodzie jest nierozpuszczalna, reakcyi alkalicznej nie posiada. Sole lofiny są w wodzie po większej części nierozpuszczalne, ale rozpuszczalne w alkoholu.

Podobnie jak z olejku gorzkich migdałów tworzy się amaryna, tak z acetonu działaniem amoniaku powstaje *acetonina*  $C_{18}H_{18}N_2$ . Jest to ciecz bezbarwna, alkaliczna, rozpuszczalna w wodzie, alkoholu i eterze, ale wydzielająca się z roztworu wodnego w oleistych kroplach za dodaniem potażu. Chloropłaninyan krystalizuje w oranżowe pryzmy.

KONIINA  $C_{16}H_{15}N$  (*Blyth, Gerhardt*).

Zasada ta, będąca silną trucizną, znajduje się we wszystkich częściach rośliny *Conium maculatum* (Świnia wesz, v. Pietrasznik) i *Cicuta virosa* (Szaleń); w największej ilości zawierają ją ziarna tych roślin. Z rozgniecionych ziarn, otrzymuje się koniina przez destylację z wodanem sody, tak długo prowadzoną, póki ciecz przechodząca ma reakcyę alkaliczną. Ciecz tę zobojętnia się kwasem siarczanym, odparowuje do gęstości



syropu i wytrawia mieszaniną alkoholu i eteru, która nie rozpuszcza zawartego w niej siarczanu amonii, lecz tylko sam siarczan koniiny. Roztwór alkoholowy siarczanu koniiny odparowuje się na nowo i rozkłada siarczan koniiny ługiem potażu; przechodzącą koniinę rektyfikuje się dla odebrania jej wody nad chlorkiem wapienia, a po powtórnej rektyfikacji w próżni, otrzymać można koniinę bezwodną, w stanie bezbarwnym.

*Wertheim* otrzymał z *Conium maculatum* obok koniiny, alkaloid krystalizujący w bezbarwne tablice rombowe, zawierający 2 rw. HO więcéj jak koniina. Zasadę tę mającą formułę  $C_{16}H_{17}NO_2$  nazwał on *konhydryną*. Konhydryna przechodzi w koniinę, działaniem bezwodnego kwasu fosfornego.

Koniina jest cieczą oleistą, c. wł. 0,878, zapachu przenikającego, nieprzyjemnego, przypominającego odchody myszy. W wodzie jest trudno rozpuszczalna, w większej jednak ilości rozpuszcza ją woda zimna, niż gorąca: z alkoholem, eterem, olejami tłustymi i eterycznymi miesza się we wszystkich stosunkach. Wre w  $212^0$ . Jest silną trucizną, kropla koniiny zabija wielkiego psa. Na powietrzu rozkłada się i wydaje materje żywicowate, brunatne.

Przy destylacji z środkami ukwasaradniającymi, jak kwas saletrzany lub chromian potażu i kwas siarczany, wydaje koniina kwas masłowy, co naprowadza na przypuszczenie, że formuła

jej racjonalna może być  $\left. \begin{array}{l} C_8H_7 \\ C_8H_7 \\ H \end{array} \right\} N = C_{16}H_{15}N$ . Gaz kwasu

solnego daje z nią zafarbowanie z początku purpurowe, później niebieskie. Reakcja koniiny jest silnie alkaliczna. Sole jej są rozpuszczalne w wodzie i alkoholu, nierozpuszczalne w czystym eterze. Krystalizują z trudnością i rozkładają się przy odparowywaniu ich roztworów na powietrzu. Działaniem jodku etylu przechodzi koniina w jodek etylkoniinu. Etylkoniina ma wielkie podobieństwo w własnościach do koniiny. W kupnej koniinie znajduje się zawsze w pewnej ilości metylkoniina, która prawie tylko wyższym punktem wrzenia różni się od koniiny. Działaniem jodku etylu na etylkoniinę otrzymuje się jodek dwuetylkoniinu. Dwuetylkoniina jest zasadą stałą bez zapachu, smak ma gorzki i w ogóle posiada własności zasad czwartego

szeregu *Hofmanna*, co nas przekonywa, że w koniinie zwyczajnej 2 rw. *H* są podstawione przez węglowodороды.

NIKOTYNA  $C_{10}H_7N(C_{20}H_{14}N_2?)$  (*Raewsky*).

Alkaloid ten znajduje się we wszystkich rodzajach tytoniu, szczególnie w liściach i nasieniu, prawdopodobnie w stanie jabłkanu lub cytrynianu; ilość jego wynosi od 2 — 7% w stosunku do liści świeżych. Przy suszeniu liści znaczna ilość nikotyny się ulatnia.

Dla otrzymania nikotyny odparowuje się wyciąg wodny tytoniu do suchości i wytrawia pozostałość alkoholem. Roztwór alkoholowy zawierający nikotynę oddestylowuje się do połowy, dodaje potażu dla rozłożenia soli nikotyny i nalewa eterem, który całą nikotynę zabiera i rozpuszcza. Do roztworu eterycznego dodaje się kwasu szczawowego w proszku; wydziela się szczawian nikotyny, który można eterem kilkakrotnie wymyć, potażem na nowo rozłożyć i dla otrzymania czystej zupełnie i bezbarwnej nikotyny, w atmosferze wodorodu przedestylować.

Nikotyna jest cieczą oleistą, mającą zapach i smak tytoniu w wysokim stopniu. Ciężkość właściwa jej jest 1,033 w 4°. Wre w 250°, polaryzuje światło na lewo, na powietrzu brunatnieje i przyciąga kwasoród. Z parami wodnymi daje się destylować bez rozkładu. Zapach nikotyny jest tak ostry, że w pokoju, w którym kilka kropel jej zamieniło się w parę, oddychanie jest prawie niepodobne. Nikotyna jest gwałtowną trucizną; rozpuszcza się z łatwością w wodzie, alkoholu i eterze, w olejku terpentynowym jest nierozpuszczalna. Mała ilość nikotyny znajduje się w dymie tytoniowym, i w soku fajek do palenia tytoniu służących.

Reakcja nikotyny jest silnie alkaliczna; kwas siarczany stężony daje z nikotyną na zimno zafarbowanie czerwone. Z kwasem solnym wydaje nikotyna dymy; przy zagotowaniu z nim farbują się pomarańczowo. Z chlornikiem platyny daje nikotyna osad żółty, krystaliczny, rozpuszczalny w większej

ilości wody, nierozpuszczalny w alkoholu i eterze. Sole nikotyny dają się otrzymać po części w stanie krystalicznym.

Etylonikotyna jest materią alkaliczną, bez zapachu, smaku gorzkiego i należy do zasad czwartego szeregu *Hofmanna*. W nikotynie więc 3 rw. H są podstawione przez węglowodory (*Planta* i *Kekulé*).

Tytoń jest liściem rośliny z rodzaju *Nicotiana*; użycie i uprawa jego przyszły do Europy po odkryciu Ameryki. Liście tytoniowe bezpośrednio suszone niezdatne są do palenia, ponieważ z jednej strony zawierają zawiele nikotyny i sprawdzają przez to ból głowy, mdłości i t. p. symptoma, z drugiej strony znaczna ilość materij proteinowych roślinnych w nich znajdująca się, wydaje przy paleniu zapach przykry, do zapachu przypalonych włosów podobny.

Dla oddalenia nadmiaru nikotyny i nadmiaru materij azotowych, poddaje się liście świeże przez zgromadzenie ich na kupy i polewanie wodą, pewnemu rodzajowi fermentacji. Liście się zagrzewają, materje proteinowe rozkładają się, wywięzując amoniak, nikotyna w  $\frac{2}{3}$  częściach się ulatnia. Następnie dopiero liście się suszą i krają na tytoń lub zawijają w cygara. Od prowadzenia fermentacji i od dodatków dawanych w czasie jej biegu (materje cukier zawierające, sól i t. p.) równie wiele zależy dobroć tytoniu, jak od samego gatunku i uprawy rośliny, z której liście pochodzą.

#### SPARTENIA $C_{16}H_{13}N$ (*Stenhouse*).

Znajduje się w *Spartium Scoparium*. Jest cieczą bezbarwną, oleistą, bardzo gęstą, cięższą od wody. Zapach ma słaby, do zapachu aniliny podobny; smak gorzki. W wodzie jest trudno rozpuszczalna. Wre w  $287^{\circ}$ ; na powietrzu brunatnieje. Na organizm działa narkotycznie i trująco. Reakcją ma silnie alkaliczną. Stężone kwasy rozkładają sparteinę. Sole jej po większej części nie krystalizują.

#### ALKALOIDY OPIUM.

Zielone niedojrzałe główki maku, wydają za nacięciem skóry sok mleczny, który w stanie suchości, po odparowaniu

największej ilości wody, znany jest w handlu pod nazwiskiem opium. Opium zawiera w sobie rozmaite alkaloidy w związku z kwasem mekonowym lub z kwasami mineralnemi. Tym alkaloidom winne one swe własności narkotyczne i ważność swą jako środek lekarski. Dobrze zbadane z alkaloidów opium są następujące:

Morfina  $C_{34}H_{19}NO_6 + 2 aq.$

Narkotyna  $C_{46}H_{25}NO_{14}$ .

Kodeina  $C_{35}H_{21}NO_6$ .

Tebaina  $C_{33}H_{21}NO_6$ .

Papaweryna  $C_{40}H_{21}NO_6$ .

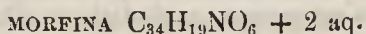
Narceina  $C_{46}H_{29}NO_{15}$ .

Zapatrując się na wyrazy chemiczne tych alkaloidów spostrzegamy zaraz, że kodeina różni się tylko o  $C_2H_2$  więcej od morfiny, tebaina o  $2C$  więcej od kodeiny, papaweryna znów o  $2C$  więcej od tebainy; zaś narceina i narkotyna różnią się od siebie o  $4HO$ . Alkaloidy te więc zapewne są w blizkiem pod względem składu pokrewieństwie, i jedne z drugich w opium powstają.

Co do ilości względnej tych alkaloidów w opium, przeważa zwykle morfina; ilość jej dochodzi do 15%. Po niej idą inne alkaloidy tym porządkiem, jakimeśmy je wyliczyli.

Za najlepsze uważane jest zwykle opium tureckie czyli lewantyńskie, sprzedające się w Konstantynopolu i Smyrnie (6 — 15% morfiny). Za tureckiem idzie opium egipskie (3 do 8% morfiny), a następnie opium Indyi Wschodnich (zwane także bengalskiem), którego dobre gatunki mają wartość opium egipskiego. Opium w Europie produkowane jest równie dobre jak Wschodnie, ale koszta jego produkcji są daleko znaczniejsze od kosztów produkcji tego ostatniego. Opium jest masą brunatną, nieprzyjemnego odurzającego zapachu, smaku odrażająco gorzkiego. W wodzie rozpuszcza się częściowo na ciecz przezroczystą, brunatną. Oprócz wymienionych wyżej alkaloidów, z których tylko morfina i narkotyna stale w każdym opium są zawarte, znajduje się w opium jeszcze kwas mekonowy, gumma, olejki lotne, białko, sole mineralne i w małej ilości materye ekstraktowe nie dobrze znane. W samym roztworze wodnym opium, a bardziej jeszcze w roztworze alkoholowym

znajdować się już mogą w znaczniejszej ilości części składowe narkotyczne, trujące, między którymi sole morfiny pierwsze zajmują miejsce. Narkotyna zdaje się mieć trujące własności w mniejszym daleko stopniu, a kwas mekonowy jest materją nieszkodliwą.



W roku 1816 *Sertürner* odkrył w opium ciało, które było pierwszym przykładem związku organicznego posiadającego własności zasadowe. Pierwsze to alkali organiczne nazwał on morfiną, z powodu usypiającego działania jego na organizm.

Dla otrzymania morfiny, wytrawia się opium wodą zaostrzoną kwasem solnym, i w roztworze rozpuszcza się pewną ilość soli kuchennej dla strącenia narkotyny, która jest w chlorku sodu nierozpuszczalną. Od powstałego brunatnego osadu ciecz się zlewa i strąca z niej morfinę amoniakiem. Po 24 godzinach filtruje się, osad zawierający wszystką morfinę suszy się i wytrawia alkoholem c. wł. 0,82; nierozpuszczalna pozostałość składa się z mekonianu wapna i różnych soli mineralnych. Z roztworu alkoholowego morfina krystalizuje za odparowaniem, ale jeszcze w niezupełnym stanie czystości. Rozpuszcza się ją dla oczyszczenia w kwasie solnym, chlorek morfinu przekrystalizowuje dwukrotnie, rozpuszcza następnie w wodzie, strąca amoniakiem i przekrystalizowuje ostatecznie strąconą morfinę z alkoholu (*Wittstock*).

Morfina krystalizuje w bezbarwne, krótkie pryzmy rombowe, nie posiada żadnego zapachu, smak ma bardzo gorzki. W wodzie zimnej i eterze jest prawie zupełnie nierozpuszczalna, rozpuszcza się w 500 cz. wody wrzącej, dość łatwo w wrzącym spirytusie. W ługu potażu, sody lub w mleku wapienném rozpuszcza się z łatwością, i na tej zasadzie polegają inne metody otrzymywania jęj z opium. W amoniaku morfina jest bardzo trudno rozpuszczalna. Roztwór alkoholowy morfiny ma reakcją alkaliczną i polaryzuje światło na lewo.

Za ogrzaniem morfina topi się, traci wodę krystalizacyi, i po oziębieniu krzepnie krystalicznie promienisto; w wyższej temperaturze zwęglą się, wydając gazy zapalne.

Kwas saletrzany stężony wydaje z morfiną zafarbowanie oranżowo-czerwone, później żółte. Morfina w ogóle ma działanie redukcyjne, z kwasu jodnego wydziela natychmiastowo jod, z chlorku złota i z roztworów srebra, odpowiednie metale szlachetne. Najcharakterystyczniejszą reakcją morfiny jest zafarbowanie jej niebieskie z chlorkiem żelaza; zafarbowanie to wszakże niknie za ogrzaniem, za dodatkiem alkoholu, lub kwasów; w obecności kwasu mekonowego przemaga również zafarbowanie czerwone, które kwas ten daje z solami kwasorodniku żelaza.

Działaniem wodanu potażu w 200°, wywiązuje morfina metyliak. Jodek etylu zamienia morfinę w wyższej temperaturze na jodek etylomorfinu.

Sole morfiny krystalizują po większej części z łatwością, są rozpuszczalne w wodzie i alkoholu, nierozpuszczalne w eterze; z roztworów ich alkalia i węglany alkaliów strącają morfinę, która wszakże w nadmiarze gryzącego potażu lub sody jest rozpuszczalna.

Chloroplatynian morfinu jest osadem żółtym, niekrystalicznym, konsystencją kazeinu mającym, w wodzie nierozpuszczalnym. Jako środek lekarski używa się najczęściej z soli morfiny octan, który krystalizuje w igielki łatwo rozpuszczalne w wodzie.

Syptomata otrucia przez opium lub przez czystą morfinę lub jej sole, są prawie zupełnie jedne i te same. Z początku mają one podobieństwo do symptomatów silnego upojenia; przy małych dozach następuje potem ogólna depressya, zawrót głowy, chęć snu, znaczne pragnienie, pot i wymioty. Przy większych dozach niema wymiotów, a nawet czasem nie podobna jest wzbudzić je innemi środkami; następuje zaraz zupełne odurzenie, osłabienie mięśni, bledność twarzy, zziębnięcie skóry i w ciągu 10 — 15 minut śmierć. Jeżeli stan odurzenia trwa dłużej nad 15 minut, to można się spodziewać wyzdrowienia. Ilość morfiny prowadzącą symptomata otrucia trudno jest oznaczyć, gdyż organizm zdolny jest przyzwyczać się w pewnym stopniu do morfiny, tak jak do wszystkich narkotyków. Znane są przykłady, że 8 gran opium śmierć spowodowały, jak z drugiej strony wiadomem jest, że zażywano po długim przy-

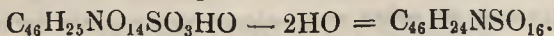
zwyczajeniu, cztery uncye tynktury opium codziennie przez długie lata.

Właściwych antydotów mogących przeprowadzić alkaloidy opium w związki zupełnie nierozpuszczalne, nie znamy dotychczas. Woda chlorowa i tynktura jodu byłyby przy ostrożnym użyciu najlepszymi przeciwtruciznami, ponieważ rozkładają alkaloidy opium na związki nieszkodliwe. Tynktura gallasu świeżo zrobiona, wydaje z morfiną garbnian trudno rozpuszczalny; tak samo, ale w mniejszym stopniu działa mocny odwar kawy.

#### NARKOTYNA $C_{46}H_{25}NO_{14}$ .

Narkotyna towarzyszy zawsze morfinie; oddziela się od niej albo za pomocą eteru, w którym jest rozpuszczalna, albo za pomocą roztworu chlorku sodu, w którym jest nierozpuszczalna.

Narkotyna krystalizuje w bezbarwne, błyszczące pryzmy, lub w krzewisto ugrupowane igielki. W wodzie zimnej jest nierozpuszczalna, rozpuszcza się w 7000 cz. wody wrzącej, w 300 cz. zimnego spirytusu, w 60 cz. alkoholu bezwodnego i 33 cz. zimnego eteru. W alkaliach gryzących jest nierozpuszczalna. Roztwór eteryczny polaryzuje światło na lewo. Narkotyna topi się w  $170^{\circ}$ , po oziębnięciu krzepnie krystalicznie, w wyższej temperaturze rozkłada się. Z solami kwasorodniku żelaza nie daje zafarbowania niebieskiego, ani z kwasem saletrzanym czerwonego, ale stężony kwas siarczany rozpuszcza ją na ciecz żółtą, a gdy zawiera ślady kwasu saletrzanego, ciecz staje się czerwoną. Przy gotowaniu z rozcieńczonym kwasem siarczanym powstaje roztwór zielony, a następnie z wystąpieniem 2 rw. HO, osadza się zielony proszek *sulfonarkotydem* zwany:



Narkotyna nie posiada reakcyi alkalicznej, sole jej mają reakcyę kwaśną i rozkładają się przy odparowaniu roztworów. W znajdującęj się w handlu narkotylinie, zawarte są podług *Wertheima* i *Hinterbergera*, cztery alkaloidy jednorodne, których





wkrótce krystalicznie, w części w igielkach osadzających się po oziębieniu cieczy.

Chcąc ją zupełnie oczyścić, trzeba rozpuścić ją jeszcze raz w kwasie solnym, wygotować z węglem zwierzęcym i rozłożyć potażem (*Anderson*).

Kodeina jest zasadą bezbarwną, krystaliczną, rozpuszczalną w 80 cz. wody zimnej, łatwiej w wodzie gorącej, alkoholu i eterze. Topi się w 150°. W małych dozach zażyta prowadzi do odurzenia i następnie osłabienia; w większych dozach zdaje się działać trująco. Amoniak strąca sole kodeiny, lecz po dłuższym dopiero czasie, przyczem kodeina wydziela się krystalicznie. Potaż strąca je łatwiej. Kwas saletrany daje z kodeiną zafarbowanie żółte. Za dodaniem chlorniku platyny do roztworu chlorku kodeinu, opada z początku jako proszek jasno-żółty, bezkształtny chloroplatynian, który w krótkim czasie staje się oranżowym i krystalicznym.

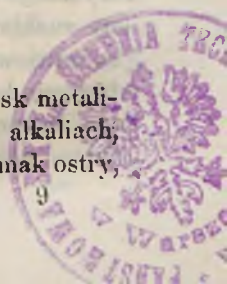
Przez rozpuszczenie w mocnym kwasie siarczanym w nadmiarze i dygestyą, kodeina przechodzi w rodzaj modyfikacji izomerycznej, i w tym stanie znana jest pod nazwą kodeiny bezkształtnej; z powyższego bowiem roztworu węglan sodu strąca ją w postaci proszku szaro-zielonawego, nierozpuszczalnego w wodzie i dającego z kwasami sole bezkształtne. W roztworach soli kodeiny zwyczajnej, węglan sodu nie daje osadu.

Kodeina różni się od morfiny o  $C_2H_2$  więcej; sądziłoby więc można, że kodeina jest metylomorfiną i otrzymać się da działaniem jodku metylu na morfinę. Zasada tym sposobem otrzymana, ma wszakże podług *How'a* własności zupełnie różne od kodeiny. Kodeina więc i metylomorfiną są tylko ciałami metamerycznymi.

Działaniem wodanu potażu w wyższej temperaturze, wywołuje kodeina metylinę i trzymetylinę.

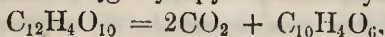
TEBAINA  $C_{38}H_{21}NO_6$  (*Anderson*).

Krystalizuje w łuseczki bezbarwne, mające połysk metaliczny, topiące się w 125°, nierozpuszczalne w wodzie i alkaliach; łatwo rozpuszczalne w alkoholu i eterze. Tebaina ma smak ostry,





Kwas komenowy  $C_{12}H_4O_{10}$  krystalizuje niewyraźnie i z trudnością tylko otrzymany być może w stanie bezbarwnym. W wodzie jest łatwo rozpuszczalny. W wyższej temperaturze rozkłada się na kwas węglany i pyromekonowy



ks. komenowy

ks. pyromekonowy.

Kwas komenowy jest dwuzasadowy. Kwas pyromekonowy, krystalizujący w bezbarwne igielki łatwo rozpuszczalne w wodzie i alkoholu, jest jednozasadowy. Kwas komenowy i pyromekonowy dają z solami kwasorodniku żelaza zafarbowania czerwone.

#### CHININA $C_{20}H_{12}NO_2$ (*Liebig, Wertheim*).

W korze rozmaitych rodzajów drzewa chinowego znajduje się kilka alkaloidów, między które najważniejsze są: chinina i cynchonina. W korze żółtej rodzaju *China regia* znajduje się w przeważnej ilości chinina, w korach szarych i brunatnych *China huanoco*, *huamalies* i *loxa* przeważa cynchonina, w korach czerwonych oba alkaloidy znajdują się w równej mniej więcej ilości. W białych korach chinowych znajduje się także alkaloid zwany *arycynq.* Alkaloidy te są połączone z kwasem chinowym i chinogarnnikowym.

Dla otrzymania chininy wytrawia się korę rozcieńczonym kwasem siarczanym i z roztworu strąca oba alkaloidy przez węglan sody. Osad wytrawia się wrzącym alkoholem i zostawia dobrowolnemu odparowaniu; cynchonina pierwsza krystalizuje, następnie wydziela się chinina.

Chinina strącona przez alkali z roztworu wodnego jej soli, wydziela się jako osad kłaczkowaty. Z roztworu alkoholowego lub eterycznego osadza się przy dobrowolnym parowaniu w postaci masy żywicowatej. Z rozcieńczonego roztworu siarczanu przez nadmiar amoniaku strącona wydziela się po jakimś czasie w postaci drobnych igielek krystalicznych, a w ogóle gdy jest świeżo strącona i wilgotna, zamienia się na powietrzu w kryształy zawierające 2 rw. wody krystalizacyi. Chinina rozpuszcza się w 400 cz. wody, łatwo w alkoholu, eterze,

chloroformie, olejach tłustych i eterycznych. Roztwór alkoholowy obraca płaszczyznę polaryzacyjną na lewo.

Reakcyja chininy jest alkaliczna, smak gorzki. Sole jej krystalizują z łatwością i posiadają z powodu większej rozpuszczalności w wodzie smak gorzki, w wyższym jeszcze stopniu niż sama chinina. Siarazan chininy krystalizuje w igielki lub listki bardzo lekkie, topiące się w 120°; w wodzie zimnej jest dość trudno rozpuszczalny (w 740 cz.), łatwiej daleko w wodzie wrzącej (30); jego roztwór wodny nabiera za dodaniem nadmiaru kwasu siarazanego mieniającego się koloru niebieskiego.

Z roztworu siarazanu chininy w stężonym kwasie octowym, osadzają się po jakimś czasie za dodaniem tynktury jodu, kryształy siarazanu jodochininy, w wielkich, cienkich blaszkach, które w świetle przenikającym są prawie bezbarwne, w świetle zaś wpadającym mają śliczny błyszczący kolor szmaragdowo-zielony, podobny zupełnie do koloru pokryw nadskrzydełkowych, much hiszpańskich. Roztwory soli chininy przybierają za dodaniem wody chlorowej i kilku kropel amoniaku, zafarbowanie zielone. Metylo i etylochinina należą już pod względem własności do zasad czwartego szeregu *Hofmanna*, w chininie więc 3 rw, H są podstawione przez węglowodороды, lub grupy z węgla wodorodu i kwasorodu złożone.

Działaniem wodoru potażu wydaje chinina w wyższej temperaturze chinolinę i mrówkan potażu (*Wertheim*). Chinina i jej związki są bardzo ważnymi tonicznymi środkami lekarskimi; znane jest powszechnie ich zastosowanie przeciwko febrze.

Związki chininy są bardzo drogie i z tego powodu często bywają zafalszowane. Obecność podobnej a tańszej od niej cynchoniny, poznaje się po nierozpuszczalności tej ostatniej w eterze lub w wodzie wapiennej, w której się chinina rozpuszcza. Zafalszowanie salicyną poznaje się po zafarbowaniu czerwonym, jakie salicyna daje z stężonym kwasem siarzanym.

#### CYNCHONINA $C_{40}H_{24}N_2O_2$ .

Otrzymana w sposób wyżej przy chininie przytoczony cynchonina, krystalizuje w bezbarwne, błyszczące, czworoboczne

pryzmy lub igielki. Cynchonina ma smak mało gorzki, bo w wodzie zimnej jest prawie nierozpuszczalna; rozpuszcza się w 2500 cz. wody wrzącej, trudniej w alkoholu niż chinina, a w eterze jest nierozpuszczalna. Woda wapienna również nie rozpuszcza jej wcale. Cynchonina topi się w 165°. Z wodanem potażu ogrzewana daje chinolinę. Reakcją ma alkaliczną. Sole jej są zwykle łatwiej rozpuszczalne niż odpowiednie sole chininy, smak mają bardzo gorzki, ale działanie ich toniczne jest słabsze od działania chininy. Roztwór cynchoniny polaryzuje na prawo. Woda chlorowa nie sprowadza w nim żadnego zafarbowania.

Materje pozostające w wyciągu kory chinowej po strąceniu chininy i cynchoniny przez węglan sody, przychodzą do handlu pod nazwą *chinoidyny*. W chinoidynie tej znajduje się jeszcze kilka procent chininy i cynchoniny, i obok materjy żywicyowatych osobny alkaloid zwany *chinidyną*  $C_{40}H_{24}N_2O_4$ . Chinidyna krystalizuje w wielkie pryzmy, które na powietrzu tracą swą przezroczystość. Rozpuszcza się z trudnością w wodzie, łatwiej w eterze, najłatwiej w alkoholu. Topi się w 160°, polaryzuje światło na prawo. Działanie toniczne chinoidyny zdaje się polegać głównie na zawartej w niej chininie.

W korze chinu *Bogota* i *Huamalies* znajduje się alkaloid zwany *cynchonidyną*  $C_{40}H_{24}N_2O_2$ , mało różny w własnościach od cynchoniny. Cynchonidyna krystalizuje w pryzmy łatwo proszkujące się, nie wietrzejące na powietrzu, trudno rozpuszczalne w wodzie i eterze, łatwo w alkoholu; topi się w 175°.

Arycyna  $C_{46}H_{26}N_2O_8$ . Znajduje się w korze chinu *Kusko* i *Jaen*. Kryształy jej są długie, pryzmatyczne, trudno rozpuszczalne w wodzie, łatwo w alkoholu, mniej w eterze; topią się w 188°. Reakcja arycyny jest alkaliczna. Kwas saletrzany stężony daje z nią roztwór zielony.

Kwas chinowy  $C_{28}H_{22}O_{22} + 2 aq.$ , znajdujący się w korach chinowych w połączeniu z wapnem i z alkaloidami wyżej wymienionemi, krystalizuje w pryzmy bezbarwne, łatwo rozpuszczalne w wodzie, trudniej w spirytusie, bardzo trudno w alkoholu bezwodnym, nierozpuszczalne w eterze. Kwas chinowy topi się w 155°, w wyższej temperaturze brunatnieje, zaczyna się rozkładać i wydaje masę produktów, między którymi



podobnego do koloru pokryw nadskrzydełkowych much hiszpańskich.

STRYCHNINA  $C_{12}H_{22}N_2O_4$ .

Zasada ta znajduje się wraz z brucyną w rozmaitych rodzajach rośliny *Strychnos*. Nasienie drzewa wroniego oka (*Strychnos nux vomica*) zawiera około  $1\frac{1}{2}$  ‰, bób Śgo Ignacego (Faba S. Ignatii)  $1\frac{1}{2}$  ‰ strychniny. Oprócz tego kora z drzewa wroniego oka (*Cortex Angusturae spuriae*), drzewo ze *Strychnos colubrina* i kora z *Strychnos tieuté*, której wyciągu używają Indianie do zatruwania swych strzał, zawierają strychninę i brucynę, dwie gwałtowne trucizny, odznaczające się działaniem swém na mlecz pacierzowy.

Strychnina i brucyna, otrzymują się zwykle z wroniego oka w sposób następujący. Rozdrobnione orzechy wytrawiają się spirytusem, który rozpuszcza oba alkaloidy; z otrzymanego roztworu strąca się farbniki i inne materye obce przez octan ołowiu, odfiltrowuje, roztwór stęża cokolwiek i dodaje do niego magnezyi dla strącenia zasad. Po kilku dniach zbiera się osad i wytrawia z niego alkaloidy spirytusem. Przy odparowywaniu spirytusu wydziela się naprzód strychnina, później brucyna.

Strychnina krystalizuje w bezbarwne nieregularne oktaedry lub pryzmy, nierozpuszczalne w wodzie, eterze i alkoholu bezwodnym, łatwo rozpuszczalne w spirytusie i olejkach eterycznych. Smak strychniny jest nadzwyczajnie gorzki. Roztwór jej spirytusowy ma reakcyą alkaliczną i polaryzuje na lewo. Kryształy strychniny nie topią się, lecz zwęglają odrazu w temperaturze  $300^{\circ}$ . Z wodanem potażu ogrzewane wydają chinolinę.

Z nadkwasorodnikiem ołowiu i kwasem siarczanym daje strychnina zafarbowanie ciemno-niebieskie; z chromianem potażu i kwasem siarczanym bardzo piękne zafarbowanie fioletowe (*Otto*). Sole strychniny krystalizują po większej części, są łatwo rozpuszczalne i dają z rodankiem potasu osad krystaliczny pochodzący od trudno rozpuszczalnego rodanku strychninu.

Brucyna  $C_{16}H_{26}N_2O_8 + 8 aq.$  Brucyna krystalizuje w bezbarbne przyzmy, trudno rozpuszczalne w wodzie, łatwo w alkoholu, nierozpuszczalne w eterze. Roztwór jój alkoholowy polaryzuje na lewo. Stężony kwas siarczany farbuję brucynę różowo, następnie zielonawo-żółto. Kwas saletrzany farbuję ją czerwono, wywięzuje saletron metylu (*Laurent i Gerhardt*) i wywołuje tworzenie się kakoteliny; za dodaniem chlorku cyny zafarbowanie czerwone od kwasu saletrzanego staje się fioletowém. Oprócz powyższych reakcyj, różni się jeszcze brucyna od strychniny rozpuszczalnością w alkoholu bezwodnym, następnie tém, że chlor dający osad biały w solach strychniny nie wywołuje osadu tego w solach brucyny, i tém nakoniec, że nadkwasorodnik ołowiu i kwas siarczany, nie dają z brucyną żadnego charakterystycznego zabarwienia.

Antydotów na strychninę i brucynę nie znamy dotychczas. Dekokty garbnikowe pokazały się mało skutecznemi, ponieważ wolny kwas żołądka utworzone garbniany rozpuszcza. Sama strychnina jest z powodu swój trudnej rozpuszczalności słabszą trucizną, od związków jój z kwasami, które w dozie kilkunastu granów, w ciągu kwadransa niezawodną prawie śmierć spowodzają.

Kakotelina  $C_{10} \left\{ \begin{matrix} H_{22} \\ (NO_4)_2 \end{matrix} \right. N_2O_{10}$ , tworząca się przy działaniu kwasu saletrzanego na brucynę jest materją żółtą, trudno rozpuszczalną w wodzie i alkoholu, łączącą się z kwasami i zasadami metalicznemi, ale w ogóle mało jeszcze zbadaną (*Laurent*).

#### WERATRYNA $C_{64}H_{52}N_2O_{16}$ .

Korzeń ciemierzycy białej (*Veratrum album*), i nasienie z *Veratrum Sabadilla* zawierają ten alkaloid. Weratryna krystalizuje w przyzmy bezbarbne, wietrzejące na powietrzu, nierozpuszczalne w wodzie, łatwo rozpuszczalne w spirytusie i w eterze. Za ogrzaniem topi się; jest gwałtowną trucizną, a proszek jój wywołuje silne kichanie. Smak weratryny jest ostry, palący, lecz nie gorzki. Reakcja weratryny jest alkali-



czna. Sole jej krystalizują po części, a z roztworów ich rodanek potasu strąca osad biały. Weratryna używa się w małych dozach jako środek lekarski przeciwko miejscowym paraliżom (*Turnbull*).

W ciemierzycy białej znajduje się obok weratryny jeszcze zasada zwana *Jerwiną*  $C_{60}H_{46}N_2O_6$ . Jerwina jest bezbarwna, krystaliczna, nierozpuszczalna w wodzie. Sole jej są również nierozpuszczalne w wodzie, lecz rozpuszczalne w alkoholu.

#### ATROPINA (Daturyna) $C_{34}H_{23}NO_6$ .

Znajduje się w roślinie *Atropa belladonna* (pokrzyk, wilcza jagoda) i w nasieniu *Datura Stramonium* (bieluń, tondera). Otrzymać ją można z soku wilczej jagody, przez ogrzanie do wrzenia dla ścięcia białka, dodatek małej ilości potażu dla wydzielenia atropiny ze związku, i klócenie z chloroformem, który rozpuszcza całą ilość zasady. Chloroform się zlewa, oddestylowuje, pozostałość rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie siarczanym, strąca z roztworu atropinę przez węglan potażu i przekrystalizowuje z spirytusu.

Atropina krystalizuje w bezbarwne igielki mające połysk jedwabiu, trudno rozpuszczalne w wodzie, łatwo w alkoholu i eterze, topiące się w 90°. Atropina jest silną trucizną i odznacza się działaniem na źrenicę, którą ze wszystkich alkaloidów najmocniej rozszerza. Smak atropiny jest nadzwyczaj gorzki, następnie ostry, prawie metaliczny. Sole atropiny krystalizują z trudnością. Tynktura jodu daje w roztworach atropiny osad brunatny, garbniki osad biały.

*Hyoscyamina*, znajduje się w rozmaitych rodzajach rośliny *Hyoscyamus*, szczególnie w *Hyoscyamus niger* (lulek pospolity, blekot). Krystalizuje w igielki bezbarwne, które w stanie suchości nie mają żadnego zapachu, zwilgocone przybierają odór nieprzyjemny, tytoniowy. *Hyoscyamina* rozpuszcza się w wodzie, jest silną trucizną i rozszerza źrenicę. Reakcja jej jest alkaliczna, sole krystalizują.

*Akonityna*  $C_{60}H_{47}NO_{14}$  (*Planta*). Trucizna rośliny *Aconitum napellus* (Tojad mordownik). Jest proszkiem białym,

rozpuszczalnym w wodzie, alkoholu i eterze; topi się w 80°. Reakcją ma alkaliczną, smak ostry i gorzki. Źrenicę rozszerza. Sole jej są mało znane.

Solanina znajduje się w kielkach kartofli utworzonych w ciemności w *Solanum nigrum*, *tuberosum*, *dulcamara* (psianka, słodkogorz) i t. p. do tego samego rodzaju należących roślinach. Z kielków kartofli leżących w piwnicach, otrzymać można solaninę przez wytrawienie kwasem solnym, strącenie z roztworu przez wapno i wytrawienie osadu spirytusem. Przy odparowaniu spirytusu część solaniny osadza się krystalicznie, część zaś galaretowato. Tę ostatnią otrzymać można również krystalicznie przez powtórne rozpuszczenie w kwasie solnym, strącenie wapnem, wytrawienie spirytusem i krystalizacją.

Solanina jest proszkiem krystalicznym trudno rozpuszczalnym w zimnej wodzie, alkoholu i eterze. W wodzie gorącej rozpuszcza się w dość znacznej ilości. Reakcją ma alkaliczną, smak gorzki; sprowadza drapanie w gardle i działa w znaczniejszych ilościach trująco. Sole jej po większej części nie krystalizują.

Kolchicyna znajduje się w *Colchicum autumnale*, krystalizuje w pryzmy lub igielki rozpuszczalne w wodzie, alkoholu i eterze. Smak ma gorzki, lecz nie palący. W małych już dozach sprowadza rozwolnienie, w większych jest trucizną. Reakcją ma alkaliczną i zdaje się być pierwiastkiem działającym w znanym w farmacyi *Vinum colchici*.

Delfinina znajduje się w *Delphinium Staphisagria* w związku z kwasem jabłkowym. Delfinina nie krystalizuje, jest materią żywicowatą, żółtawą, trudno rozpuszczalną w wodzie. Reakcją ma alkaliczną, smak nieznośny, gorzki i ostry.

Emetyna. Korzeń Ipekakuany zawdzięcza działanie swoje tej zasadzie. Emetyna jest proszkiem żółtawym, ciemniejącym na powietrzu, mało rozpuszczalnym w zimnej wodzie, więcej w gorącej. W 50° się topi. Smak ma słabo gorzki; wewnątrz zażyta sprowadza wymioty. Reakcja emetyny jest alkaliczna. O ile się zdaje, zasada ta nie była jeszcze otrzymaną w stanie zupełnej czystości.

Piperyna  $C_{68}H_{98}N_2O_{12}$ . Znajduje się we wszystkich rodzajach pieprzu; krystalizuje w pryzmy bardzo trudno rozpu-

szczalne w wodzie, łatwo w alkoholu i eterze. Roztwory piperyny nie działają na światło polaryzowane. Piperyna topi się w 100°. Kwas siarczany stężony daje z nią roztwór czerwony, z którego woda strąca napowrót piperynę. Przy ogrzewaniu z wapnem i sodą w 160° piperyna wydaje *piperydynę* i inną jeszcze zasadę, która zdaje się być pikoliną. Piperyna jest słabą zasadą i nie działa trująco na organizm.

Piperydyna  $C_{10}H_{11}N$  (*Cahours*), jest cieczą bezbarwną, gryzącą, zapachu amoniakalnego, ale zarazem przypominającego zapach pieprzu. Z wodą się miesza; wre w 106°. Sole jej krystalizują z łatwością. Piperydyna należy do zasad drugiego szeregu *Hofmana*, bo działaniem jodku metylu, etylu lub amylu daje amoniaki lotne, podobne do niej w własnościach, które dopiero powtórniem działaniem jodków rodników alkoholowych przechodzą w zasady nielotne czwartego szeregu *Hofmana*.

Harmalina  $C_{26}H_{14}N_2O_2$  (*Fritzsche*). Zasada ta znajduje się w nasieniu rośliny *Peganum harmala*, dziko rosnącej w stepowych okolicach południowej Rosyi. Towarzyszy jej zawsze druga zasada zwana *Harminą*  $C_{26}H_{12}N_2O_2$ , różniąca się od harmaliny o 2 rw. *H* mniej i dająca się z niej otrzymać przez ukwasorodnienie.

Harmalina krystalizuje w oktaedry rombowe, jest trudno rozpuszczalna w wodzie i w eterze, łatwiej w alkoholu. Sama przez się harmalina nie ma prawie żadnego smaku, ale sole jej rozpuszczalne mają smak czysto gorzki. Sole harmaliny mają kolor żółty.

Harmina krystalizuje w pryzmy bezbarwne, trudno rozpuszczalne w wodzie, alkoholu i eterze. Roztwory soli harminy mają w stanie rozcieńczonym odcień niebieskawy, w stanie stężonym żółty.

Berberyna  $C_{12}H_{19}NO_{10}$ . W korzeniu berberysu zwyczajnego i *Cocculus palmatus* (korzeń kolumbowy) i w drzewie *Menispermum fenestratum* znajduje się berberyna. Jest to alkaloid krystalizujący w igielki żółtego koloru, trudno rozpuszczalne w wodzie i alkoholu na zimno, ale rozpuszczające się w tych rozczywnikach z łatwością na gorąco. Przez destylację z mlekiem wapiennem wydaje chinolinę. Berberyna używana

być może jako farbnik, i najlepiej ustala się na materyach jedwabnych.

Bebeeryna  $C_{38}H_{21}NO_6$  (*Planta*), znajduje się w korze drzewa *Nectandra Rodiei* i używaną bywa jako surrogat chininy przeciwko febrze.

Bebeeryna jest proszkiem bezkształtnym i bezbarbnym, mało rozpuszczalnym w wodzie, łatwo w alkoholu i eterze. Roztwory mają reakcją alkaliczną i smak gorzki. Topi się w  $198^\circ$ .

Chelidonina  $C_{40}H_{19}N_3O_6$ , znajduje się wraz z chelerytryną w *Chelidonium majus* (jaskólcze ziele). Krystalizuje w tablice bezbarwne, nierozpuszczalne w wodzie, topiące się w  $130^\circ$ . Jest słabą zasadą i nie działa na organizm trująco.

Chelerytryna  $C_{36}H_{17}NO_8$ , strącona z roztworów jej soli przez alkalia ma postać osadu kłaczkowatego, białego, nierozpuszczalnego w wodzie. Proszek jej pobudza do kichania. Sole chelerytryny są czerwone.

Pelozyna  $C_{36}H_{21}NO_6$ , znajduje się w korzeniu rośliny *Pareira brava*; nie krystalizuje, lecz przy odparowywaniu roztworu alkoholowego lub eterycznego pozostaje jako proszek biały, nierozpuszczalny w wodzie. Reakcją ma alkaliczną. Sole jej krystalizują z trudnością.

Menispermina znajduje się wraz z pikrotoxyną w owocach rośliny *Menispermum cocculus* (Kokkelskörner). Krystalizuje w pryzmy bezbarwne. Zdaje się nie być trującą. Pikrotoxyna  $C_{10}H_6O_4$  (?), która podług wszelkiego prawdopodobieństwa jest materyą działającą w owocach wyżej wymienionej rośliny, nie jest alkaloidem, lecz ciałem obojętnym, krystalizującym w pryzmy mające smak gorzki i działanie trujące.

Kuraryna. W truciznie *Kurara*, którą dzicy podróżników stron Ameryki używają do zatruwania swych strzał, a której pochodzenie jest jeszcze niewiadome, znalazł *Boussingault* zasadę organiczną, alkalicznej reakcyi, przedstawiającą masę żółtawą nawpół przejrzystą. Kuraryna jest mało jeszcze zbadana. Rzeczą jest dziwną, że wewnątrz zażyta nie działa trująco, zaś wprowadzona w ranę natychmiast śmierć spowodza.

Kafeina (*Teina*)  $C_{16}H_{10}N_4O_4 + 2aq$ . W kawie, w herbacie chińskiej i herbacie *Paraguay* (z liści rośliny *Ilex paraguay*



szki, które już w 100° sublimują. Z potażem gotowany wywiązuje metyliak.

**Kawa.** Krzew znany pod nazwą *Coffea arabica*, zawiera w owocach swych nasienie, które stanowi to, co powszechnie nazywamy kawą.

Krzew ten należący do rodziny *Rubiaceae* dochodzić może do 30 stóp wysokości, ale w uprawie zwykle utrzymywany bywa w wysokości człowieka, aby tworzenie się owocu przyspieszyć. Z początku uprawiano kawę tylko w Arabii i Egipcie; dopiero z wzrastającą konsumpcją Indye, Brazylii i inne strony Ameryki południowej zwróciły swe usiłowania ku uprawie tej rośliny. Używanie kawy w Europie wzięło początek swój w drugiej połowie siedemnastego wieku, a pierwsza kawiarnia w Paryżu powstała w roku 1672. W 150 lat później zużywano rocznie 60,000,000 funtów kawy w granicach samego Związku Niemieckiego.

Kawa składa się z drzewnika, sernika roślinnego (11 do 15%), tłuszczu (10% — 13%) cukru, gummy, garbnika (kwas kawogarbnikowy i wirydynowy), materij mineralnych (3—5%) i 2 — 3% kawogarbnianu kafeiny. Działanie narkotyczne kawy pochodzi wyłącznie od kafeiny.

Aromat kawy pochodzi od małej ilości właściwego olejku eterycznego, który ma kolor oranżowy i wre w 72°.

Przez palenie nadaje się ziarnom kawy kruchość (przez co łatwiej mogą być sproszkowane), aromat się powiększa, cukier przechodzi w karamel, i niektóre materje nierozpuszczalne w rozpuszczalne. Przepalenie kawy pociąga za sobą stratę aromatu, zwęglenie drzewnika, stratę na kafeinie, wywiązanie nieprzyjemnego zapachu z rozkładu tłuszczu i sernika roślinnego. Kolor kawy palonej powinien być jasno-brunatny, a nie brunatno-czarny. Palenie samo powinno się odbywać w naczyniach zamkniętych.

**Herbata** jest suszonym liściem dwóch rodzajów jednej i tej samej rośliny, *Thea chinensis* i *indica*. Wprowadzoną została do Europy na początku siedemnastego wieku. Chiny południowe są ojczyzną herbaty; stąd przeniesiono uprawę jej w ostatnich czasach do Brazylii, Jawy i Indyj wschodnich, ale produkowane w krajach tych ilości są zupełnie mało znaczące

w porównaniu do produkowanych w Chinach. Krzew herbaty dochodzi wysokości człowieka, w trzecim roku istnienia daje pierwszy zbiór, po siódnym roku musi być obcięty, bo liść starzej lodygi staje się twardym; po cztero a najwyżej sześciopięć razy obcięciu roślina obumiera.

Zbiór liści odbywa się trzy razy do roku: w połowie kwietnia, w czerwcu i w lipcu. Jeden krzew daje około dwóch funtów herbaty.

W handlu rozróżniają herbatę czarną i zieloną; dwa te gatunki pochodzą wszakże z jednego rodzaju liści i różnią się tylko sposobem ich przygotowania. Herbata czarna otrzymuje się przez słabe przypalenie liści na wolnym ogniu, zielona przez macerację liści w parze wodnej i wysuszenie. W drugim razie temperatura jest niższa niż w pierwszym, ale i czarna herbata nie zostaje ogrzana nawet do punktu wrzenia wody. Dobre gatunki herbaty zielonej mają kolor jasny, i z tego powodu nieraz Chińczycy fałszują gatunki podlejsze, przez dodatek farby złożonej z farbnika organicznego żółtego i z błękitu pruskiego. Dla oddalenia tej farby dobrze jest nalać herbatę przed użyciem zimną wodą i wodę zlać; farba pozostaje w niej w zawieszeniu i tym sposobem oddalona być może. Zwyczaj ten przy robieniu herbaty bardzo powszechny, mniej jest potrzebny i mniej używany u nas, gdzie konsumpcja herbaty czarnej daleko jest znaczniejsza od konsumpcji herbaty zielonej.

Herbata zawiera 8 — 10% wody, 4 — 5½% soli mineralnych takich jak je w ogóle rośliny zawierają, 18 — 25% drzewnika; reszta zaś materij organicznych herbaty, składająca się z sernika roślinnego, garbnika, kafeiny, gummy, wosku, chlorofilu i aromatycznego olejku właściwego herbacie, przechodzi przy naparzeniu herbaty po większej części w napar zrobiony, i nadaje napojowi własności charakterystyczne i smak przyjemny, którym się on odznacza.

Ilość garbnika w herbacie jest znaczna (13 — 18%); garbnik ten wymaga do rozpuszczenia w wodzie dłuższego z nią zetknięcia, i dlatego herbata, która długo stoi lub przez wygotowanie przyrządzoną została, ma smak ściągający. nieprzyjemny.

Olejek eteryczny herbaty ma kolor cytrynowo-żółty, z łatwością krzepnie i brunatnieje na powietrzu. Zapach i smak herbaty posiada on w wysokim stopniu. Ilość jego dochodzi  $\frac{1}{2}$  — 1%.

Ilość kafeiny w herbacie dochodzi 6% (*Peligo*). Herbata równie jak kawa zawdzięcza głównie kafeinie swoje podniecające i ożywiające własności. Kawa wszakże będąc jako napój odwarem (*decoctum*) zawiera w rozpuszczeniu daleko więcej pożywnych części niż herbata, która jako napar (*infusum*) za pożywienie o tyle tylko prawie uważaną być może, o ile zawiera cukru do osłodzenia jej użytego.

Mongolowie i Kalmycy używają jako pożywienie, herbaty osobno przyrządzanej i znaniej pod nazwą «herbaty cegielkowej» (*кирпичной чай*). Herbatę tę wyrabiają Chińczycy z liści grubych, ztwardniałych, i z łodyg pomniejszych, zarabiając je z surowicą świeżej krwi wołowej na małe cegielki. Mongolowie cegielki te gotują z wodą, dodają trochę mąki, tłuszczu i soli, a w razie niedostatku tej ostatniej, pewną ilość popiołu drzewnego i pokarm tak przyrządzony pożywają. Pokarm ten tak powszechnie jest w tamtych stronach Azji średniej używany, że władcy mandżurscy wypłacali żołd żołnierzom swoim w herbacie cegielkowej, która ogólnie nawet jako moneta w krajach tych kursuje.

O ile kafeina jest dla człowieka pociągającym środkiem narkotycznym, przekonujemy się z tego, że w południowej Ameryce, używane są powszechnie do robienia podobnego herbaty naparu liście rośliny *Ilex Paraguayensis*. Amerykanie zwracając się do tej rośliny jako surrogatu herbaty nie robili rozbiorów chemicznych, a jednak liście z *Ilex Paraguayensis* zawierają przeszło 1% kafeiny.

Europa i Ameryka zużywają rocznie około 1,000,000 centnarów herbaty.

#### TEOBROMINA $C_{14}H_8N_4O_4$ .

Alkaloid ten znajdujący się w bóbie kakao, który daje nam czekoladę, napój niespirytusowy najwięcej po kawie i her-



bacie używany, dziwnym wypadkiem dowodzącym doskonałości instynktu ludzkiego, należy do jednego jednorodnego szeregu z kafeiną. Teobromina różni się od kafeiny tylko o  $C_2H_2$  mniej, a z opisu rozmaitych ciał organicznych do wspólnego szeregu należących, widzieliśmy jak ciała te, szczególnież tuż obok siebie stojące, pod względem wszelkich własności podobne są do siebie.

Teorya więc jednorodnych szeregów usprawiedliwia i tłumaczy użycie czekolady.

Dla otrzymania teobrominy wytrawia się kakao wodą wrzącą, strąca materye obce octanem ołowiu, nadmiar ołowiu oddala siarkowodorodem, odparowuje do suchości i wyciąga z pozostałości teobrominę przez alkohol.

Teobromina jest proszkiem białym, krystalicznym, smaku słabo-gorzkiego. W  $290^\circ$  sublimuje bez rozkładu. W wodzie, alkoholu i eterze jest rozpuszczalna, ale dość trudno. Chlor wywiera na nią podobne zupełnie działanie jak na kafeinę.

Roślina *Theobroma Cacao*, której nasienie jest materyą pierwotną do wyrabiania czekolady służącą, rośnie w podrównikowych stronach Ameryki i w Indyach Zachodnich. Jest to drzewo niskie, wydające mięsiste owoce, z których każdy zawiera 25 ziarn kakao. Ziarna te zawierają wiele tłuszczu stałego (43 do 50%), białko, gumę, krochmal, teobrominę i sole mineralne.

Czekolada jest mieszaniną palonego i obranego z łupiny kakao, z cukrem i korzeniami. Mieszaninę tę robi się na ciepło dla stopienia tłuszczu, a następnie formuje się masę w tabliczki.

#### ALKALOIDY ZWIERZĘCE.

##### KREATYNA $C_8H_9N_3O_4$ (*Liebig*).

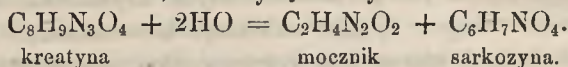
Podając skład mięsa (Cz. I. str. 96) przytoczyliśmy między innymi ciałami kreatynę i kreatyninę.

Kreatyna  $C_8H_9N_3O_4 + 2 aq.$  znajduje się oprócz w cieczy mięsnej jeszcze i w świeżej urynie; otrzymaną być mo-

ze z wyciągu wodnego mięsa, przez ogrzanie dla strącenia białka, strącenie kwasu fosforowego przez wodę barytową i odparowanie do krystalizacyi. Osadzające się kryształy mogą być oczyszczonemi za pomocą węgla zwierzęcego. Kreatyna nie ma żadnej reakcyi na papierki odczynnikowe, ale łączy się z kwasami.

Kreatyna krystalizuje w pryzmy bezbarbne, rozpuszczalne w wodzie i w alkoholu, nierozpuszczalne w eterze. W 100° traci wodę krystalizacyi, w wyższej temperaturze topi się i rozkłada.

Działaniem mocnych kwasów przechodzi przy ogrzaniu w kreatyninę, od której różni się w składzie tylko o 2HO więcej. Przez gotowanie z wodą barytową rozkłada się kreatyna na mocznik i alkaloid, sarkozyną zwany:



Kreatynina  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$ , znajduje się wraz z kreatyną chociaż w mniejszej ilości w cieczy mięsnej i w urynie, i może być otrzymaną sztucznie działaniem kwasów na kreatynę lub przez fermentacyą roztworu wodnego kreatyny. W urynie też zgniliej nie ma już kreatyny, ponieważ ta zupełnie przy gniciu przechodzi w kreatyninę. Najobficiej zawiera kreatyninę, mocz cielęcy, w którym zasada ta zawsze towarzyszy allantoinie.

Kreatynina jest zasadą silnej alkalicznej reakcyi, krystalizuje w słupy bezbarbne, łatwo rozpuszczalne w wodzie, trudniej w alkoholu. Chlorek cynku strąca roztwór kreatyniny wydając z nią związek nierozpuszczalny; w roztworach kreatyny chlorek cynku nie daje osadu.

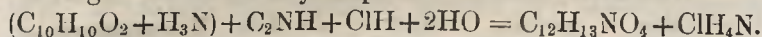
Sarkina  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$ . Zasadę tę znalazł niedawno *Strecker* w lugu pokrystalicznym, pozostającym po otrzymaniu kreatyny z cieczy mięsnej.

Sarkina jest proszkiem białym, rozpuszczalnym w wodzie, trudniej w alkoholu. Na papierki odczynnikowe nie działa, ale z kwasami daje sole krystalizujące. W temperaturze wyższej od 150° rozkłada się, wydając kwas pruski.

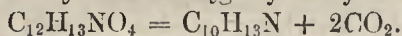
Sarkozyna  $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_4$  (*Liebig*), tworzy się jak wyżej powiedzieliśmy, przy gotowaniu kreatyny z wodą baryty. Sarkozyna krystalizuje w listki bezbarbne, łatwo rozpuszczalne w wo-

dzie, trudniej w alkoholu, nierozpuszczalne w eterze, topiące się w 100° i ulatniające się w wyższej temperaturze bez rozkładu. Z kwasami się łączy, ale na papierki odczynnikowe nie działa. Sarkozyna jest izomeryczną z uretanem i z alaniną.

Leucyna  $C_{12}H_{13}NO_4$  tworzy się przy gniciu sernika i glutenu, przy gotowaniu materij proteinowych i w klej zmienionych z kwasem siarczanym, lub przy działaniu stopionego wodoru potażu na te materje. Obok tyrozyny, leucyna jest powszechnym produktem rozkładu rozmaitych materij rogowych, przy długim gotowaniu ich z rozcieńczonym kwasem siarczanym. Znaleziono już kilkakrotnie leucynę w wątrobie i w urynie w stanach nienormalnych organizmu. Sztucznie można złożyć leucynę, przez ogrzewanie kryształów aldehydamoniaku walerowego z kwasem solnym i pruskim:

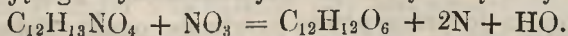


Leucyna krystalizuje w białe, delikatne łuszczyki, tłuste w dotknięciu, łatwo rozpuszczalne w wodzie, trudniej w alkoholu, nierozpuszczalne w eterze; topi się w 170°, przy ostrożnem ogrzewaniu sublimuje w wyższej temperaturze bez rozkładu. W 200° rozkłada się na kwas węglany i amylak (*Schwanert*).



leucyna                      amylak.

Działaniem nadkwasorodnika ołowiu leucyna wydaje aldehyd masłowy i amoniak, działaniem kwasu siarczanego i braunszteinu, cyanek butylu (waleronitryl) kwas węglany i wodę, działaniem wodoru potażu, waleran potażu, amoniak i wodoród. Przez traktowanie leucyny kwasem saletrowym, powstaje obok wywięzującego się azotu nowy kwas zwany leucynowym:



leucyna

ks. leucynowy.

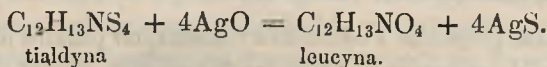
Zachowanie to odpowiada ogólnemu zachowaniu się amidów względem kwasu saletrowego, i dowodzić się zdaje, że leucyna jest anidem kwasu leucynowego; kwas ten, mało zbadany jest cieczą oleistą, rozpuszczalną w alkoholu i eterze, i dającą z zasadami związku krystalizujące.

Tyrozyna  $C_{18}H_{11}NO_6$  tworzy się obok leucyny w wyżej wymienionych procesach; znaleziono ją również w wątrobie, śledzionie, gruczole brzuszno-ślinnym i w moczu w stanach



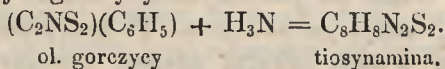


Tialdyna przechodzi rzeczywiście działaniem świeżo strąconego kwasorodku srebra w leucynę, wymieniając swą siarkę na kwasoród.



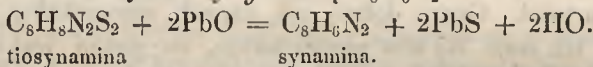
Tialdyna przedstawia bezbarwne kryształy, trudno rozpuszczalne w wodzie, łatwo w alkoholu i eterze, mające zapach nieprzyjemny i dające się destylować z parami wodnymi. Kryształy topią się w 43°. Na papierki odczynnikowe tialdyna nie wywiera żadnego działania, ale z kwasami daje związki krystalizujące. Aldehydamoniaki jednorodne z aldehydamoniakiem octowym, dają działaniem siarkowodorodu odpowiednie tialdynie zasady.

Tiosynamina  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2$ . Tworzy się działaniem amoniaku na olejek gorczycy:



Kryształuje w słupy bezbarwne, posiadające smak gorzki, zapachu żadnego, topiące się w 70° i rozkładające w wyższej temperaturze. W wodzie jest trudno rozpuszczalna, łatwo w alkoholu i eterze; na papierki odczynnikowe nie działa; z kwasami się łączy.

Działaniem kwasorodku ołowiu, tiosynamina wydaje siark ołowiu i nową zasadę *Synaminę*  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$ .



Kryształy synamininy są bezbarwne, łatwo rozpuszczalne w wodzie, reakcyę mają alkaliczną, topią się w 100°, w 160° rozkładają wywięzując amoniak. Olejek gorczycy wydaje działaniem wodoru kwasorodku ołowiu, zasadę zwaną *synapoli-ną*  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ . Zasada ta krystalizuje w luszczyki tłuste w dotknięciu, łatwo rozpuszczalne w wodzie. Reakcyę ma alkaliczną.

Cystyna  $\text{C}_6\text{H}_7\text{NS}_2\text{O}_4$ , znajduje się czasem w kamieniach moczowych. Kryształuje w tablice sześciennie; jest trudno rozpuszczalna w wodzie, nierozpuszczalna w alkoholu, rozpuszcza się w kwasach mineralnych i alkaliach. Za ogrzaniem topi się, a później rozkłada, wydając dymy zapachu czosnku.



kaloidu pozostanie w wodnym roztworze. Wodny ten roztwór odparowuje się do suchości, i wytrawia alkoholem bezwodnym; materye w alkoholu bezwodnym nierozpuszczalne pozostaną, a sole alkaloidów w alkoholu tym się rozpuszczą. Roztwór alkoholowy odparowuje się do suchości, pozostałość rozpuszcza się w małej ilości wody, dodaje sproszkowanego dwuwęglanu sody dla strącenia alkaloidu, nalewa pięcioma częściami eteru i klóci. Roztwór eteryczny daje po odparowaniu alkaloid szukany w niezupelnój jeszcze czystości. Dla oczyszczenia, nalewa się go wodą, zawierającą jedną piątą kwasu siarczanego, i roztwór siarczanu klóci z eterem, póki eter nabiera jakiegokolwiek koloru od obcych domieszkań rozpuszczających się w nim. Po zlaniu nieczystego eteru, który siarczanów alkaloidów organicznych prawie zupełnie nie rozpuszcza, strąca się powtórnie alkaloid przez dodatek węglanu sody, nalewa eterem dla rozpuszczenia uwolnionego alkaloidu, i ostatecznie odparowuje, przyczem alkaloid pozostaje w stanie chemicznej czystości.

Jak z opisu powyższego widzimy, droga do otrzymania szukanego alkaloidu jest dość długa i mozolna, ale tylko w stanie krystalicznym lub w stanie zupełnej czystości dają alkaloidy organiczne z rozmaitemi odczynnikami reakcyje wyraźne i nieomyślne, chociażby tylko ślady ich do reakcyi tych były użyte.

Jeżeli alkaloid szukany był lotny, to pozostałość po odparowaniu ostatecznego eterycznego roztworu, ma postać olejnych pasków cieczy, które powoli spływają do kupy i w temperaturze ciepłej ręki już wydają zapach alkaloidowi właściwy. Jeżeli alkaloid był stały, otrzymuje się go w kryształkach bezbarwnych prawie, lub w postaci bezkształtnej masy. Z pozostałościami temi, próbuje się, w jakimkolwiek porządku, stosownie do podejrzenia jakie się powzięło, pojedynczych charakterystycznych reakcyj, na dochodzenie alkaloidów używanych. Ziarnko wielkości lebka od szpilki, rozpuszcza się na szkiełku zegarkowém w stężonym kwasie siarczanym, i dodaje kawałek chromianu potażu; zafarbowanie fioletowe przekonywa o bytności strychniny. Ziarnko rozpuszcza się w roztworze kwasu jodnego; kolor żółty, którą ciecz przybiera, zapach od wydzielonego jodu i osad niebieski z krochmałem o wydzieleniu jodu przekonywający, sprowadzają podejrzenie o bytności morfiny;



podejrzanie to staje się pewnością, jeżeli kawałek pozostałości rozpuszczony w wodzie, za dodaniem kropli kwasu solnego i chlorku żelaza daje zafarbowanie niebieskie. Brucyna daje z kwasem saletrzanym zafarbowanie czerwone, po dodaniu chlorku cyny niebieszczejące; weratryna daje z kwasem siarczanym zafarbowanie czerwone, kolchicina z kwasem saletrzanym stężonym fioletowe, narkotyna z kwasem siarczanym stężonym do którego dodano trochę kwasu saletrzanego, zafarbowanie ciemno-czerwone i t. d.

#### GLUKOIDY.

Ciała do rodziny tej należące, w świecie roślinnym bardzo powszechne, odznaczają się tą ogólną własnością, że działaniem kwasów, alkaliów lub właściwych fermentów, rozpadają się (przyjmując pewną ilość równoważników wody) na cukier owocowy (ząd nazwa «glukoidy» od «*glucose*») i inne materye, mające zwykle własności słabo kwasowe, rzadko obojętne. Do téjto rodziny należą kwasy garbnikowe, czyli pospolicie tak zwane «garbniki,» odznaczające się szczególnie swoim smakiem ściągającym, i nierozpuszczalnością ich związków z kwasorodkami metalów ciężkich, i związków ze skórą zwierzęcą, a w szczególności z jej materyami w klój zmiennymi i materyami proteinowemi.

Garbowanie skór zwierzęcych ma na celu utworzenie związków garbnika z materyami proteinowemi i w klój zmiennymi, wytrzymałych na wpływy atmosferyczne, ażeby materye proteinowe lub w klój zmienne przechodzące w stanie wolnym z nadzwyczajną szybkością w gnicie, nie sprowadziły w krótkim czasie zupełnego zniszczenia skóry zwierzęcej. Garbniki złożone są z węgla, wodorodu i kwasorodu, nie mają żadnego zapachu, są stale w zwyczajnej temperaturze i po większej części nie krystalizują; rozpuszczają się w wodzie, z alkaloidami organicznymi dają związki trudno rozpuszczalne, z solami kwasorodniku żelaza osady czarno-niebieskie, zielone, lub brunatno-zielone.

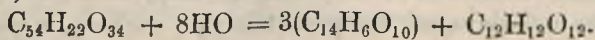
KWAS GALLOGARBNIKOWY  $C_{34}H_{22}O_{34}$ .

Kwas ten znajduje się w gallasie i innych częściach drzewa *Quercus infectoria*, w sumachu i w gallasie chińskim. Gałki gallasowe są naroślami gałązek wyż wspomnianego drzewa, spowodowanymi przez ukąszenie osobnego owadu, zakładającego w nich swoje jaja. Kora naszego dębu (*Quercus robur*) zawiera garbnik bardzo podobny, ale nie identyczny z kwasem gallogarbnikowym.

Otrzymuje się kwas gallogarbnikowy przez wytrawienie sproszkowanego gallasu eterem, wodę zawierającym. Po dwudziestu czterech godzinach tworzą się dwie warstwy, z których górna często eteryczna zawiera mało garbnika, dolna zaś wodna jest stężonym jego roztworem. Przez odparowanie w próżni i powtórne rozpuszczenie w eterze wodę zawierającym, można otrzymać czysty kwas gallogarbnikowy.

Kwas ten jest proszkiem białym lub blado-żółtawym, bezkształtnym i błyszczącym. Smak ma silnie ściągający, zapachu żadnego, czerwień mocno lakmus, rozpuszcza się w wodzie, alkoholu i eterze. Roztwór eteryczny za dodaniem małej ilości wody rozpada się na dwie warstwy: górną eteryczną, która jest rozcieńczonym roztworem garbnika, i dolną wodną, która jest stężonym roztworem garbnika. Kwas garbnikowy nie rozpuszcza się w olejkach eterycznych ani tłustych. Za ogrzaniem topi się i w temperaturze  $210^{\circ}$  —  $215^{\circ}$ , wydaje kwas pyrogalusowy, kwas węglany i rozmaite produkta przypalone, pozostałość zaś czarna składa się głównie z ciała humusowego, zwanego kwasem gallohumusowym.

Przez gotowanie z rozcieńczonym kwasem siarczanym lub solnym, kwas gallogarbnikowy rozpada się na kwas gallusowy i cukier;



ks. gallogarbnikowy                      ks. gallusowy                      cukier.

Roztwór wodny kwasu gallogarbnikowego w stanie rozcieńczonym absorbuje kwasoród z powietrza, i wydając kwas węglany przechodzi powoli w roztwór kwasu gallusowego. Rozkład ten zostaje przyspieszonym w obecności wszelkiego



*figallusowy* ( $C_{14}H_6O_{10} = C_{14}H_4O_8 + 2HO$ ). Kwas saletrzany ukwasaradnia kwas gallusowy na kwas szczawiowy.

Kwas gallusowy nie strąca roztworu kleju, (wyjąwszy w obecności gummy) ani alkaloidów roślinnych. Sole kwasorodniku żelaza farbują ciemno-niebiesko. Z roztworów srebra i złota redukuje metale. Kwas gallusowy jest trzyczasadowy.

#### KWAS PYROGALLUSOWY $C_{12}H_6O_6$ .

Kwas ten otrzymuje się przez destylacją kwasu gallogarbnikowego lub gallusowego w temperaturze 210 — 215°. Kryształizuje w białe łuszczyki rozpuszczające się w 2½ cz. wody, trudniej w alkoholu i eterze. Topi się w 115°, wre i sublimuje w 210°, a w 250° rozpada się na wodę i kwas gallohumusowy.



ks. pyrogallusowy

ks. gallohumusowy.

Suchy kwas pyrogallusowy nie zmienia się na powietrzu, roztwór jego absorbując kwasoród z powietrza rozkłada się dość prędko i brunatnieje, szczególnie w wyższej cokolwiek temperaturze. Za dodaniem alkaliów roztwór kwasu pyrogallusowego tak szybko połyka kwasoród, że używać go można do analiz eudiometrycznych (*Liebig*); między utworzonymi brunatnymi produktami, przeważa po ukończeniu reakcyi węglan i octan potażu.

Z mlekiem wapiennym kwas pyrogallusowy daje piękne zafarbowanie czerwone, które wszakże prędko brunatnieje. Sole kwasorodku żelaza dają z nim zafarbowanie niebieskie, sole kwasorodniku żelaza, czerwone.

Chlor czerwieni kwas pyrogallusowy; kwas siarczany rozcieńczony czerwieni go również z początku, później brunatni. Kwas pyrogallusowy redukuje sole metali szlachetnych.

Kwas pyrogallusowy nie czerwieni lakmusu, ale rozkłada węglany alkaliów. Kwas pyrogallusowy używa się w fotografii.

W pleśniejącym na powietrzu wodnym wyciągu gallusu, znajduje się jeszcze oprócz kwasu gallusowego, kwas zwany *ellagowym* ( $C_{28}H_6O_{16} + 4 aq$ ). Kwas ten stanowi również, jak to *Wöhler* pokazał, główną część składową najznaczniejszej li-

czby tak zwanych kamieni bezoarowych. Kamienie te są konkretyami kiszek zwierząt roślinożernych i na Wschodzie uważane są za szacowny środek lekarski (!).

Kwas ellagowy jest proszkiem blado-żółtym, krystalicznym, trudno rozpuszczalnym w wodzie i alkoholu, nierozpuszczalnym w eterze. Z chlornikiem żelaza daje zafarbowanie z początku zielone, następnie czarno-niebieskie.

#### KWAS MOROGARBNIKOWY $C_{36}H_{16}O_{20}$ .

Znajduje się wraz z kwasem morynowym w drzewie żółtym (Gelbholz, *Morus tinctoria*). Jasno-żółty, krystaliczny proszek, smaku słodkiego i zarazem ściągającego, rozpuszczalny w wodzie, alkoholu i eterze. Kwas morogarbnikowy topi się w  $200^{\circ}$ , a w  $270^{\circ}$  rozkłada się, wydając między innymi produktami alkohol fenylowy. Klej i skóra zwierzęca strącają kwas morogarbnikowy zupełnie z jego roztworów. W mieszaninie soli kwasorodku i kwasorodniku żelaza, kwas ten daje osad zielono-czarny. W alkaliach i węglanach alkaliów rozpuszcza się na ciecz żółtego koloru. Kwasy rozcieńczone rozkładają go i wywołują tworzenie się kwasu *rufimorynowego*, który podobnie jak kwas rufigallusowy przedstawia kłaczki czerwone, łatwo rozpuszczalne w alkoholu.

Kwas morynowy, którego związek z wapnem osadza się po oziębnięciu wyciągu wodnego żółtego drzewa, jest proszkiem białym, krystalicznym, żółkniejącym cokolwiek na powietrzu. Kwas morynowy jest trudno rozpuszczalny w wodzie, łatwo w alkoholu i eterze. Skład empiryczny kwasu morynowego zdaje się być ten sam co kwasu morogarbnikowego. W alkaliach rozpuszcza się kwas morynowy na cieczy żółte. Kleju z roztworu nie strąca, skórę zwierzęcą farbuje żółto, chlornik żelaza czerwono.

#### KWAS KAWOGARBNIKOWY $C_{70}H_{38}O_{34}$ (?).

Kwas ten zawarty w kawie, i w herbacie paragwajskiej, jest masą żółtawą, krystalizującą czasem grudkowato. W wodzie

jest łatwo rozpuszczalny, trudno w alkoholu. Smak ma ściągający. Lakmus czerwieni. W wyższej temperaturze zwęglą się, wydając zapach palonej kawy.

Przy destylacji z kwasem siarczanym i braunsztejmem kwas kawogarbnikowy wydaje chinon. W potażu i w amoniaku rozpuszcza się na ciecz żółtą; roztwór amoniakalny zwielenie na powietrzu, a kwas kawogarbnikowy w nim zawarty przechodzi w wirydynowy. Kwas kawogarbnikowy nie strąca roztworu kleju, z solami kwasorodniku żelaza daje osad zielony, z solami kwasorodku po dodaniu amoniaku osad czarny.

Kwas wirydynowy  $C_{28}H_{14}O_{16}$  (?). Znajduje się w związku z wapnem w kawie i tworzy się jak wyżej przytoczyliśmy z kwasu kawogarbnikowego. Jest masą brunatną, bezkształtną. Alkalia dają z nim zafarbowanie zielone.

#### KWAS CHINOGARBNIKOWY.

Znajduje się obok kwasu chinowego w korach chinu. Jest to masa jasno-żółta, hygroskopowa, łatwo rozpuszczalna w wodzie, alkoholu i eterze. Smak ma ściągający. Roztwór wodny kwasu chinogarbnikowego absorbuje kwasoród z powietrza (szczególniej w obecności alkaliów) i osadza czerwień chinową (p. farbniki). Kwas chinogarbnikowy strąca roztwory kleju, materij proteinowych i krochmalu. Sole kwasorodniku żelaza farbuje zielono.

#### KWAS KATECHOWY $C_{34}H_{18}O_{14} + 6 \text{ aq.}$

W handlu znajduje się pod nazwiskiem «Katechu» materia brunatna, twarda, używana w garbarstwie, która jest ekstraktem wodnym drzewa «*Acatia Catechu*» rosnącego w Indiach Wschodnich. Głównymi częściami składowymi katechu, jest kwas katechowy i powstający z niego przez działanie powietrza kwas katehogarbnikowy.

Kwas katechowy krystalizuje w białe igielki, trudno rozpuszczalne w zimnej wodzie, ale łatwo we wrzącej, w alkoholu

i w eterze. Igielki te tracą w 100° wodę krystalizacyi, następnie żółkną, w 217° topią się i rozkładają, wydając wodę, kwas węglany, kwas oksyfenowy ( $C_{12}H_3(NO_4)_3O_4$ ) i oleje przypalone. Kwas katechowy daje z alkaliami gryzącemi roztwór żółty; z węglanów alkaliów, kwasu węglanego nie wypędza. Roztworu kleju nie strąca, sole kwasorodniku żelaza farbują zielono.

Kwas katechogarbnikowy jest masą brunatną, żywicowatą, rozpuszczalną w wodzie, alkoholu i eterze. Smak ma ściągający; roztwór kleju strąca, z solami kwasorodniku żelaza daje osad zielony.

Kwas oksyfenowy  $C_{12}H_3(NO_4)_3O_4$ , zawierający 2 rw. O więcej niż kwas trzynitrofenylowy, i tworzący się przy rozkładzie kwasu katechowego, powstaje także i przy działaniu kwasu saletrzanego na asafetydę, fernambuk, ekstrakty drzewa żółtego i sandałowego, peuceaninę, i t. p. materye. Znajduje on się między produktami suchej destylacyi drzewa, w ocie drzewnym (*Buchner*).

Kwas oksyfenowy krystalizuje w blado-żółte słupy lub tablice, dość trudno rozpuszczalne w wodzie, łatwo w alkoholu i eterze. Smak ma gorzki i ściągający. W solach żelaza daje zafarbowanie zielone, które za dodaniem alkaliów przechodzi w fioletowe.

Pod nazwiskiem «*Kino*» znajdują się w handlu ekstrakty rozmaitych drzew podrównikowych, zawierających garbniki do powyższych bardzo podobne i w garbarstwie używane.

Garbarstwo. Skóry zwierzęce nie mogą w stanie naturalnym służyć do żadnego użytku technicznego. Sprzeciwia się temu łatwość z jaką przechodzą w gnicie w stanie świeżym, wilgotnym, i utrata giętkości, która następuje zaraz po ich wysuszeniu. Garbowanie więc skór ma na celu utworzenie związków trwałych materyj w klej zmiennych i proteinowych, z dodaniem umyślnie kwasami garbnikowemi, zabezpieczenie przez to skóry od gnicia i nadanie jej giętkości i miękkości potrzebnej. Oprócz garbników używają jeszcze w tym samym celu, nasycania skór zwierzęcych solami glinki (bialoskórnicstwo), lub nasycania tłuszczem (safiany).

Najważniejszymi materyalami do otrzymywania kwasów garbnikowych, są gałki gallasowe i kora dębowa. Oprócz te-

go używane są jeszcze sumach, katechu, kino i t. p. materye. Galki gallasowe, jakieśmy już wspominali, powstają, przez ukłucia miękkich części dębów, które samice insektu «Cynips» robią dla złożenia swoich jajek. Po tém zranieniu gałęzi tworzy się chorobliwa narośl stanowiąca właśnie gałkę gallasową. W handlu rozróżniają głównie gatunki gallasu azyatyckie i europejskie. Azyatyckie a szczególnie gallas z Alepu, Smyrny, gallas mossulski i trypolitański są najbardziej szacowane i najbogatsze w garbniki.

Skóry mające być poddane garbowaniu, muszą być poprzednio wymoczone w czystej wodzie, następnie oswobodzone za pomocą nożów tępych, od wszelkich nieczystości, i nakoniec przez kilkatygodniowe działanie wapna, albo kilkunastodniową fermentacją, pozbawione włosów w nich siedzących. Po ukończeniu tych operacyj poddaje się skórę działaniu wody zawierającej małą ilość kwasu siarczanego, lub alkali ( $\frac{1}{1000}$ ). Skóra przez moczenie to, grubieje i staje się zdolniejszą do przyjęcia garbnika. Samo garbowanie odbywa się w dwojaki sposób: albo skóry ułożone zostają na przemian z warstwami kory dębowej i tak włożone pod wodę; albo zanurza się skóry odrazu w poprzednio już zrobiony wyciąg wodny kory dębowej. Dwie te metody na pozór prawie nieróżniące się od siebie dają jednak skóry bardzo odmienne. Pierwsza metoda (stara) wymaga daleko więcej czasu nim skóra stanie się zupełnie ugarbowaną, ale daje skóry trwalsze jak druga, która w krótszym czasie przyprowadza proces garbowania do skutku. W przyrządzonych na to dołach ułożone skóry z korą dębową, pozostawać muszą 4 — 10 miesięcy, przez któryto czas zwykle raz jeden świeżo się przekładają. Jeżeli po tym czasie przecięta wskrós skóra jest wewnątrz błyszcząca, garbowanie jest skończone. W wyciągu kory dębowej garbowane skóry, są gotowe zwykle po 6 do 12 tygodniach.

Tak znakomita strata czasu, a przez to strata procentu na nieruchomym kapitale (\*), przy garbowaniu skór zachodząca

---

(\*) Produkcya skór w Europie wynosiła w roku 1850, 360 milionów funtów, wartości 150 milionów rubli srebrem.



oddawna zwracała uwagę techników na siebie. Pomimo najrozmaitszych jednak starań i wprowadzenia wielkiej liczby metod prędkiego garbowania, zasadzających się to na częstym zmienianiu wyciągu kory dębowej, to na użyciu ciśnienia i t. p. środków, nie zdaje się żeby dotychczas jaka nowa metoda dająca w krótkim czasie dobrą skórę, ogólniej zastosowaną została. W ostatnich latach P. *Köchlin* w Strasburgu, wziął patent na prędkie garbowanie skór w naczyniach zawierających wyciąg kory dębowej i obracających się około swój osi z pewną szybkością.

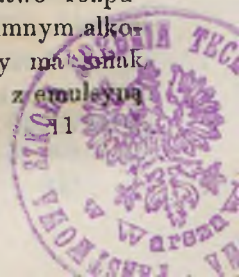
P. *Köchlin* urządził na tej zasadzie, znaczną bardzo fabrykę; skóry jego są piękne, dotychczas wszakże postępowanie to jeszcze nie mogło być ogólnie ocenionem.

#### AMYGDALINA $C_{40}H_{27}NO_{22}$ .

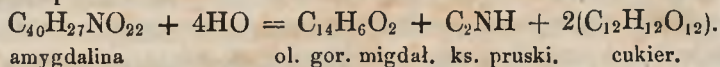
Amygdalina znajduje się powszechnie w rozmaitych częściach roślin do rodziny *Drupaceae* należących. W najznaczniejszej ilości zawierają ją migdały gorzkie, następnie pestki brzoskwini, moreli i wiśni, i liście wiśni laurowej. Amygdalinie towarzyszy zawsze w tych roślinach, w osobnych komórkach, materya zwana emulsyną, która pod względem składu zdaje się zbliżać do materyj proteinowych, a na amygdalinę ma działanie specjalnego fermentu. Emulsyna jest w stanie odosobnionym mało znana; *Bull* otrzymał ją z migdałów słodkich, (które nie zawierają amygdaliny) w postaci materyi gumowatej, brunatnej, tracącej działanie swe na amygdalinę przez zagotowanie z wodą.

Dla otrzymania amygdaliny wyprasowuje się gorzkie migdały dla oddalenia tłuszczu, i wytrawia następnie spirytusem; roztwór spirytusowy amygdaliny stęża się, i dodaje eteru w którym amygdalina jest nierozpuszczalna; osadzające się kryształy myje się eterem i przekrystalizowuje z alkoholu.

Amygdalina krystalizuje w białe łuszczyki, łatwo rozpuszczalne w wodzie i gorącym alkoholu, trudno w zimnym alkoholu, nierozpuszczalne w eterze. Roztwór wodny ma smak gorzki i polaryzuje światło na lewo. W zetknięciu z emulsyną

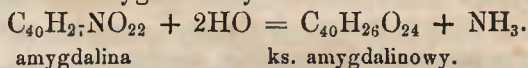


i wodą amygdalina rozpada się na olejek gorzkich migdałów, kwas pruski i cukier:



Działaniem środków ukwasaradniających, amygdalina wydaje olejek gorzkich migdałów, kwas benzoesowy, kwas węglany, kwas mrówkowy i amoniak.

Działaniem kwasu solnego wydaje kwas migdałowy i salmiak. Przez gotowanie z roztworami alkaliów przechodzi amygdalina w kwas amygdalinowy i amoniak:



Kwas amygdalinowy jest masą gumowatą, niekrystalizującą, rozplywającą się na powietrzu.

#### SALICYNA $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_{14}$ .

Salicyna znajduje się w korze brzozy i topoli, i nadaje tym korom właściwy smak gorzki. Znaleziono ją również i w stroju bobrowym (bóbr jak wiadomo, żywi się w części korą brzożową). Pączki kwiatowe rośliny *Spiraea ulmaria*, jak również wszelkie rośliny dające przy destylacyi kwas salicylowy zawierają prawdopodobnie salicynę. Otrzymuje się salicyna z wyciągu wodnego kory brzożowej przez klócenie go z kwasorodkiem ołowiu dla oddalenia farbników, i następne odparowanie przefiltrowanej cieczy do krystalizacyi.

Salicyna krystalizuje w białe listki, bardzo łatwo rozpuszczalne w wodzie gorącej, rozpuszczalne w zimnej wodzie i alkoholu, nierozpuszczalne w eterze. Roztwory salicyny mają smak bardzo gorzki i polaryzują światło na lewo. Salicyna topi się w 120°, a rozkłada w 200°, wydając między innymi produktami kwas salicylowy.

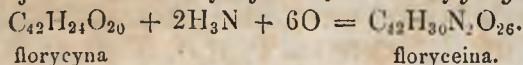
Charakterystyczną dla salicyny reakcją jest zafarbowanie czerwone z kwasem siarczanym stężonym.

Działaniem emulsyny lub przez słabe ogrzewanie z rozcieńczonym kwasem solnym lub siarczanym, salicyna rozpada się na cukier owocowy i saligeninę:





Floretyna krystalizuje w białe łuszczyki, smaku słodkawego, trudno rozpuszczalne w wodzie, łatwo w alkoholu. Florycyna łączy się z amoniakiem w przystępie powietrza, z którego absorbuje kwasoród i wydaje związek zwany *floryceiną*.

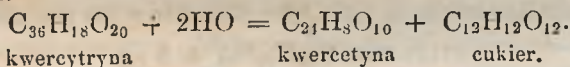


Jest to materya czerwona, bezkształtna, łatwo rozpuszczalna w wodzie wrzącej. Z amoniakiem wydaje floryceina związek koloru niebieskiego, łatwo rozpuszczalny w wodzie. Związek ten staje się bezbarwnym, działaniem środków redukcyjnych; na powietrzu zaś przybiera napowrót kolor niebieski.

#### KWERCYTRYNA $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_{20}$ .

Znajduje się w korze drzewa *Quercus tinctoria*. Kora ta sprowadzana z Ameryki północnej, znaną jest w handlu pod nazwiskiem «kwercytronu» i używa się w farbierstwie do otrzymywania kolorów żółtych. Oprócz tego znajduje się kwercytryna w liściach z *Ruta graevolens*, i w pączkach rośliny *Caparis spinosa* (w kaprach).

Małe żółte kryształki, smaku słabo-gorzkiego, trudno rozpuszczalne w wodzie i eterze, łatwo w alkoholu. Działaniem rozcieńczonych kwasów przechodzi kwercytryna w kwercetynę i cukier:



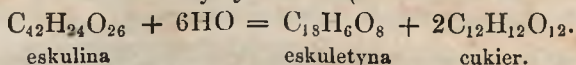
Kwercetyna jest proszkiem żółtym, złożonym z mikroskopowych igielek. Nie ma smaku, ni zapachu, w wodzie jest trudno rozpuszczalna, łatwo w alkoholu.

#### ESKULINA (Schillerstoff) $\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{O}_{26}$ .

Znajduje się w korze drzewa *Aesculus hippocastanum*. Bezbarbne igielki, trudno rozpuszczalne w wodzie zimnej, łatwo we wrzącej. Smak mają gorzki. Roztwór wodny jest bezbarwny w świetle przenikającym, niebieski w świetle wpadającym. Mie-

nienie to zauważyć można przy bardzo małych nawet ilościach eskuliny; znika ono za dodaniem kwasów, wzmacnia się w obecności alkaliów.

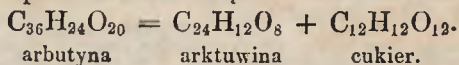
Działaniem kwasów rozcieńczonych lub emulsyny, eskulina przechodzi w eskuletynę i cukier (*Rochleder i Schwartz*).



Eskuletyna jest ciałem bezbarwnym, krystalicznym, w wodzie i alkoholu rozpuszczalnym. Roztwór jej mieni się podobnie jak roztwór eskuliny, ale w mniejszym stopniu.

ARBUTYNA  $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{O}_{20}$ .

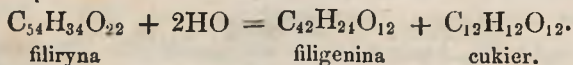
Znajduje się w liściach z *Arctostaphylos uva ursi*. Krystalizuje w igielki bezbarwne, rozpuszczalne w wodzie, alkoholu i eterze, i mające smak gorzki. Działaniem emulsyny czerwieni się i rozpada na *arktuwinę* i cukier:



Arktuwina krystalizuje w pryzmy bezbarwne, rozpuszczalne w wodzie, mające smak gorzki. Chlornik żelaza daje w roztworach arktuwiny zafarbowanie niebieskie, które po niejakiem czasie przechodzi w zielone i żółto-brunatne.

FILIRYNA  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_{22} + 3 \text{ aq.}$

Filiryna znajduje się w korze z *Phillirea latifolia*. Jest to materya biała, krystaliczna, rozpuszczalna w wodzie, ale nieposiadająca żadnego smaku. Działaniem kwasów przechodzi w *filigeninę* i cukier:



Filigenina wydziela się w postaci kryształów białych, połysk perłowy mających. W wodzie jest trudno rozpuszczalna.

KWAS KAINKOWY  $C_{32}H_{26}O_{14}$  (?).

Znajduje się w korzeniu rośliny *Chiococca anguifuga* i *Chiococca racemosa*. Białe igielki, trudno rozpuszczalne w wodzie i w eterze, łatwo w alkoholu. Działaniem kwasów rozcieńczonych przechodzi na tak zwaną *gorycz chinową* (Chinobitter, Chinovasaire)  $C_{28}H_{30}O_{10}$  i cukier. Gorycz chinowa jest masą bezbarwną do gumm podobną, smak ma gorzki, zapachu żadnego. Gorycz chinowa znajduje się gotowa w korach chinu, szczególnie w *China nova*.

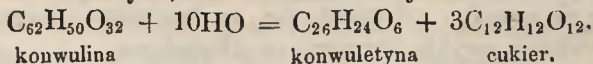
Materya ta łączy się z zasadami, wydaje z nimi związki bezkształtne, i jest tym sposobem słabym kwasem.

Gorycz chinowa tworzyć się zdaje sztucznie również przy działaniu kwasów rozcieńczonych na *saponinę*, materyę obojętną znajdującą się w korzeniu *Saponaria officinalis* i *Polygala senega*. Saponina jest materyą bezkształtną, białą, smaku na-przód słodkiego, następnie ostrego. W wodzie jest łatwo rozpuszczalna.

KONWULINA (Rodeoretyna)  $C_{62}H_{50}O_{32}$ .

Pod nazwiskiem *jalapy* znajduje się w handlu korzeń dwóch roślin meksykańskich: *Convolvulus Schiedeanus* i *C. orizabensis*. Oba zawierają materye mające działanie silnie przeczyszczające, i różniące się w składzie o  $3(C_2H_2)$  (a zatem należące do jednorodnego szeregu). Materya zawarta w *Convolvulus Schiedeanus* zwie się *konwuliną*, zaś materya znajdującą się w *C. orizabensis*, *jalapiną*.

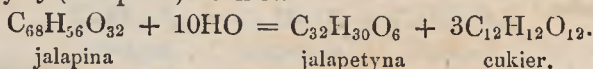
Konwulina jest ciałem bezkształtnem, na pozór do gummy arabskiej podobnem; nie ma smaku ani zapachu, rozpuszcza się łatwo w wodzie i alkoholu, lecz jest nierozpuszczalna w eterze. Topi się w  $150^\circ$ , a następnie rozkłada. W stężonym kwasie siarczanym rozpuszcza się na ciecz czerwoną, z której za dodaniem wody wydziela się *konwuletyna* (Convolvulinol) w kroplach oleistych; w roztworze zostaje cukier:



Alkalia rozpuszczają konwulinę i przeprowadzają ją przez przybranie 3 rw. *HO* w kwas *konwulinowy*:  $C_{62}H_{53}O_{35}$ . Jest to materya biała, podobna do konwuliny, rozkładająca węglany alkaliów. Sole kwasu konwulinowego nie krystalizują. Działaniem kwasów rozcieńczonych przechodzi kwas konwulinowy w kwas konwuletynowy i cukier.

Konwuletyna  $C_{26}H_{24}O_6$ ; osadza się z roztworu w alkoholu lub eterze w kryształach bezbarwnych, topiących się w  $38^{\circ}$ . Działaniem zasad przybiera 1 rw. wody i przechodzi w kwas konwuletynowy, który krystalizuje w igielki trudno rozpuszczalne w wodzie, łatwo w alkoholu, mające smak ostry.

Jalapina  $C_{68}H_{56}O_{32}$  jest materyą niekrystalizującą, żywicowatą. Kolor ma żółtawy; w cienkich kawałkach jest przezroczysta. Jalapina jest trudno rozpuszczalna w wodzie, łatwo w alkoholu i eterze. Smaku ani zapachu nie posiada. W  $150^{\circ}$  topi się na ciecz żółtą. Jalapina rozpuszcza się w kwasie siarczanym stężonym na ciecz czerwoną, przyczém rozkłada się na jalapetynę (Jalapinol) i cukier:



Alkalia przeprowadzają jalapinę w kwas jalapinowy  $C_{68}H_{59}O_{35}$ , który jest materyą bezkształtną, żółtawą, smaku drapiącego, następnie słodkawego.

Jalapetyna wydziela się z roztworu alkoholowego w białych kryształkach mających smak drapiący, topiących się w  $62^{\circ}$ . Działaniem alkaliów przechodzi w kwas *jalapetynowy* (Jalapinolsäure).

## XI. MATERIE OBOJĘTNE DO CUKRU PODOBNE

(Sacharoidy).

Ciała do tej grupy należące mają jak cukier smak słodki, a niektóre nawet skład chemiczny taki, jak cukier owocowy. Różnią się wszakże od cukru tćm, że działaniem drożdży, nie przechodzą w zwykłą fermentację alkoholową.



MANNIT  $C_{12}H_{14}O_{12}$ .

Materyą tę słodką napotyamy często w świecie roślinnym. Nazwisko jej pochodzi od manny, która jest odparowanym do suchości sokiem rozmaitych na południu rosnących rodzajów jesionu, i której mannit nadaje smak słodki. Mannit znajduje się jeszcze w grzybach, w selerach, w soku rozmaitych drzew owocowych, w soku pojawiającym się podczas wielkiego gorąca na liściach rośliny *Hedysarum alhagi* (Manna Mojżesza ?) i t. p. Mannit tworzy się także z cukru w pewnych okolicznościach przy fermentacji mlecznej, obok kwasu mlecznego i słuzu; to naprowadza na myśl, że mannit znajdujący się w roślinach jest produktem rozkładu cukru owocowego.

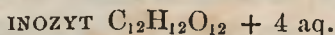
Z manny sycylijskiej otrzymać można mannit przez samo wytrawienie spirytusem i odparowanie do krystalizacyi. Z fermentowanego soku buraków otrzymać można mannit przez strącenie gummy alkoholem i odparowanie roztworu alkoholowego.

Mannit krystalizuje w pryzmy bezbarwne, połysk jedwabiu mające, łatwo rozpuszczalne w wodzie i w wrzącym alkoholu, trudno w alkoholu zimnym, nierozpuszczalne w eterze. Roztwór mannitu nie działa na światło polaryzowane. Mannit topi się w  $166^{\circ}$  na ciecz bezbarwną, która za oziębieniem krzepnie krystalicznie, w wyższej zaś temperaturze zwęglą się, wydając rozmaite produkta suchej destylacyi. Smak mannitu jest słodki, lecz niezupełnie przyjemny, działanie jego na organizm jest słabo przeczyszczające.

Kwas saletrzany rozcieńczony ukwasaradnia mannit za ogrzaniem na kwas szczawiowy i cukrowy. Stężony kwas saletrzany na zimno, wywołuje tworzenie nitromannitu. Mannit redukuje za ogrzaniem roztwory soli srebra i złota; lecz nie redukuje siarczanu podwójnego miedzi i potażu. Topiony z wodanem potażu wydaje kwas mrówkowy, octowy i propionowy.

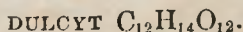
Nitromannit  $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_8 \\ 6(NO_2) \end{matrix} \right\} O_{12}$ , krystalizuje w białe igielki nierozpuszczalne w wodzie, łatwo rozpuszczalne w wrzącym alkoholu i eterze. Przy prędkim ogrzewaniu wybucha w wyższej temperaturze, lecz nie zbyt gwałtownie. Może być

rozcierany w młódku bez niebezpieczeństwa, ale uderzenie młotka spowoduje silną eksplozję. Działaniem siarki amonu na nitromannit, wywiązuje się amoniak, wydziela siarka i mannit się odradza.

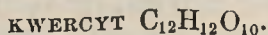


Inozyt znajduje się w cieczy mięsnej (*Liebig*) i płucnej (*Cloetta*); oprócz tego *Vohl* znalazł go w ostatnich czasach w świecie roślinnym w fasoli tyczkowej, materya bowiem słodka tej rośliny, którą nazwał z początku *fazeolitem* jest identyczną z inozytem cieczy mięsnej.

Inozyt jest materyą białą, krystaliczną, rozpuszczającą się w 6 częściach wody, nierozpuszczalną w alkoholu bezwodnym i w eterze. Kryształy inozytu tracą wodę na powietrzu i stają się nieprzezroczystymi; w 210° topią się na ciecz bezbarwną, w wyższej temperaturze zwęglają się. Inozyt odznacza się tą reakcją, że po odparowaniu do suchości z kwasem saletrzanym, następnym zwilgoceniu amoniakiem i chlorkiem wapienia i powtórnym odparowaniu, daje zafarbowanie różowe bardzo piękne (*Scherer*). Działaniem materyj proteinowych przechodzi inozyt w rodzaj fermentacji, w skutek której tworzy się kwas mleczny i masłowy. Z roztworu siarczanu miedzi i potażu, inozyt nie wydziela kwasorodku miedzi.



Znalazł go przypadkowo *Laurent* w soku niedokładnie znanej jeszcze rośliny, wegetującej na wyspie Madagaskar. Krystalizuje w błyszczące pryzmy, łatwo rozpuszczalne w wodzie, trudno w alkoholu. Roztwór wodny nie wywiera działania na światło polaryzowane. Dulcyt topi się w 182°. Działaniem kwasu saletrzanego wydaje kwas śluzowy.



Znajduje się w żołądkach; krystalizuje w pryzmy rozpuszczalne w wodzie, topiące się w 235°. Działaniem kwasu sa-

letrzanego przechodzi w kwas szczawiowy. Stężony kwas sa-  
letrzany i siarczany wywołują razem tworzenie się nitrokwercy-  
tu, który jest materią żywicową, nierozpuszczalną w wodzie,  
wydającą napowrót kwercyt działaniem siarku amonu.

PINIT  $C_{12}H_{12}O_{10}$ .

Otrzymywany bywa w Kalifornii przez Indian z drzewa  
*Pinus lambertiana*, przez rozpalanie ognia u stóp drzewa, przez  
co pinit zbiera się w wydrążeniach pnia. Używany on tam by-  
wa jako surogat cukru, ponieważ smak jego jest równie czysty,  
jak smak cukru krystalicznego.

Pinit jest łatwo rozpuszczalny w wodzie, rozpuszcza się  
cokolwiek w wrzącym spirytusie, bardzo mało w alkoholu.  
Roztwór jego polaryzuje światło na prawo. Z roztworu siar-  
czanu miedzi i potażu nie wydziela kwasorodku miedzi. Dzia-  
łaniem drożdży nie przechodzi w fermentacją alkoholową.

XII. MATERIE OBOJĘTNE BEZAZOTOWE.

ALOINA  $C_{38}H_{18}O_{14}$  (*Smith*).

Pod nazwą aloesu, znany jest odparowany do suchości  
sok rozmaitych rodzajów rośliny *Aloe*, rosnącej w klimatach  
gorących. Przechyszczające działanie aloesu pochodzi od za-  
wartej w nim aloiny. Z aloesu Barbados otrzymać można  
aloinę przez wytrawienie wodą i odparowanie roztworu w pró-  
żni; wydzielające się brunatne kryształki oczyszcza się przez  
wysuszenie między bibułą i powtórne przekryształowanie.

Z roztworu spirytusowego wydziela się aloina w blade-  
żółtych, w gwiazdki ugrupowanych igielkach, mających smak  
z początku słodkawy, następnie bardzo gorzki.

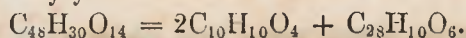
Aloina rozpuszcza się z trudnością w zimnej wodzie lub  
zimnym alkoholu, łatwiej daleko w obu rozczynnikach na go-  
rąco. W 100° zamienia się na materię brunatną żywicową.

w 150° się topi a następnie rozkłada. Aloina rozpuszcza się w alkaliach i węglanach alkalicznych na ciecz żółtą, która na powietrzu brunatnieje, wydając żywicę wyżej wspomnianą.

Przez gotowanie z kwasem saletrzanym przechodzi aloina w kwas *chryzaminowy*  $C_{14}H_2(NO_3)_2O_4$ . Kwas ten krystalizuje w złoto-żółte błyszczące luszczyki, trudno rozpuszczalne w wodzie, łatwo w alkoholu i eterze. Za ogrzaniem wybucha. Z chlorkiem cyny daje osad fioletowy. Sole kwasu chryzaminowego są trudno rozpuszczalne w wodzie i mają po większej części kolor złoto-zielony i blask metaliczny.

#### ATAMANTYNA $C_{48}H_{30}O_{14}$ .

Znajduje się w korzeniu i w nasionach rośliny *Athamanta oreoselinum*; krystalizuje w igielki, mające zapach zjełczalych tłuszczów, smak gorzki i ostry zarazem. W wodzie jest nierozpuszczalna, w alkoholu, i w eterze rozpuszcza się z łatwością. Atamantyna topi się w temperaturze 60 do 90°, przy silniejszym ogrzaniu rozkłada się wydając między produktami destylacji kwas waleryanowy. Z kwasem solnym lub siarczanym atamantyna się łączy, a utworzone związki rozkładają się w wyższej temperaturze na kwas waleryanowy, *orozelon* i kwas użyty:



atamantyna    ks. waleryanowy    orozelon.

Orozelon jest materią białą, krystalizującą w igielki, bez smaku i zapachu, nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczające się w alkaliach na ciecz czerwoną.

#### PEUCEDANINA $C_{24}H_{12}O_6$ .

Materia ta znajduje się w *Peucedanum officinale* i w *Imperatoria ostruthium*. Krystalizuje w bezbarwne błyszczące pryzmy, topiące się w 75°, nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczalne w gorącym alkoholu i eterze.



KOLUMBINA  $C_{42}H_{22}O_{14}$ .

Znajduje się w korzeniu z *Cocculus palmatus* (Columbo-wurzel). Krystalizuje w bezbarwne pryzmy, mające smak gorzki, dość trudno rozpuszczalne w wodzie, alkoholu i eterze. W kwasie siarczanym rozpuszcza się na ciecz żółtą, która po jakimś czasie czerwienieje.

DYGITALINA.

Materya ta nie dobrze zbadanego składu chemicznego, jest zawarta w roślinie *Digitalis purpurea* (Naparstnica purpurowa) i nadaje jej trujące własności. Dygitalina jest proszkiem białym trudno krystalizującym, trudno rozpuszczalnym w wodzie, łatwo w alkoholu i eterze. Dygitalina rozpuszcza się w kwasach, z kwasem solnym daje roztwór żółty, prędko zieloniejący.

---

Kończymy na tém opis materyj obojętnych bezazotowych do téj rodziny należących, chociaż znamy jeszcze wielką masę ich w najrozmaitszych roślinach. Materye te mające po większej części smak gorzki, do powyższych materyj dosyć podobne w charakterach chemicznych, są jednak mało zbadane, jeszcze mniej interesujące. Tak np. w piołunie znajduje się materya zwana *Absyntina*, w sasaparylli *Smilacyna* v. *Sasaparylina*, w kwassyi *Kwasina*, w igielkach sosny *Pinipikryna*. Należą tu jeszcze *Elateryna*, *Fizalina*, *Brionina*, *Kaskarylina*, *Cyklamina*, *Gencyanina* i t. p.

---

XIII. FARBNIKI ORGANICZNE.

Farbniki organiczne należą pod względem chemicznym do różnych bardzo, ale mało dotychczas znanych rodzin związków

organicznych. Nie mają one pokrewieństwa ogólnego w charakterach chemicznych i zachowaniu swoim względem innych ciał. Zbieramy je tu tylko dlatego razem, że technicznie należą do jednego szeregu związków, jednakowy użytek mających, że następnie przy nieznanomości racjonalnych ich formuł z trudnościąbyśmy byli w stanie rozdzielić je między inne familie ciał organicznych.

Natura organiczna bogata jest w najrozmaitsze kolory. Farbniki ogólnie rozprzestrzenione (chlorofil i t. p.) nie mają jednak żadnego w technice zastosowania, z powodu trudności ich wydzielenia i małej ilości, w jakiej się w roślinach znajdują. Przeciwnie farbniki zawarte w pojedynczych tylko rodzajach roślin są technicznie najszacowniejszemi. Często bardzo sama roślina zawiera związek bezbarwny (Chromogen), który dopiero działaniem kwasorodu powietrza, lub skutkiem innych wpływów przybiera kolor właściwy. Farbniki organiczne są zwykle związkami składu skomplikowanego; zawierają wiele węgla, nie mają prawie nigdy w składzie swym azotu. Ogólnie zachowują się jako słabe połączenia kwasowe i łączą się z zasadami. Tak jak związki bezbarwne w niektórych roślinach zawarte przybierają dopiero działaniem kwasorodu kolor właściwy, tak też odwrotnie prawie wszystkie farbniki tracą swój kolor działaniem środków redukcyjnych jak kwas siarkowy, siarkowodoród, wodoród w chwili wychodzenia ze związku i niektóre procesa fermentacyjne, których wynikiem jest zawsze silna redukcya. Podobnież przez każdą najmniejszą zmianę wewnętrznego składu, spowodowaną działaniem silniejszego czynnika chemicznego, kolor właściwy farbnika organicznego ginie natychmiast. Znanym pod tym względem czynnikiem jest chlor, który bezpośrednio podstawiając się za wodoród, lub prowadzając w obecności wody, pośrednie ukwasorodnienie materij organicznych, pociąga za sobą zniszczenie wszelkich farbników organicznych. Podobnie światło słoneczne, z pomocą wilgoci, powietrza i ciepła, niszczy po krótszym lub dłuższym przeciągu czasu farby organiczne (blichowanie naturalne); kolor więc tych farbników przywiązany jest do pewnego koniecznie składu chemicznego i ginie za najmniejszą jego zmianą. W związkach swych wszakże, póki skład ich wewnętrzny naruszonym nie zo-

stał, farbniki zachowują swój właściwy kolor, który zwykle o tyle tylko się zmienia, o ile ciało z którym farbnik połączony został, ma także swój kolor specjalny.

Farbowanie włókien organicznych polega na osadzeniu na nich materij farbujących w stanie nierozpuszczalnym i w stanie znakomitego rozdrobnienia, tak aby farby te działaniem cieplej wody, światła, powietrza, mydła, lub nareszcie słabych kwasów nie opuszczały zafarbowanego włókna, lub nie doznawały zmiany koloru. Osadzenie farbników na włóknie sprowadza się czasem działaniem kwasorodu powietrza, przez zanurzenie włókna w związku bezbarwnym rozpuszczalnym (w chromogenie), który następnie przechodząc w farbnik nierozpuszczalny, osiada w każdej komórce włókna organicznego. Częściej daleko używa się w tym celu zasad mineralnych, które z farbnikami wydają związki nierozpuszczalne i którymi poprzednio włókno napojone zostaje. Ponieważ alkalia wydają z farbnikami zawsze, a ziemie alkaliczne często bardzo związki rozpuszczalne w wodzie, przeto ogólnie używa się w tym celu soli zasadowych glinki (alunu), lub metali ciężkich, między którymi pierwsze miejsce trzyma kwasorodnik cyny używany jako chlornik. Używają się także kwasorodniki żelaza, miedzi i chromu, ale te jako zafarbowane zmieniają pierwotny kolor farbnika, nadając mu właściwe odcienie.

Związki nierozpuszczalne farbników z zasadami mineralnymi nazywają się technicznie *lakami*, zaś związki w których zasady te są zawarte i które do otrzymania laków służą (alun, octan glinki, chlornik cyny), *bajcami*.

Działanie włókna organicznego na farbniki nie jest jednak działaniem zwykłym mechanicznym. Ma ono podobieństwo do działania węgla zwierzęcego, który materje farbujące absorbuje nawet z ich roztworów, i z stanu rozpuszczalnego przeprowadza je w nierozpuszczalny. Włókno organiczne podobnie jak węgiel zwierzęcy, strąca na sobie zasady mineralne, z roztworów soli zasadowych. Włókno zwierzęce, (jedwab, wełna) pokazuje czasem niektóre różnice od włókna roślinnego (bawełna, len, konopie) względem jednego i tego samego farbnika; nie ma tu wszakże działania chemicznego, bo włókno nie absorbuje rozpuszczonych ani nierozpuszczalnych farbników, ale



objawia przyciąganie tylko do związków farbujących, na niem samym dopiero w stan nierozpuszczalny przeprowadzonych i we wszystkich jego komórkach, w stanie znacznego rozdrobnienia osiadłych.

## A. Farbniki niebieskie.

### INDYGO.

Piękny ten farbnik niebieski, nie znajduje się gotowy w naturze, ale chromogen jego, to jest związek, z którego indygo tworzy się przez ukwasorodnienie, tak zwaną biel indygową (Indigweiss), napotykaną w rozlicznych bardzo roślinach. Zawierają biel indygową: rozmaite rodzaje gatunku *Indigofera*, z których *I. tinctoria* uprawianą bywa w Bengalu, Malabarze, na wyspie Madagaskar i San-Domingo, *I. disperma* i *anil* w Indyach Wschodnich, Ameryce i Antyllach; *I. pseudotinctoria* w Indyach zachodnich; *I. glauca* w Egipcie i Arabii; oprócz tego biel indygowa znajduje się w *Nerium tinctorium*, *Galega tinctoria*, *Isatis tinctoria*, *Polygonum tinctorium* i t. p. Z łodyg i liści roślin tych, wyrabia się indygo, przez nalanie ich wodą, fermentacją sprowadzającą wywieźywanie się amoniaku i następne bicie cieczy szuflami, dla sprowadzenia wielostromnego zetknięcia jej z kwasorodem powietrza, którego działaniem, rozpuszczona w wodzie alkalicznej biel indygowa, przechodzi w tak zwaną indygotynę, czyli indygo (w ścisłej szem znaczeniu tego wyrazu), farbnik niebieski nierozpuszczalny. Osadzający się farbnik zbiera się na płatach dla oddzielenia od wody i suszy na słońcu.

Indygo handlowe zawiera zwykle nie więcej jak 40—45% indygotyny; niebieskiemu bowiem farbnikowi towarzyszy farbnik indygowy czerwony (Indigroth), farbnik brązowy (Indigbraun), rodzaj kleju roślinnego, tak zwany klej indygowy (Indigleim), sole mineralne (około 7%) szczególnie wapienne i amoniakalne i znaczna ilość wody hygroskopowej. Dobre indygo ma kolor więcej fioletowy jak czysto błękitny, paznog-

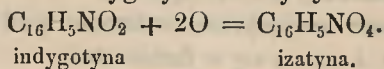
ciem zrysowane okazuje połysk metaliczny koloru miedzi, proszkuje się z łatwością, odłam ma czysty i nie posiada żadnego zapachu. Ilość zawartego w niēm farbnika dochodzi się chemicznie z ilości chloru, jaka potrzebną jest do odfarbowania pewnej ilości indyga.

Na tkaninach organicznych utwierdza się indygo, przez przeprowadzenie go w biel indygową, zanurzenie tkaniny w roztworze wodnym téj bieli i wystawienie jęj na działanie powietrza, w skutku czego utworzona działaniem kwasorodu indygotyna, osadza się w stanie nadzwyczajnego rozdrobnienia we wszystkich cząstkach tkanki organicznej. Dla przeprowadzenia indyga w biel indygową używają farbiarze rozmaitych środków redukcyjnych. Zwykle do nalanego wodą indyga, dodają w tym celu siarczanu żelaza i pewną ilość wapna gaszonego; strącony kwasorodek żelaza przechodzi w kwasorodnik kosztem kwasorodu wody, której wodoród służy do przeprowadzenia indygotyny w biel indygową, rozpuszczającą się następnie w wodzie wapiennej. Czasem dodają do nalanego wodą farbnika, wapna i materij organicznych mogących sprowadzić fermentacyę zgniłą (zwykle otrębów); wywięzujący się przy fermentacyi wodoród redukuje indygotynę, a utworzona biel indygowa rozpuszcza się w alkalicznej cieczy.

#### INDYGOTYNA (Błękit indygowy) $C_{16}H_5NO_2$ .

Czystą indygotynę najłatwiej otrzymać można z indyga przez sublimacyą i wygotowanie następnę alkoholem, dla oddalenia śladów sublimującego farbnika czerwonego i olejków lotnych. Indygotyna sublimowana przedstawia drobne sześciocienne słupy, koloru ciemno-niebieskiego, otrzymujące przy roztarciu blask metaliczny i kolor miedzi. Indygotyna jest nierozpuszczalna w wodzie, w alkoholu i eterze, w olejkach lotnych i tłustych, nierozpuszczalna nareszcie i w rozcieńczonych kwasach i alkaliach. Ogrzewana ulatnia się wydając pary koloru purpurowego. Przy suchęj destylacyi indygotyny tworzy się kwas pruski, amoniak, anilina, oleje przypalone i węgiel.

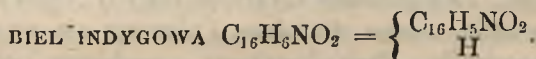
Kwas siarczany stężony rozpuszcza indygotynę wydając z nią kwasy złożone: kwas sulfoindygowy i sulfopurpurowy. Działaniem środków ukwasaradniających, jak kwas saletrzany lub chromny, przechodzi indygotyna w izatynę:



Stężony kwas saletrzany wywołuje tworzenie się kwasu nitrosalicylowego, następnie trzynitrofenylowego. Stężony ług potażu rozpuszcza indygotynę na ciecz brunatną, która zdaje się zawierać izatynę w związku z potażem, i biel indygową.

Przy destylacji indygotyny z wodanem potażu przechodzi anilina.

Z zachowania tego względem rozmaitych czynników, widzimy że indygotyna co do wewnętrznego składu, musi mieć pokrewieństwo z grupą fenylu.



Biel indygowa jest nierozpuszczalna w czystej wodzie, i otrzymaną być może z roztworów jej w wodzie alkalicznej, (wyżej podanemi sposobami przygotowanych), przez zaostrenie kwasem. Suszenie osadu odbywać się musi w próżni, chcąc zapobiedz jego ukwasorodnieniu i zniebieszczeniu. Biel indygowa ma kolor szarawo-biały, z alkoholem i eterem daje roztwory koloru żółtego, nie posiada smaku ani zapachu, na powietrzu zniebieszcza, w alkaliach rozpuszcza się na ciecz żółtą.

Przy działaniu stężonego kwasu siarczanego na indygo, tworzy się jak powiedzieliśmy roztwór z początku zielony, następnie niebieski, zawierający głównie dwa kwasy: kwas sulfoindygowy  $\text{C}_{16}\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot 2\text{SO}_3$  i kwas sulfopurpurowy  $\text{C}_{32}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_{10}$ . Za dodaniem wody do powyższego roztworu, kwas sulfopurpurowy, który jest rozpuszczalny tylko w wodzie czystej lub kwasach stężonych, zaś nierozpuszczalny w kwasach rozcieńczonych, opada, a w roztworze błękitnym pozostaje kwas sulfoindygowy.

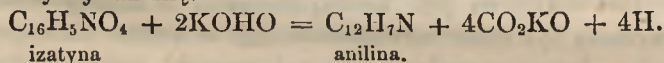
Kwas sulfoindygowy jest masą niebieską bezkształtną, łatwo rozpuszczalną w wodzie i alkoholu. Smak ma ściągający, zapach właściwy, przyjemny. Sole tego kwasu mają kolor miedzisty, roztwory ich są błękitne.

Sól potażowa znajduje się w handlu pod nazwą indyga rozpuszczalnego, i używa się w farbierstwie.

Kwas sulfopurpurowy jest masą koloru purpurowego, rozpuszczalną w wodzie czystej, na ciecz niebieską. Sole jego nawet z alkaliarni są trudno rozpuszczalne w wodzie, mają kolor czerwony w stanie stałym, kolor niebieski w roztworach.

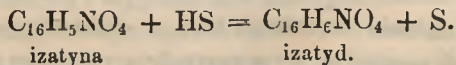
#### IZATYNA $C_{16}H_5NO_4$ .

Ciało to powstające przez ukwasorodnienie indygotyny, krystalizuje w pryzmy rombowe, pięknego koloru czerwonego, trudno rozpuszczalne w zimnej wodzie, łatwiej we wrzącej i w alkoholu. Za ogrzaniem kryształki izatyny topią się, wydają pary żółte, mocno drażniące, i ulatniają się po większej części bez rozkładu. Przy destylacyi z wodanem potażu izatyna wydaje anilinę:



Działaniem haloidów, szczególnie chloru i bromu wydaje izatyna rozmaite produkta podstawienia, które się zupełnie podobnie zachowują jak materya pierwotna, i działaniem wodanu potażu wydają odpowiednie produkta podstawienia aniliny.

Działaniem siarkowodorodu przechodzi izatyna w *izatyd*  $C_{16}H_6NO_4$ .



Izatyd jest proszkiem szarobiałym, nierozpuszczalnym w wodzie. Przy ogrzewaniu staje się miękkim i przybiera kolor brunatno-fioletowy. Działaniem haloidów wydaje nowe produkta substytucyi. Działaniem potażu przechodzi w *indygnę*  $C_{32}H_{10}N_2O_4$ , która jest proszkiem ciemno-różowym, nierozpuszczalnym w wodzie.

## B. Farbniki czerwone.

### MARZANNA (Krapp).

Szacowny ten materiał farbierski zawierający farbniki czerwone jest korzeniem rośliny *Rubia tinctorum* lub *R. mungista*. Pierwsza z tych roślin uprawianą bywa głównie we Francyi i Hollandyi, druga w Indyach wschodnich. Korzeń kilkoletniej rośliny suszy się, oczyszcza, oswabadza od naskórka i miele. W świeżym jednak stanie słabe ma własności farbujące, które wzmacniają się dopiero przez kilkoletnie leżenie; pod ten czas przez powolny rozkład (rodzaj fermentacyi) powstają z rubianu i kwasu ruberytrowego, dwóch materyj w świeżej marzannie zawartych, właściwe farbniki, między którymi pierwsze miejsce trzymają: *alizaryna* i *purpuryna*. Pod nazwiskiem *garancyny* znajduje się w handlu produkt, który otrzymują przez traktowanie marzanny kwasem siarczanym stężonym i następne wymycie wodą. Garancyna posiadać ma silniejsze własności farbujące jak sama marzanna, co niektórzy chemicy tłómaczą przez zniszczenie, jakie kwas siarczanym wywiera na towarzyszące alizarynie materye i farbniki, które przy farbowaniu nadają otrzymanemu kolorowi odcień brudny. Temu także przypisują konieczną obecność pewnej ilości wapna przy farbowaniu marzanną, wapno bowiem łącząc się z temi materyami obcemi, nie pozwala im utrwalić się na tkaninie i zostawia alizarynie całą ilość glinki (użytej w postaci alunu jako bajca), z którą to glinką alizaryna daje lak czerwony bardzo piękny.

Nie wszystkie jeszcze materye w skład marzanny wchodzące, są dokładnie zbadane, pomimo wielu prac nad tym przedmiotem (*Rochleder, Schunck, Strecker, Debus*). Korzeń ten zawiera kwas ruberytowy, rubian, alizarynę, purpurynę, cukier, kwas cytrynowy i sole mineralne.

Kwas ruberytowy, który należy właściwie do familii glukoidów, jest najważniejszą częścią składową marzanny, i materiałem głównym, z którego tworzą się właściwe farbniki. Własności przypisywane przez rozmaitych chemików rubianowi, ro-

dzą podejrzenie, że materya ta jest nieczystym kwasem ruberytrowym.

Kwas ruberytrowy  $C_{32}H_{18}O_{18}$ , krystalizuje w żółte pryzmy mające połysk jedwabiu, trudno rozpuszczalne w zimnej wodzie, łatwo we wrzącej, w alkoholu i eterze. Roztworom nadaje kolor żółty. W alkaliach rozpuszcza się na cieczy koloru krwawego. Roztwór wodny tego kwasu daje za dodaniem baryty osad koloru wiśniowego, za dodaniem octanu ołowiu zasadowego osad koloru cynobru, podobnież za dodaniem alunu i amoniaku. Przy gotowaniu z alkaliami przybiera roztwór kwasu ruberytrowego, kolor purpurowy, a kwasy strącają następnie z roztworu tego alizarynę. Działaniem rozcieńczonych kwasów rozpada się kwas ruberytrowy na alizarynę i cukier.

Rubian  $C_{32}H_{16}O_{16}$  (?). Rubian jest masą twardą, błyszczącą, do gummy podobną; kolor ma żółto-brunatny. Jest łatwo rozpuszczalny w wodzie, trudniej w alkoholu i eterze. Roztwory mają smak gorzki. Przez gotowanie z rozcieńczonym kwasem solnym opadają żółte kłaczkę, w których między innymi materyami (rubiretyna, werantyna) znajduje się alizaryna, w roztworze zaś pozostaje cukier.

Alizaryna  $C_{20}H_6O_6 + 4 aq.$  Krystalizuje w żółto-brunatne pryzmy, które w  $215^{\circ}$  sublimują w części bez rozkładu w postaci oranżowych igielek. W wodzie zimnej alizaryna jest trudno rozpuszczalna, łatwiej w wodzie gorącej, w alkoholu i eterze. Roztwory mają kolor żółty. Kwas solny nie wywiera żadnego działania na alizarynę. Kwas siarczany stężony rozpuszcza ją, a woda strąca ją z tego roztworu bez zmiany. Działaniem kwasu saletrzanego alizaryna przechodzi w kwas naftalinowy. W alkaliach gryzących i w węglanach alkaliów rozpuszcza się alizaryna na cieczy purpurowe. W roztworze amoniakalnym alizaryny, sole wapna, baryty, magnezji, żelaza, miedzi i srebra, dają osady purpurowe; niektóre pomiędzy temi osadami mają w świetle wpadającym kolor niebieski.

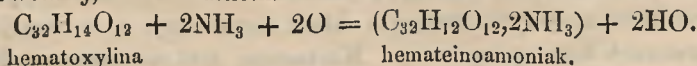
Purpuryna  $C_{18}H_6O_6 + aq.$  W marzannie która dłuższy czas była przechowywaną znajduje się obok alizaryny, purpuryna. Przez dodanie do marzanny drożdży i zostawienie dłuższy czas na powietrzu, powstaje fermentacya, skutkiem której alizaryna niknie a miejsce jęj zajmuje purpuryna. Purpuryna krystalizuje

z alkoholu w igielki czerwone, rozpuszczalne w wodzie, alkoholu, eterze i stężonym kwasie siarczanym. Alkalia dają z purpuryną roztwory czerwone, ale roztwory te nie mają odcieniu niebieskiego, odpowiednich roztworów alizaryny. Zresztą zachowanie się purpuryny jest bardzo podobne do zachowania się alizaryny. Działaniem kwasu saletrzanego, purpuryna przechodzi jak alizaryna w kwas naftalinowy i kwas szczawiowy.

### KAMPESZ (Blauholz).

Kampesz jest rdzeniem tak zwanego drzewa krwistego (Haematoxylon Campechianum), rosnącego dziko w Meksyku i południowej Ameryce. Rdzeń ten jest w stanie, w którym do handlu przychodzi, zewnątrz czerwono-brunatny, wewnątrz oranżowo-czerwony, bardzo twardy, cięższy od wody. Zapach ma fijołków. Kampesz podnosi się podobnie jak marzanna w swęj wartości pod względem farbierskim, przez rodzaj fermentacyi, której doznaje w stanie rozdrobnionym, zwilgocony wodą i wystawiony na działanie powietrza. Zawarta w nim *hematoxylina* przechodzi w obecności zasad (amoniaku) i kwasorodu powietrza w *hemateinę*, która jest właściwym farbikiem kampeszu.

Hematoxylina  $C_{32}H_{14}O_{12}$ , osadza się z rozcieńczonego wodnego roztworu w przezroczystych błyszczących kryształkach, koloru jasno-żółtego. Smak ma słodki, w zimnej wodzie jest dość trudno rozpuszczalna, łatwiej w wodzie gorącej, w alkoholu i eterze. Kwas saletrzaný przeprowadza hematoxylinę w kwas szczawiowy. Roztwór wodny hematoxyliny nie zmienia się działaniem kwasorodu powietrza, ale najmniejsza ilość amoniaku sprowadza zafarbowanie czerwone, w skutku utworzenia się związku hemateiny (przez ukwasorodnienie powstałej) z amoniakiem:



Potaż farbuje roztwór hematoxyliny fioletowo. Woda barytowa daje w nim osad biały, który na powietrzu wkrótce niebieszczeje, a następnie brumatuje. Podobne osady dają octan ołowiu i siarczan miedzi. Roztwór alunu daje zafarbowanie

czerwone. Z roztworów soli srebra i złota hematoxylina wydziela srebro i złoto w stanie metalicznym.

Hemateina  $C_{32}H_{12}O_{12}$ . Stężony roztwór hematoxyliny w amoniaku wystawiony na działanie powietrza, osadza wkrótce kryształy związku hemateiny z amoniakiem, koloru purpurowo-fioletowego. Z roztworu tego związku kwas octowy strąca hemateinę jako osad brązowo-czerwony, który po wysuszeniu przybiera kolor zielony metaliczny, przy roztarciu zaś daje proszek czerwony. Hemateina jest rozpuszczalna w gorącej wodzie i alkoholu, nierozpuszczalna w eterze. Z potażem daje roztwory purpurowe i niebieskie. Działaniem siarkowodorodu roztwory hemateiny zostają odfarbowane, ale jednak nie tworzy się przytęm hematoxylina.

W drzewie fernambukowém i brazylijskiém (rdzeń drzew z rodzaju *Caesalpinia* w Ameryce rosnących) znajduje się barwnik nazwany przez *Chevreul'a*: *Brezylina*, mający w własnościach wielkie podobieństwo do hematoxyliny, a może nawet z nią identyczny. Brezylina krystalizuje w oranżowe igielki, rozpuszczalne w wodzie, alkoholu i eterze na cięższe czerwone. Z alkaliami daje związki koloru purpurowego, z innymi zasadami związki fioletowe lub czerwone.

#### S AFLOR.

Kwiaty rośliny *Carthamus tinctorius*, znane pod nazwiskiem safloru, zawierają dwa piękne barwniki: jeden czerwony, drugi żółty. Kolory za pomocą safloru otrzymane są bardzo świetne i czyste, ale mało trwałe. Roślina safloru pochodzi z Egiptu, uprawianą bywa teraz i w Indiach wschodnich a nawet i w południowej Europie.

Kartamina  $C_{28}H_{16}O_4$  (barwnik czerwony safloru), jest proszkiem zielonym, mającym blask metaliczny, a w cienkich warstwach kolor purpurowy. Kartamina jest nierozpuszczalna w wodzie i w kwasach rozcieńczonych, trudno rozpuszczalna w alkoholu i w eterze, łatwo w alkaliach, z którymi daje roztwory żółte. Reakcyę ma kwaśną. Głównie używaną bywa do farbowania jedwabiu i do wyrabiania różu.



Farbnik żółty saffloru (Safforgelb), jest materyą żółtą, łatwo rozpuszczalną w wodzie. Na powietrzu brunatnieje i przechodzi w materyę nierozpuszczalną. Reakcyę ma kwaśną. Z octanem ołowiu i amoniakiem daje osad żółty.

W korzeniu rośliny *Morinda citrifolia* znajduje się farbnik żółty zwany *Moryndyną*. Farbnik ten krystalizuje w jasno-żółte igielki rozpuszczalne w wodzie. Ogrzany daje w wyższej temperaturze żółto-czerwone dymy, z których osadzają się igielki farbnika czerwonego (*Moryndon*). Moryndyna daje z alkaliami roztwory żółto-czerwone, moryndon roztwory fioletowe.

W szafranie (*Crocus sativus*), znajduje się farbnik czerwony zwany *polychroitem*. Polychroit jest proszkiem czerwonym, rozpuszczalnym w wodzie. Z kwasem siarczanym daje zafarbowanie niebieskie, z saletrzanym zielone; zafarbowania te prędko się wszakże zmieniają. Z barytą, wapnem i octanem ołowiu daje osady czerwono-żółte, z solami miedzi zielonawe.

W drzewie sandałowém (*Pterocarpus santalinus*), znajduje się farbnik czerwony zwany *Santalina*:  $C_{30}H_{14}O_{10}$ . Są to kryształy czerwone, nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczalne w alkoholu. Reakcyę mają kwaśną. W alkaliach santalina rozpuszcza się na ciecz fioletową; z największą częścią zasad daje osady fioletowe.

W korze korzenia rośliny *Anchusa tinctoria*, znajduje się farbnik czerwony, mało trwały, zwany *anchuzyną*. Anchuzyna jest proszkiem czerwonym, nierozpuszczalnym w wodzie, rozpuszczalnym w alkoholu. Roztwór alkoholowy rozkłada się w świetle, lub za ogrzaniem. Dodatek kwasu solnego rozkład ten wstrzymuje. Z alkaliami i ziemiami alkalicznymi, daje anchuzyna związki niebieskie rozpuszczalne w wodzie. W stężonym kwasie siarczanym rozpuszcza się na ciecz koloru ametystowego.

#### KOSZENILLA.

Koszenilla (*Coccus cacti*) jest insektem żyjącym na rozmaitych rodzajach kaktusu i hodowanym pierwotnie w Meksyku.

Piękny farbnik czerwony w koszenilli zawarty, znany pod nazwą kwasu karminowego, różni się od innych farbników zwierzęcych brakiem azotu w swym składzie chemicznym. Hodowanie koszenilli przeszło z Meksyku do Jawy i Indyi zachodnich, następnie do Hiszpanii, Malty, a nareszcie do Korsyki i Algieru. Żyjące insekty, zbiera się kilka razy do roku, zabija działaniem wody wrzącej lub pary i suszy następnie.

Kwas karminowy  $C_{28}H_{14}O_{16}$  (*de la Rue*), jest masą purpurowo-brunatną, bezkształtną, dającą za roztarciem proszek czerwony, łatwo rozpuszczalny w wodzie i alkoholu, trudno w eterze. W temperaturze wyższej od  $136^{\circ}$  zaczyna się rozkładać. Kwas siarczany i solny rozpuszczają kwas karminowy bez zmiany. Kwas saletrzany wywołuje tworzenie się kwasu szczawowego i nitrokarminowego, który pomimo swój nazwy nie jest jednak prostym produktem podstawienia kwasu karminowego, lecz produktem rozkładu. Z alkalicznymi kwas karminowy daje związki łatwo rozpuszczalne, koloru purpurowego; z ziemiami alkalicznymi, gliną i kwasorodkami metalów ciężkich związki nierozpuszczalne koloru karmazynowego lub purpurowego.

Kwas nitrokarminowy  $C_{16}H_5(NO_4)_3O_6 + 2 \text{ aq.}$  kryształuje w żółte romboidalne tablice łatwo rozpuszczalne w wodzie. Sole jego są również łatwo rozpuszczalne; za ogrzaniem rozkładają się z eksplozją.

Związek kwasu karminowego z gliną znany pod nazwą *karminu*, stanowi bardzo szacowną farbę malarską.

Oprócz koszenilli, istnieją jeszcze insekta tego samego gatunku, zawierające również piękne farbniki czerwone. W południowej Europie żyje na liściach pewnych rodzajów dębu insekt zwany *Coccus ilicis*, u nas nawet, w Anglii i w Niemczech żyje szczególnie na korzonkach rośliny *Scleranthus perennis* insekt *Coccus polonicus* (Czerwiec polski). Nakoniec z insektu *Coccus lacca*, żyjącego na rozmaitych rodzajach roślin z rodziny *Euphorbiaceae* wyrabiają farbę zwaną *Lak-lak*. Wszystkie jednak insekty te nieustępujące pod względem piękności swych farbników w niczym koszenilli, tém bardziej że prawdopodobnie tenże sam kwas karminowy zawierają, są małoważne pod

względem technicznym, jako w małym dotychczas rozmiarze chodowane.

### C. Farbniki żółte.

Farbniki te w części już poprzednio opisaliśmy. Tak np. farbnikiem drzewa żółtego (Gelbholz) jest kwas morogarbnykowy i morynowy opisany przy glukoidach, farbnikiem kwercytronu jest kwercytryna także przytoczona, farbnikiem żółtym korzenia berberysu zwyczajnego, jest alkaloid zwany berberyną (p. alkaloidy).

**Kurkuma.** W korzeniu rośliny *Curcuma longa*, rodzimiej w Indiach wschodnich i zachodnich, na wyspie Ceylon i Jawie, znajduje się farbnik żółty, dający się wytrawić z korzenia tego eterem, znany pod nazwą *kurkuminy*.

Skład kurkuminy nie jest jeszcze z pewnością oznaczony. Z roztworu eterycznego otrzymuje się kurkumina w postaci żółtego proszku, nierozpuszczalnego w wodzie, topiącego się w 40°, i tracącego kolor swój w świetle słonecznym. W alkaliach kurkumina rozpuszcza się na cieczy czerwono-brunatnej; rozcieńczone kwasy koloru jej jasno-żółtego nie zmieniają. Ztąd użycie kurkumy do wyrabiania papierków odczynnikowych.

Owoce szaklaku farbiarskiego (*Rhamnus tinctoria*), znane w handlu pod nazwą «*Grains d'Avignon*» (Gelbbeeren, żółte jagody) dają farbiarstwu piękny ale mało trwałe farbnik żółty. Dwa rodzaje jagód tych odróżniają farbiarze, jeden jagód większych jasno żółtych, drugi mniejszej wartości jagód małych, ciemno-brunatnych. Pierwszy rodzaj zawiera farbnik zwany *chryzoraminą*, krystalizujący z eterycznego roztworu w złoto-żółte igielki rozpuszczalne w alkoholu, ale nie dające się już otrzymać z roztworu tego przez odparowanie w stanie pierwotnym. Przez samo gotowanie z wodą chryzoramina przechodzi w *ksantoraminę*, farbnik brunatno-żółty niekrystaliczny, który znajduje się gotowy w jagodach mniejszych koloru brunatnego.

Pod nazwą *Orleanu* znajduje się w handlu farba żółta wyrabiana w Indiach i Ameryce z owoców drzewa *Bixa orleana*.

O farbnikach orleanu pod względem chemicznym nie prawie dotychczas nie wiemy. Są to materye żółte żywicowate, rozpuszczalne w wodzie i alkaliach.

Farbnikiem rośliny *Reseda luteola* jest materya zwana *luteoliną*. Luteolina krystalizuje w żółte mikroskopowe czworoboczne igielki, trudno rozpuszczalne w wodzie, łatwiej w alkoholu, topiące się w 330°. Smak ma gorzkawy ściągający, własności słabego kwasu. W alkaliach rozpuszcza się z łatwością. Skład jej ma być  $C_{40}H_{14}O_{16}$  (*Moldenhauer*).

### FARBNIKI POROSTÓW (Flechtenfarbstoffe).

Wielka ilość porostów zawiera związki bezbarwne, które działaniem amoniaku, powietrza i wilgoci przechodzą w farbniki czerwone lub fioletowe. Związki te są zwykle słabemi kwasami, wydającemi w pewnych okolicznościach materyę bezbarwną, znaną pod nazwą *orecyny*, która w zetknięciu z amoniakiem przechodzi w farbnik czerwony zwany *orceiną*. Pod nazwą «*Orseille, Archil, Cudbear, Persio*» znajdują się w handlu rozmaite materyały farbiarskie czerwone, fioletowe i niebieskie, pochodzące z różnych rodzajów porostów, szczególnie z *Lichen roccella*, *L. tartaricus*, *Lecanora tartarea*, *Gyrophora pustulata*, *Variolaria dealbata* i t. p.

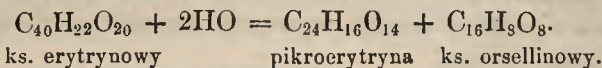
Farby te otrzymują się przez polanie wysuszonej i sproszkowanej rośliny zgnilą uryną i następnym dodatkiem potażu, sody lub wapna; po dwóch lub trzech miesiącach, przyczem polewanie uryną kilkakrotnie się powtarza, farba jest gotową.

### KWAS ERYTRYNOWY $C_{40}H_{22}O_{20}$ (*Schunck, Stenhouse*).

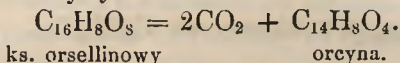
Kwas ten znajduje się w największej liczbie porostów używanych do fabrykacji orselii. Otrzymany być może przez wylugowanie mlekiem wapiennym rośliny zawierającej go, i strącenie wyciągu przez kwas solny.

Kwas erytrynowy krystalizuje w bezbarwne igielki, ugrupowane w gwiazdki, rozpuszczalne zaledwie w 240 cz. wody wrzącej, łatwiej w alkoholu i w eterze. Roztwór amoniakalny

kwasy przyjmuje na powietrzu zafarbowanie czerwone. W wyższej temperaturze kwas erytrynowy daje sublimat orcyny. Przez gotowanie z barytą rozpada się na pikroerytrynę i kwas orsellinowy.

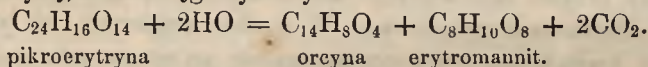


Kwas orsellinowy rozkłada się przez samo gotowanie na kwas węglany i orcynę:



Pikroerytryna jest również słabym kwasem; krystalizuje w długie bezbarwne igielki łatwo rozpuszczalne w gorącej wodzie. W wyższej temperaturze daje sublimat orcyny.

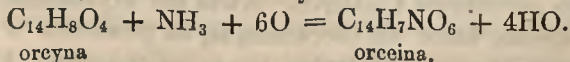
Roztwór amoniakalny pikroerytryny czerwieni się na powietrzu. Przy gotowaniu z barytą pikroerytryna rozkłada się na orcynę, kwas węglany i erytromannit.



Erytromannit czyli *Fycit*  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_8$  należy do grupy sacharoidów i znajduje się gotowy w *Protococcus vulgaris*. Kryształy jego są bezbarwne, błyszczące, smak mają słodki, rozpuszczają się z łatwością w wodzie, bardzo trudno w alkoholu, są nierozpuszczalne w eterze. Roztwór fycitu daje osad tylko z octanem ołowiu zasadowym.

Orcyna  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4 + 2 \text{ aq.}$  Materya ta powstająca działaniem wyższej temperatury lub alkaliów na największą część kwasów w porostach zawartych, znajduje się już czasem i gotowa w tych roślinach. Orcyna krystalizuje w bezbarwne pryzmy, należące do systemu monoklinicznego, kryształy jej mają smak słodki, rozpuszczają się w wodzie, alkoholu i eterze, topią się w  $100^\circ$ , w temperaturze  $280^\circ - 290^\circ$  przechodzą w wrzenie, i przy ostrożnym ogrzewaniu mogą być sublimowane bez rozkładu.

Działaniem amoniaku, wilgoci i powietrza przechodzi orcyna w orceinę, barwnik czerwony:



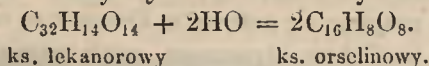
Działaniem haloidów daje orcyna produkta podstawienia.

Orceina  $C_{14}H_7NO_6$  jest materią brunatną, dającą się łatwo proszkować, trudno w wodzie rozpuszczalną, ale rozpuszczającą się w spirytusie na ciecz czerwoną, w alkaliach na ciecz purpurową. Sole strącają ją z tych roztworów. Przez gotowanie z potażem orceina wywieźtuje amoniak; siarkowodoród dekoloryje orceinę.

#### KWAS LEKANOROWY $C_{32}H_{14}O_{14}$ .

Znajduje się w niektórych porostach rodzaju *Lecanora* i *Variolaria*.

Kwas lekanorowy krystalizuje w igielki, trudno rozpuszczalne w wodzie i zimnym spirytusie, łatwiej w spirytusie gorącym, w eterze i w kwasie octowym. Przy suchej destylacji wydaje oreynę. Roztwór jego amoniakalny przybiera na powietrzu zafarbowanie purpurowe. W wodzie wapiennej lub barytowej kwas lekanorowy rozpuszcza się na zimno z łatwością; przy gotowaniu tworzy się kwas orselinowy następnie oreyna:



ks. lekanorowy

ks. orselinowy.

Roztwory soli kwasu lekanorowego rozkładają się po jakimś czasie na orseliniany i oreynę.

Kwas orselinowy krystalizuje w pryzmy łatwiej rozpuszczalne w wodzie niż kwas lekanorowy. Eter kwasu orselinowego tworzy się przy gotowaniu kwasu lekanorowego lub erytrynowego z alkoholem.

Orselinian etylu krystalizuje w luszczyki bezbarwne, trudno rozpuszczalne w wodzie, łatwo w alkoholu, topiące się we wrzącej wodzie. Działaniem alkaliów rozkłada się na alkohol, oreynę i kwas węglany. Kwas saletrzany wywołuje tworzenie się kwasu szczawowego.

Przy otrzymywaniu kwasu lekanorowego, zauważyć można w powyższej wymienionych roślinach obecność innego kwasu zwanego *parellowym*  $C_{12}H_{12}O_8$ . Kwas ten krystalizuje w bezbarwne igielki, które nie czerwienią się na powietrzu w roztworze amoniakalnym. Działaniem kwasu saletrzanego, kwas parellowy przechodzi w kwas szczawowy.



**Lakmus.** Materiał ten farbierski powszechnie znany ze swego użycia w chemii jako odczynnik na materye kwasowe lub zasadowe, przyjmujący od pierwszych kolor czerwony, od drugich kolor niebieski, otrzymuje się głównie z rośliny *Lecanora tartarea* rosnącej w środkowej i północnej Ameryce. Gdzieniegdzie i innych porostów używają do fabrykacyi lakmusu, ponieważ różnica jego własności od własności orselii, nie pochodzi tyle od różnicy farbników w jednej lub drugiej roślinie zawartych, ile od sposobu ich przygotowywania. Dla otrzymania lakmusu nalewa się wysuszona i zmielona roślina cieczami amoniakalnemi i pozostawia fermentacyi; po kilku tygodniach dodaje się do massy pewną ilość alumu, potażu i wapna. Ciasto powstałe formuje się z dodatkiem kredy i piasku w kostki, i nakoniec suszy. Proces ten mało jest znany pod względem chemicznym, gdyż fabrykanci zachowują w tajemnicy drobne okoliczności przy wykonaniu jego zachodzące i trzymając się dawniej rutyny używają środków skomplikowanych, które niezawodnie prostszemi reakcyami chemicznemi zastąpićby się dały. To tylko zdaje się być pewnem, że właściwy farbnik lakmusu jest czerwony, nie niebieski, i że kolor ten ostatni nadają mu tylko alkalia (wapno) przy preparowaniu jego użyte.

#### CHLOROFIL.

Kończąc rozdział o farbnikach, powiedzić tu jeszcze musimy kilka słów o chlorofilu. Kolor zielony, tak powszechny w naturze roślinnej, pochodzi od jednego i tego samego we wszystkich roślinach farbnika, zwanego chlorofilem. Chlorofil wykształca się w roślinach tylko pod wpływem światła słonecznego; części więc roślin niepodlegające działaniu światła, jak korzenie lub drzewo wewnętrzne nie mogą mieć koloru zielonego. Pozbawione są również tego koloru rośliny wypielęgowane w ciemności, chociaż kolor zielony jest im w zwykłym stanie rzeczy właściwy. Chlorofil znajduje się w roślinach w stanie nierozpuszczalnym, w tak zwanych ziarnkach chlorofilowych. Ziarnka te leżą w głębszej warstwie komórek roślinnych, pod bezfarbnym przezroczystym naskórkciem i zwykle pływają w so-



ku komórek jak kulki krwi w surowicy. Chociaż chlorofil nadaje ziarnkom tym kolor zielony, jednakowoż podobnie jak hematyna krwi małą stanowi ich część składową. Ziarnka chlorofilowe składają się głównie z materyj proteinowych, krochmalu i bezbarwnego tłuszczu, mającego podobieństwo w własnościach fizycznych do wosku. Otrzymanie czystego chlorofilu podlega znacznym trudnościom, szczególnie z powodu małej ilości, w jakiej farbnik ten jest w roślinach zawarty. Dobrze i zreżcznie bardzo trzeba się wziąć do rzeczy, aby z liści całego dorosłego drzewa, otrzymać ilość chlorofilu dostateczną do wykonania rozbioru pierwiastkowego (0,5 grama). Jedyną dotychczas analizę chlorofilu wykonał *Mulder* i podaje skład jego w formule  $C_{18}H_9NO_8$ .

Dla otrzymania chlorofilu wytrawia się liście eterem, odparowuje do suchości i rozpuszcza pozostałość w gorącym spirytusie. Po oziębnieniu osadza się ze spirytusu wosk, a chlorofil pozostaje w roztworze. Roztwór ten odparowuje się do suchości, rozpuszcza pozostałość w kwasie solnym, strąca napowrót przez wodę, wymywa, rozpuszcza jeszcze raz w ługu potażowym i strąca ostatecznie przez kwas octowy.

Tak otrzymany chlorofil, przedstawia masę bezkształtną, ciemno-zieloną, nie topiącą się za ogrzaniem, rozkładającą się w temperaturze wyższej od  $200^{\circ}$ . W wodzie jest nierozpuszczalny, w spirytusie, eterze, olejkach lotnych i tłustych rozpuszcza się na ciecz zieloną. Roztwory te przybierają w świetle słonecznym po pewnym czasie kolor żółty. Ta sama zapewne przemiana zachodzi w roślinach na jesień, kiedy liście żółknąć zaczynają. Kwas saletrzany nadaje chlorofilowi kolor żółty, inne kwasy i alkalia rozpuszczają go na cieczy zielone.

Chlorofil mógłby być użytym w farbierstwie, gdyby nie żółknienie, którego piękny ten kolor zielony doznaje w skutku działania promieni słonecznych.

O innych farbnikach roślinnych, szczególnie o pysznych farbnikach kwiatów, wiadomości nasze są prawie żadne. Jeden tylko farbnik tego rodzaju, któryśmy wyżej pod nazwą safloru opisali ma zastosowanie techniczne. Farbniki niebieskie i czerwone kwiatów zdają się być po większej części w wodzie roz-

puszczalne, barbniki zaś żółte mają własności ciał żywicowatych i rozpuszczają się tylko w alkoholu lub eterze.

Również nie znamy przyczyny ogólnego w świecie roślinnym faktu, że części roślin *zielone* wydają w świetle słonecznym kwasoród, a polykają kwas węglany; części zaś koloru zielonego nie posiadające, wydają kwas węglany, a polykają kwasoród.

#### XIV. CYAN I JEGO ZWIĄZKI.

Cyan przedstawia nam najpiękniejszy przykład rodnika złożonego. Związek ten utworzony z 2 rw. *C* i 1 rw. *N*, okazuje nadzwyczajne podobieństwo i nadzwyczajną analogią w zachowaniu swoim, z grupą pierwiastków nieorganicznych utworzoną z fluoru, chloru, bromu i jodu, pierwiastków znanych pod nazwą ogólną haloidów. I rzeczywiście, gdyby nie łatwość rozłożenia cyanu na jego części składowe, długo moglibyśmy go uważać za pierwiastek nieorganiczny do tej grupy należący; z drugiej strony przykłady tego rodzaju naprowadzają nas ciągle na myśl, że tylko dotychczasowa niedostateczność naszych środków jest przyczyną wyobrażenia o licznych pierwiastkach, nie dających się wcale na części składowe rozłożyć.

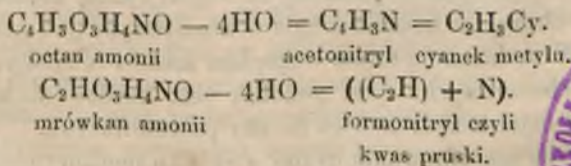
Wyobrażenie jednak o jednej i tej samej materii pierwotnej, wyobrażenie piękne i wzniosłe, różnemi potwierdzane faktami (stosunki proste między równoważnikami pierwiastków nieorganicznych), prowadzi za sobą szereg wniosków, trudnych do wytłumaczenia dla najśmielszych nawet przypuszczeń.

W roku 1835 *Gay-Lussac*, w klasycznej pracy swęj nad kwasem pruskim, wykazał jego podobieństwo z kwasem solnym, bromo i jodowodorodnym, uznał, że pierwiastek kwasu pruskiego jest złożony, wydzielił go w stanie odosobnionym, dokładnie zbadał i nazwał cyanem, używszy pierwszy raz w nauce wyrażenia «rodnik złożony» tak oblitego w skutki przy następnym rozwoju chemii organicznej.

Węgiel i azot nie łączą się z sobą bezpośrednio w żadnej temperaturze; w obecności wszakże zasad, szczególnież alkaliów, tworzy się cyańek alkaliczny. Przytoczyliśmy w części

ogólniej tego dzielka, próbę *Lassaigne'a* do odkrywania azotu, polegającą na ogrzewaniu materij organicznych z kawalkiem potasu. Tworzy się wtedy, w razie obecności azotu, cyanek potasu. Przepuszczając azot przez mieszaninę węgla i węglanu potażu ogrzaną do temperatury czerwoności, otrzymujemy cyanek potasu; przyczyną tego zdaje się być postępową redukcya węglanu potażu na potas i tworzenie się cyanku na tychże zasadach co przy próbie *Lassaigne'a*. Z większą daleko łatwością zachodzi tworzenie cyanku potasu z węglanu potażu, przy ogrzewaniu go z węglem zwierzęcym, zawierającym azot, pochodzącym ze zwęglenia materij organicznych w azot bogatych. Tworzą się oprócz tego związki cyanu w następujących okolicznościach: przy przepuszczaniu amoniaku przez węgle rozżarzone do czerwoności powstaje cyanek amonu, przy destylacyi cukru z rozcieńczonym kwasem saletrzanym zauważyć można małą ilość kwasu pruskiego, przy suchej destylacyi szczawianu amonii, przy traktowaniu materij proteinowych lub w klej zmiennych chromianem potażu z kwasem siarczanym, znajduje się między utworzonymi produktami cyan.

Ciekawe bardzo źródło związków cyanu stanowi otrzymanie tak zwanych nitrylów. Mówiliśmy przy familii amidów, że sole amonii z kwasami organicznymi, oddają przy suchej destylacyi, lub przy destylacyi z kwasem fosfornym bezwodnym, 4 rw. wody, pochodzące z kwasorodu kwasu i wodorodu zasady, i przechodzą w tak zwane nitryle, które są po prostu cyankami rodników alkoholowych. Nitryle te przez przybieranie na powrót 4 rw. wody, powracają działaniem kwasów lub zasad w stan pierwotny soli amoniakalnych. Tak np. cyanek metylu jest nitrylem kwasu octowego, kwas pruski jest nitrylem kwasu mrówkowego, a sam cyan zdaje się być nitrylem kwasu szczawowego:

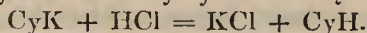




Paracyan zamienia się rzeczywiście w wyższej temperaturze, bez przystępu powietrza na zwyczajny gaz cyanu. Kwas azułowaty, o którym wspomnieliśmy wyżej, ma skład ( $C_4N_2 + 4HO$ ); za ogrzaniem rozkłada się na kwas pruski, kwas węglany, amoniak, paracyan i węgiel.

### KWAS PRUSKI CZYLI WODORODNO-CYANOWY $CyH$ .

Kwas ten odkryty w roku 1782 przez *Scheelego*, dokładniej dopiero zbadany został przez *Gay-Lussaca*. Kwas pruski nie znajduje się, o ile się zdaje, nigdzie gotowy w naturze. Tworzy się on przy nalaniu wodą gorzkich migdałów, pestek od wiśni, liści wiśni laurowej i t. p. działaniem emulsyny na amygdalinę, jakieśmy to już przy olejku gorzkich migdałów objaśnili. Kwas pruski tworzy się również przy suchej destylacji materij organicznych azotowych, i przy działaniu kwasu saletrzanego na niektóre materje organiczne. Otrzymać go najłatwiej działaniem kwasów mineralnych na cyanki alkaliczne, lub przez destylacją z kwasem siarczanym w wyższej temperaturze od  $100^{\circ}$  ferrocyanu potasu, tak zwanego cyanku żółtego, który uważać można za sól podwójną cyanku potasu i cyanku żelaza. Cyanek żółty jako produkowany fabrycznie, jest głównym materiałem do otrzymywania związków cyanu.



cyanek potasu

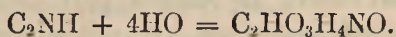
ks. pruski.

W stanie bezwodnym otrzymać można kwas pruski, przez rektyfikacją wodnistego kwasu z chlorkiem wapienia. Bezwodny kwas pruski jest cieczą bezbarwną, łatwo płynną, c. wł. 0,7 w temperaturze  $+ 7^{\circ}$ . Zapach ma podobny do zapachu olejku gorzkich migdałów, smak gorzki. W  $- 15^{\circ}$  krzepnie na masę śnieżną. Już w  $26,5^{\circ}$  przechodzi w wrzenie, jest przeto bardzo lotny. Pali się białym płomieniem, miesza się z wodą i alkoholem w każdym stosunku, lakmus słabo czerwieni. Mała ilość pary kwasu pruskiego, wprowadzona do płuc przez oddychanie sprowadza zawrót głowy, znaczniejsze cokolwiek ilości mogą przy samém wdychaniu śmierć sprowadzić. W ogóle kwas pruski należy do najgwałtowniejszych trucizn;

koń któremu do zrobionego nacięcia w nogę przednią przy kopycie, przyłożono trochę bezwodnego kwasu pruskiego po  $\frac{2}{3}$  minuty był nieżywy. Dla człowieka bezwarunkowo trującą ilością jest 1 gran kwasu pruskiego.

W stanie rozcieńczonym i w małych bardzo dozach kwas pruski jest szacownym środkiem lekarskim. Dla otrzymania go w wiadomym stanie rozcieńczenia, najlepiej jest wyrabiać bezwodny kwas pruski i ten w odpowiedniej ilości wody rozpuścić. Czysty kwas pruski z łatwością rozkłada się nawet w najlepiej zamkniętych naczyniach, i wydziela materię brunatną, która zapewne jest kwasem azurowym; mała ilość kwasu mineralnego czyni go znacznie trwalszym, i tego środka używają farmaceuci dla przechowywania rozcieńczonego kwasu pruskiego.

Działaniem stężonych kwasów lub alkaliów kwas pruski przybierając 4 rw. wody przechodzi w zwyczajnej temperaturze w mrówkan amonii.



ks. pruski

mrówkau amonii.

Mrówkan amonii przepuszczany w stanie pary przez rurę do 200° ogrzaną, rozpada się na kwas pruski i wodę. Piękny przykład wpływu temperatury na powinowactwo ciał chemicznych.

Działaniem chloru lub bromu kwas pruski wydaje odpowiedni kwas wodorodny i chlorek lub bromek cyanu.

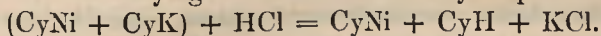
Dochodzenie bytności kwasu pruskiego lub jego związków w jakiegokolwiek cieczy, a nawet oznaczenie jego ilości jest łatwe. Za dodaniem chlorku i chlorniku żelaza i małej ilości kwasu solnego powstaje w takiej cieczy osad niebieski, zwany błękitem pruskim, będący pod względem składu chemicznego związkiem cyanku i cyaniku żelaza czyli ferrocyanikiem żelaza. Ślady kwasu pruskiego odkryć można przez ogrzewanie danej cieczy z siarkiem amonu, przez co tworzy się siarkocyanek amonu ( $\text{C}_2\text{S}_2\text{H}_4\text{N}$ ), który z solami kwasorodniku żelaza daje zafarbowanie krwawe.

Oznaczenie ilości kwasu pruskiego wykonywa się najłatwiej za pomocą umianowanego roztworu saletranu srebra, z którym kwas pruski daje osad biały cyanku srebra, nierozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie saletrzanym, rozpuszczalny

w amoniaku, odróżniający się od chlorku, bromku i jodku srebra t $\acute{e}$ m, że przy ogrzewaniu wydaje gaz palący się płomieniem niebieskawym; gazem tym jest cjan.

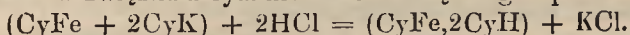
Cjan wydaje z metalami związki odpowiednie i podobne do związków innych haloidów z metalami; ale szczególna jest skłonność cyanu do tworzenia cyanków podwójnych metalów ciężkich i metalów alkaliów, z kąd pochodzi łatwa rozpuszczalność w cyanku potasu, cyanków nierozpuszczalnych w wodzie.

Należy wszakże rozróżniać dwie klasy cyanków podwójnych. Jedne są rzeczywiście solami podwójnymi i rozkładają się działaniem kwasów na cyanek metalu ciężkiego, kwas pruski i związek kwasu użytego z metalem alkalicznym np.



cyanek niklu i potasu ks. solny    cjanek niklu ks. prus.    chlorek pot.

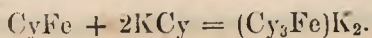
Drugie, do których należą wyłącznie cyanki podwójne żelaza, chromu, kobaltu i platyny, nie dają kwasu pruskiego z kwasami mineralnymi bez głębszego rozkładu, i zatrzymują kwas ten w związku z cyankiem metalu ciężkiego np.



cyanek potasu i żelaza

ks. ferrocyanowy.

Nadto, w cyankach podwójnych pierwszego rodzaju, odczynniki zwyczajne wykazują bytność metalu ciężkiego, jak to miejsce mieć musi przy solach podwójnych; w cyankach zaś drugiego rodzaju, jak np. w cyanku potasu i żelaza, żelazo nie daje się wykryć żadnym ze zwykłych odczynników na nie używanych, i dopiero za głębszym rozkładem, za zniszczeniem związku bytność jego okazać się daje. Te to fakta, prowadzą nas do przyjęcia, że w cyankach podwójnych żelaza, chromu, kobaltu i platyny, metale ciężkie w połączeniu z całą ilością cyanu tworzą rodniki złożone i znajdując się w tych rodnikach, podobnie jak cynk w cynketylu, odkryć się nie dają zwyczajnymi odczynnikami. Rodniki te noszące nazwę ferrocyanu, chromocyanu, kolbatocyanu i platynocyanu łączą się dopiero z metalami i wodorodem na wzór pierwiastków haloidowych. Stosownie do tego wyobrażenia teoretycznego piszemy formułę cyanku żelaza i potasu, który odtąd zwać będziemy ferrocyankiem potasu w sposób następujący:



ferrocyanek potasu.

Oprócz powyższego rodzaju rodników dwuzasadowych złożonych z 3 rw. cyanu i 1 rw. metalu i łączących się z 2 rw. metalu po za rodnikiem, znany jeszcze rodniki trzyzasadowe złożone z 6 rw. cyanu i 2 rw. metalu i łączące się z 3 rw. metalu po za rodnikiem, np.  $(\text{Cy}_6\text{Fe}_2)\text{K}_3$  ferricyanek żelaza.

Zobaczymy, że zachowanie chemiczne tych związków zupełnie potwierdza powyższe wyobrażenia o wewnętrznym ich składzie, tutaj tylko jeszcze jako ostatni dowód przytaczamy, że wymienione cztery cyanki podwójne, jako niewydające wolnego kwasu pruskiego w zetknięciu z kwasami, nie są trujące, skoro do żołądka wprowadzonymi zostaną, wszelkie inne cyanki rozpuszczalne natychmiastową śmierć spowodzają.

Ferrocyanek potasu  $(\text{Cy}_3\text{Fe})\text{K}_2 + 3 \text{ aq.}$ , cyanek żółty (Blutlaugensalz). Zaczynamy opis związków kwasu pruskiego od tego cyanku podwójnego, ponieważ tenże otrzymuje się fabrycznie na wielką skalę i stanowi materiał główny do wyrabiania wszelkich związków cyanu.

Cyanek żółty otrzymuje się fabrycznie przez topienie rozmaitych odpadków zwierzęcych azot zawierających, (krew, odpadki skór, rogi, włosy, kopyta i t. p.) z węglanem potażu i z opilkami żelaznymi. Ogrzewanie przeciąga się tak długo, aż masa cała zostanie stopioną i przestanie wywierać pęcherzyki gazu. Masę stopioną wytrawia się wodą, dodaje jeszcze opilek żelaznych i odparowuje do krystalizacyi.

We Francyi probowano w ostatnich latach z pomyślnym skutkiem otrzymywania cyanku żółtego za pomocą azotu powietrza. W fabryce panów *Possoz i Boissière* przepuszczają powietrze przez rozżarzone węgle i prowadzą powstałą mieszaninę niedokwasu węgla i azotu przez mieszaninę węglanu potażu i węgla drzewnego rozpaloną do białości. Masę zawierającą cyanek potasu wytrawiają wodą i dodają do roztworu szpatu żelaznego  $(\text{CO}_2\text{FeO})$ , który w stanie rodzimym w okolicach téjże fabryki się znajduje.

Przy odparowaniu wodnego roztworu, cyanek żółty otrzymuje się w postaci wielkich blade-żółtych kryształów, mających



smak słono-gorzki. Kryształy te tracą w 100° wodę krystalizacyi i rozpadają się na proszek biały, łatwo rozpuszczalny w wodzie, nierozpuszczalny w alkoholu. W temperaturze czerwoności rozpada się cyanek żółty, na cyanek potasu, żelazo, węgiel i azot. Działaniem środków ukwasaradniających cyanek żółty przechodzi w ferriecyanek potasu zwany pospolicie cyankiem czerwonym. Cyanek żółty nie jest trucizną.

W roztworach soli metalów ciężkich ferrocyanek potasu daje osady ferrocyanów odpowiednich metali, które są wszystkie nierozpuszczalne w wodzie, a niektóre nierozpuszczalne w kwasach. Tylko ferrocyaniki alkaliów i ziem alkalicznych są w wodzie rozpuszczalne. Ferrocyaniki: cynku ((Cy<sub>3</sub>Fe),Zn<sub>2</sub>) kadmu (Cy<sub>3</sub>Fe,Cd<sub>2</sub>) manganu, merkuryusza, srebra i ołowiu są białe, ferrocyanek niklu ma kolor jasno-zielony, ferrocyanek miedzi brunatno-czerwony, ferrocyanek kobaltu żółtawo-zielony. W solach kwasorodniku żelaza ferrocyanek potasu daje osad błękitny, będący ferrocyanikiem żelaza i stanowiący farbę znaną powszechnie pod nazwą błękitu pruskiego (Berlinerblau). Ferrocyanek żelaza ma wszakże skład inny od powyżej wymienionych ferrocyanów, w których na jeden równoważnik ferrocyanu znajdują się 2 rw. metalu. W błękitcie pruskim przypadają na 3 rw. ferrocyanu 4 rw. żelaza ((Cy<sub>3</sub>Fe)<sub>3</sub>,Fe<sub>4</sub>), a *Berzeliusz* który uważał błękit pruski za związek podwójny cyanku i cyanniku żelaza pisał formułę jego: 3Cy<sub>3</sub>Fe + 2Fe<sub>2</sub>Cy<sub>3</sub>.

Tworzenie się błękitu pruskiego wyjaśnić może następująca formuła:

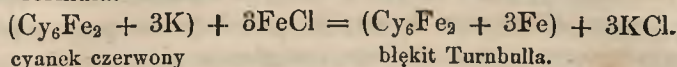


ferrocyanek potasu    chlornik żelaza    błękit pruski    chlorek potasu.

Błękit pruski znajdujący się w handlu, zanieczyszczony jest zwykle kredą, gipsem, gliną i t. p. domieszaniami mechanicznemi; oprócz tego zawiera małą ilość cyanku żółtego od którego przez mycie wodą oczyścić się nie daje. W stanie suchym błękit pruski jest masą niebieską, twardą, odłamu muszlistego, za roztarciem przybierającą kolor miedzisty. Zawiera on 12 rw. wody, których nawet w wyższej temperaturze (135°) nie oddaje. W wodzie, alkoholu i kwasach rozcieńczonych jest nierozpuszczalny, rozpuszcza się tylko w kwasie szczawowym (atrament niebieski) i w winianie amonii. Z stężonym lu-



błękitu *Turnbulla*, czyli ferricyanku żelaza, wyjaśnia następująca formuła:

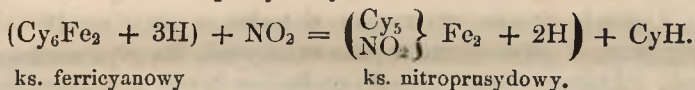


Zresztą błękit ten, ma zachowanie pod każdym względem bardzo podobne do zachowania błękitu pruskiego. Przy otrzymaniu cyanku czerwonego, należy chlor przepuszczać przez roztwór cyanku żółtego, tylko do chwili, w której cały cyanek żółty jest zniszczony, to jest: w której próba wzięta nie daje już osadu w roztworach soli kwasorodniku żelaza. Dalsze przepuszczanie chloru sprowadza tworzenie się zielonego osadu (*Berlinergrün*), który pod względem składu uważać można za:

$$\text{CyFe} + \text{Cy}_3\text{Fe}_2 + 4\text{HO}.$$

Kwas ferricyanowy ( $\text{Cy}_6\text{Fe}_2 + 3\text{H}$ ), otrzymać można przez rozkład ferricyanku ołowiu, kwasem siarczanym. Są to brunatne igielki, rozpuszczalne w wodzie na ciecz mocnej reakcyi kwasowej. Na powietrzu rozkładają się szybko.

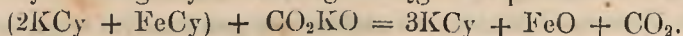
*Playfair* otrzymał działaniem kwasu saletrzanego na ferro lub ferricyanek potasu, związki, w których część cyanu jest zastąpiona przez kwasorodnik azotu. Związki te nazywa on *nitroprusydami*. Roztwór kwasu ferricyanowego absorbuje bezpośrednio kwasorodnik azotu, wydaje kwas pruski i przechodzi w kwas nitroprusydowy:



Kwas ten przedstawia kryształki czerwone, rozplywające się na powietrzu. Nitroprusydy mają po większej części kolor czerwony i odznaczają się szczególniej reakcyą z siarczykami metalicznymi. W roztworach tych siarczyków wywołuje dodatek jakiegokolwiek nitroprusydu, zafarbowanie purpurowe. Reakcyja ta jest bardzo czuła.

Nitroprusydek sodu  $\left( \begin{matrix} \text{Cy}_5 \\ \text{NO}_2 \end{matrix} \right) \text{Fe}_2 + 2\text{Na}$  + 4 aq. przedstawia kryształy koloru rubinowego. Roztwór tych kryształów wystawiony na działanie światła słonecznego wydaje kwasorodnik azotu i osadza błękit pruski.

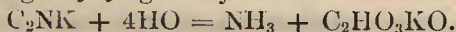
Cyanek potasu CyK. Związek ten tworzy się przy zarzeniu materij organicznych azotowych z potasem lub węglanem potażu. Otrzymuje się zwykle cyanek potasu przez topienie wysuszonego cyanku żółtego z węglanem potażu:



cyanek żółty      węglan potażu      cyanek potasu.

Z powodu przystępu powietrza tworzy się tu kwasorodnik żelaza, a cyanek potasu zanieczyszczony jest cyanianem potażu. Zupełnie czysty cyanek potasu otrzymać się daje tylko przez rozpuszczenie potażu w kwasie pruskim.

Cyanek potasu krystalizuje w oktaedry, topiące się w wyższej temperaturze; w stanie zupełnej suchości jest bez zapachu. Działaniem kwasorodu powietrza lub działaniem środków ukwasaradniających przechodzi z łatwością w cyanian potażu, przez co jest silnym środkiem redukcyjnym dla kwasorodków metalicznych (*Liebig*). Na powietrzu cyanek potasu rozplywa się. Rozpuszcza się on równie łatwo w spirytusie jak w wodzie; w alkoholu bezwodnym jest trudno rozpuszczalny. Roztwór jego wodny rozkłada się przy gotowaniu na mrówkan potażu i amoniak, reakcyą, którą tłumaczy skład racjonalny kwasu pruskiego będącego nitrylem kwasu mrówkowego:



cyanek potasu

mrówkan potażu.

Cyanek potasu używa się w technice przy pozłacaniu i posrebrzaniu galwanicznem, jako rozczyznik dla odpowiednich metali, z którymi tworzy cyanki podwójne łatwo rozpuszczalne i łatwo rozkładające się działaniem prądu elektrycznego.

Cyanek potasu znany jest w chemii analitycznej jako środek do oddzielenia kobaltu od niklu. Cyanek niklu daje z nim zwyczajną sól podwójną, cyanek kobaltu zaś kobaltocyanek potasu odpowiadający ferrocyanekowi. Zielony cyanek niklu i cielisty cyanek kobaltu oba nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczają się w cyanku potasu na związki wyżej wymienione. Jeżeli do roztworu zawierającego oba te związki dodamy kwasu solnego, to cyanek niklu opadnie jako osad zielony, a kwas pruski wywiązany zostanie; kobaltocyanek potasu, zawierający kobalt w rodniku, zamieniony tylko zostanie na kwas wodorodny kobaltocyanowy, który pozostanie w roztworze.

Cyank merkuryuszu. Ze wszystkich cyanków metalów ciężkich tylko cyank a raczej cyanik merkuryuszu ( $CyHg$ ) jest w wodzie rozpuszczalny. Związek ten odpowiada w składzie sublimatowi; związek cyanu z merkuryuszem, mający skład kalomelu byłby niezawodnie nierozpuszczalny w wodzie. Cyanik merkuryuszu krystalizuje w bezbarwne słupy, mające smak ostry, metaliczny. Jest silną trucizną; używa się do otrzymywania cyanu.

Cyank srebra jest proszkiem białym, nierozpuszczalnym w wodzie i w rozcieńczonych kwasach, łatwo rozpuszczalnym w amoniaku i w cyanku potasu. Cyank złota jest proszkiem żółtym krystalicznym, nierozpuszczalnym w wodzie i w kwasach rozcieńczonych. Do pozłacania używa się sól podwójna cyanku złota i cyanku potasu, którą otrzymać można przez rozpuszczenie złota w wodzie królewskiej, strącenie amoniakiem, rozpuszczenie czarnego osadu kwasorodku w cyanku potasu i krystalizacją; krystalizuje on w bezbarwne oktaedry rombów i rozpuszcza się w 7 częściach wody zimnej.

#### ZWIĄZKI CYANU Z KWASORODEM.

Dotychczas przyjmowano, że cyan wydaje z kwasorodem trzy kwasy, które wszystkie mają jednaki skład procentowy, i różnią się tylko bezwzględną ilością równoważników cyanu i kwasorodu. Kwasy te są:

$CyO,HO$  — kwas cyanny.

$Cy_2O_2,2HO$  — kwas piorunowy.

$Cy_3O_3,3HO$  — kwas cyanurowy.

Kwas piorunowy odznaczał się (jak to samo nazwisko jego pokazuje) łatwością z jaką związki jego gwałtownie wybuchają, skutkiem wstrząśnienia lub podwyższenia temperatury. Własności tego rodzaju niezgodne są z własnościami związków cyanu; widzieliśmy je pomiędzy ciałami organicznymi głównie przy związkach nitrowych, wydających przy rozkładzie wielką ilość gazów i zawierających w rodniku znaczne ilości kwasorodu, które zmieniawszy raz swe miejsce w składzie atomowym

ciała, są przyczyną silnych procesów ukwasorodnienia, sprowadzają podwyższenie temperatury a następnie eksplozją.

Tworzenie się kwasu piorunowego przy działaniu kwasu saletrzanego na alkohol, naprowadzało na myśl, że kwas ten ma skład podobny do składu związków nitrowych.

*Szyszkow* dowiódł w roku bieżącym, że rzeczywiście kwas piorunowy, należy pod względem racjonalnego składu do związków nitrowych bardzo skomplikowanych i zawiera w sobie związek będący nitroacetonitrylem  $C_4 \left\{ \begin{array}{l} H_2 \\ NO_2 \end{array} \right. N$ , związek który tłumaczy nam fizyczne własności kwasu piorunowego. Podług tych więc doświadczeń pomieścić powinniśmy byli kwas piorunowy przy alkoholu zwyczajnym; opuściwszy go wszakże tam, musimy go tu przytoczyć.

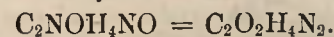
Kwas cyanny  $C_2NHO_2 = \left. \begin{array}{l} C_2N \\ H \end{array} \right\} O_2$ . Tworzy się przy ukwasorodnieniu cyanku potasu i przy przepuszczaniu cyanu przez ług potażu. Otrzymać go można przez rozkład cyanianu srebra gazem kwasu solnego, lub łatwiej przez destylacją bezwodnego kwasu cyanurowego (p. tenże).

Kwas cyanny jest cieczą bezbarwną, łatwo płynną. Zapach ma ostry, pary jego pobudzają oczy do łez. Na skórze sprawia bolesne zapalenie. Długo przechowywany być nie może w stanie wolnym, przechodzi bowiem w cyamelid (p. tenże). Z wodą rozkłada się na kwas węglany, amoniak i mocznik. Najdłużej przechowuje się w roztworze eterycznym.

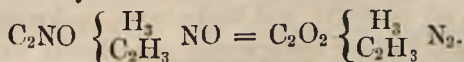
Cyanian potażu otrzymuje działaniem środków ukwasarodniających na cyanek potasu. Do topiącej się mieszaniny cyanku żółtego i węglanu potażu, dodaje się minii, oziębioną masę wytrawia spirytusem i odparowuje do krystalizacji (*Liebig*). Cyanian potażu jest solą bezbarwną, krystaliczną, rozpuszczalną w wodzie, ale rozkładającą się po dłuższym przeciągu czasu w zetknięciu z wodą na amoniak i węglan potażu.

Cyanian amonii, który tworzy się przy bezpośredniem zetknięciu kwasu cyannego z amoniakiem i wodą jako masa biała krystaliczna, przechodzi, jakśmy to już przy moczniku dokładniej opisali, przy odparowaniu wodnego roztworu w mocznik.

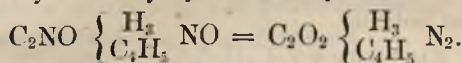
Cyaniany amoniaków organicznych, przechodzą odpowiednio powyższej reakcyi przy odparowywaniu ich wodnych roztworów w moczniki, w których wodoród zastąpiony jest przez węglowodороды jakie się w amoniaku organicznym znajdowały. Tym sposobem *Wurtz* otrzymał znaczną ilość moczników złożonych, odpowiadających każdemu z osobna amoniakowi organicznemu. Tworzenie się tych moczników następujące uwydatnią formuły:



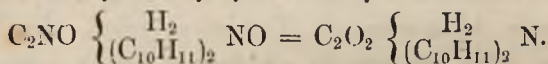
cyanian amonii                      mocznik.



cyanian metyliny                      metylomocznik.



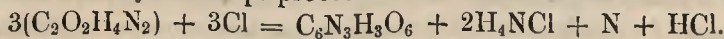
cyanian etyliny                      etylomocznik.



cyanian dwuamyliny                      dwuamylomocznik.

Moczniki te zbliżają się w własnościach tém bardziej do mocznika zwyczajnego, im mniej równoważników wodorodu przez węglowodороды podstawionych zostało, i im niższa jest waga atomowa tych węglowodородów. Najbardziej skomplikowane nawet moczniki, zachowują jednak zawsze najzupełniejszą analogią w swych rozkładach chemicznych, z mocznikiem zwyczajnym. Tu więc jak wszędzie, ogólne prawo powolnej zmiany własności w szeregach ciał jednorodnych, znajduje swe zupełne potwierdzenie.

Kwas cyanurowy  $\text{C}_6\text{N}_3\text{H}_3\text{O}_6 = \text{Cy}_3\text{O}_3, 3\text{HO}$ . Kwas ten tworzy się przy suchej destylacyi kwasu moczowego, przy ogrzewaniu mocznika (*Wöhler*), przy przepuszczaniu chloru nad stopionym mocznikiem (*Wurtz*), przy gotowaniu z wodą stałego chlorku cyanu i t. p. procesach:



mocznik

ks. cyanurowy.

Kwas cyanurowy jest ciałem bezbarbnem, krystalicznym. Kryształy zawierają 4 rw. wody, które tracą na powietrzu wraz z swą przezroczystością. Smak kwasu cyanurowego jest

słabo kwaśny, działanie jego nie jest trujące. Kwas cjanurowy rozpuszcza się w wodzie i alkoholu, roztwory czerwienią lakmus. Przez ogrzewanie przechodzi w kwas cyanny i cyamelid. Działaniem silnych kwasów rozpada się kwas cjanurowy na amoniak i kwas węglany. Sole kwasu cjanurowego są po większej części trudno rozpuszczalne, cjanurany alkaliów wywiązują przez topienie kwas cyanny.

Cyamelid (kwas cjanurowy nierozpuszczalny) jest masą białą, obojętną, niekrystaliczną, nierozpuszczalną w wodzie, tworzącą się przy przechowywaniu kwasu cyannego. Skład procentowy tej materji jest tenże sam, co kwasu cyannego i cjanurowego, i przez ogrzewanie przechodzi ona rzeczywiście w kwas cyanny, zaś rozpuszczona w potażu i odparowana daje cjanuran potażu.

Kwas piorunowy  $C_4H_2N_2O_4$ . Kwas ten zawierający w sobie pierwiastki 2 rw. kwasu cyannego i 2 rw. wody, nieznanym jest w stanie odosobnionym. Piorunian srebra (Knallsilber), tworzy się przy ogrzewaniu alkoholu i kwasu saletrzanego z srebrem metalicznym. Związek ten podobnie jak piorunian merkuryszu (Knallquecksilber) używa się do robienia kapi-szonów.

Dla otrzymania piorunianu srebra rozpuszcza się 1 część srebra w 10 cz. kwasu saletrzanego c. wł. 1,36, i wlewa roztwór w 20 cz. mocnego spirytusu; przy słabym ogrzaniu mieszanina sama przez się przychodzi do wrzenia, poczem się ją pozostawia oziębnąć lub oziębia przez dodanie zimnego spirytusu. Osadzające się igielki piorunianu srebra wymywa się za pomocą alkoholu.

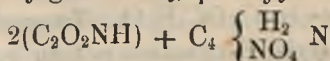
Piorunian srebra rozpuszcza się w 36 cz. wody gorącej. Może być ogrzewany do  $130^{\circ}$  bez rozkładu, w wyższej temperaturze lub przez tarcie lub uderzenie, wybucha z wielką gwałtownością; pomieszany z solami obojętnymi rozkłada się w wyższej temperaturze bez eksplozyi, na kwas węglany, azot, srebro i cyanek srebra. Działaniem siarkowodoru rozkłada się na siarek srebra i kwas cyanny.

Piorunian merkuryszu otrzymuje się w ten sam sposób jak piorunian srebra. Krystalizuje również w igielki, które za najmniejszym uderzeniem, za zetknięciem z stężonemi kwasami,



lub nawet działaniem iskry elektrycznej z gwałtownością wybuchają. Funt piorunianu merkuryusza, wystarcza do napełnienia 15000 kapiszonów. Pioruniany srebra i merkuryusza są silnemi truciznami.

Kwas piorunowy nie należy jak wyżej powiedzieliśmy do związków cyanu z kwasorodem; ma on inny skład racjonalny. *Szyszkow* podwaja jego formułę, pisze ją:



uważając kwas ten za związek podwójny grupy atomów  $C_2O_2NH$  z nitroacetonitrylem. Nie wchodzimy tu w to, o ile formuła ta skomplikowana jest rzeczywistą, doświadczenia *Szyszkowa* dowiodły jednak niezawodnie, że kwas piorunowy należy do związków nitrowych, i że prawdopodobnie zawiera w sobie nitroacetonitryl, jako część składową.

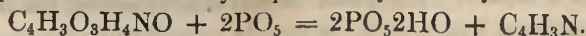
Piorunian merkuryusza traci przez dłuższe gotowanie z wodą, swe własności wybuchające, gdyż kwas piorunowy przechodzi przez to w nowy kwas, który *Liebig* nazwał *fulminurowym*. Nazwisko to ma przypominać, że kwas fulminurowy tworzy się z 3 rw. kwasu piorunowego, tak samo jak kwas cyanurowy z 3 rw. kwasu cyannego.

Kwas fulminurowy  $C_6N_3H_3O_6$  jest jednozasadowy. *Liebig* otrzymał go jako masę żółtawą, prawie niekrystaliczną, rozpuszczalną w wodzie, smaku kwaśnego, nie wybuchającą. Sole kwasu fulminurowego krystalizują z łatwością.

#### ZWIĄZKI CYANU Z RODNIKAMI ALKOHOLOWEMI.

Cyanek metylu v. acetonitryl  $C_2N, C_2H_3$ . Związek ten otrzymany być może dwoma sposobami: przez destylacją cyanku potasu z siarczanem metylu i potażu, lub przez destylacją octanu amonii z kwasem fosfornym bezwodnym:

$C_2NK + (SO_3C_2H_3O + SO_3KO) = C_2N, C_2H_3 + 2KOSO_3$ .  
 cyanek potasu    siarczan metylu i potażu    cyanek metylu.



octan amonii

acetonitryl

Cyanek metylu jest cieczą bezbarwną; wre w 77°, z wodą

miesza się we wszystkich stosunkach. Działaniem alkaliów przechodzi przybierając 4 rw. wody w kwas octowy i amoniak.

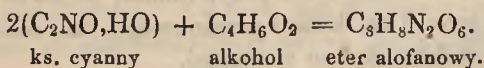
Cyanek etylu czyli nitrylkwasu propionowego  $CyC_4H_5$ , jest cieczą bezbarwną, zapachu czosnkowego. W wodzie jest dość łatwo rozpuszczalny, wre w  $82^{\circ}$ .

Cyanek amylu wre w  $140^{\circ}$ , jest trudno w wodzie rozpuszczalny.

Cyanian etylu  $CyOC_4H_5O$ . Tworzy się obok cyanuranu etylu przy destylacji cyanianu potażu z siarczanem etylu i potażu. Jest to ciecz łatwo płynna, mocnego zapachu, pobudzającego oczy do łez. Wre w  $60^{\circ}$ . Z amoniakiem daje etylomocznik.

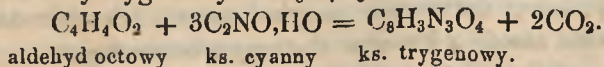
Cyanuran etylu jest ciałem tworzącym wielkie bezbarwne kryształy, nierozpuszczalne w wodzie, topiące się w  $85^{\circ}$  i dające się sublimować bez rozkładu w  $276^{\circ}$ . Przy gotowaniu z ługiem potażu rozpada się na węglan potażu i etylinę.

Przy nasycaniu alkoholu parami kwasu cyannego tworzy się nie cyanian etylu ale eter osobnego kwasu zwanego alofanowym:



Eter kwasu alofanowego zawiera więc pierwiastki dwóch równoważników kwasu cyannego i 1 rw. alkoholu; krystalizuje on w błyszczące, bezbarwne igielki, które działaniem alkaliów przechodzą w sole kwasu cyannego. Za pomocą wody barytovej można otrzymać alofania baryty, ale kwasy zamiast wydzielić z związku tego kwas alofanowy, rozkładają go na węglan baryty, kwas węglany i mocznik.

Przy wprowadzaniu par kwasu cyannego do aldehydu octowego, tworzy się obok aldehydamoniaku i cyamelidu, nowy kwas zwany trygenowym:  $C_8H_7N_3O_4$ .



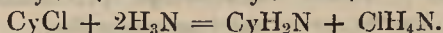
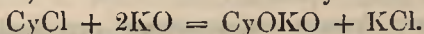
Kwas trygenowy krystalizuje w pryzmy, trudno rozpuszczalne w wodzie i alkoholu. Kwas ten wydawać ma przy suchej destylacji znaną nam już zasadę organiczną chinolinę, która tworzy się przy suchej destylacji chininy.

## ZWIĄZKI CYANU Z HALOIDAMI I CYANAMIDY.

Z chlorem cyan wydaje trzy związki: chlorek cyanu gazowy,  $CyCl$ , chlorek cyanu ciekły  $Cy_2Cl_2$  i chlorek cyanu stały  $Cy_3Cl_3$ .

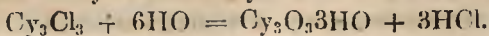
Chlorek cyanu gazowy  $CyCl$ , otrzymuje się przez nasycenie chlorem stężonego roztworu cyanku merkuryusza, i następne ogrzanie dla wypędzenia utworzonego chlorku cyanu. Jest to gaz bezbarwny, zapachu przenikliwego, pobudzającego oczy do łez. W  $-18^{\circ}$  krystalizuje w igielki, które w  $-15^{\circ}$  topnieją na ciecz bezbarwną, wrzącą w temperaturze  $-12^{\circ}$ . W wodzie, alkoholu i eterze chlorek cyanu jest łatwo rozpuszczalny. Przechowywany przez dłuższy czas w rurekch zatopionych przechodzi sam przez się w chlorek cyanu stały ( $Cy_3Cl_3$ ).

Roztwór wodny potażu rozkłada go na cyanian potażu i chlorek potasu, amoniak na salmiak i cyanamid:



Chlorek cyanu ciekły  $Cy_2Cl_2$ . Tworzy się przy działaniu chloru na kwas pruski (*Wurtz*). Jest to ciecz bezbarwna, łatwo plynna, zapachu ostrego. W wodzie jest trudno rozpuszczalna i cięższa od niej. W  $-6^{\circ}$  krystalizuje, w  $+15,5^{\circ}$  wre; pary jej nie są palne. W stanie czystości chemicznej daje się przechowywać bez zmiany.

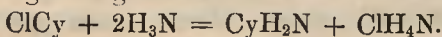
Chlorek cyanu stały  $Cy_3Cl_3$ . Podaliśmy przy chlorku cyanu gazowym, że tenże dobrowolnie przechodzi w chlorek cyanu stały. Oprócz tego związek ten tworzy się przy działaniu chloru na bezwodny kwas pruski pod bezpośrednim wpływem promieni słonecznych. Chlorek cyanu stały krystalizuje w błyszczące igielki lub łuszczyki, c. wł. 1,32, topiące się w  $140^{\circ}$ , sublimujące bez rozkładu w  $190^{\circ}$ . Zapach jego przypomina odchody myszy; smak ma słaby. Chlorek cyanu stały jest trudno rozpuszczalny w wodzie, łatwo w alkoholu i eterze. Roztwór alkoholowy rozkłada się prędko za dodaniem wody, na kwas cyanurowy i kwas solny:



Bromek cyanu CyBr. Otrzymuje się działaniem bromu na cyanek merkuryuszu. Związek ten krystalizuje w długie igielki, topiące się w 16°, ułatniające się w zwyczajnej temperaturze na powietrzu. Zapach jego jest przenikliwy, niemiły. W wodzie i alkoholu jest on trudno rozpuszczalny.

Jodek cyanu CyJ, znajduje się czasem w jodzie przychodzącym do handlu. Otrzymać go można tym sposobem co i bromek. Krystalizuje w igielki, łatwo rozpuszczalne w wodzie, alkoholu i eterze; cięższe od kwasu siarczanego stężonego. Zapach jodku cyanu jest silny i nieprzyjemny.

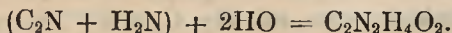
Cyanamid (Cy + NH<sub>2</sub>). Otrzymuje się działaniem chlorku cyanu gazowego na amoniak:



chlerek cyanu                      cyanamid.

Massa biała, krystaliczna, łatwo rozpuszczalna w wodzie, alkoholu i eterze. Topi się w 40°; w temperaturze 150° ciecz ta gwałtownie tężeje i cyanamid przechodzi w zasadę organiczną *melaminę* 3(Cy + NH<sub>2</sub>).

Działaniem kwasu saletrzanego przechodzi cyanamid w eterycznym roztworze na saletran mocznika:



cyanamid                                      mocznik.

Melamina C<sub>6</sub>N<sub>6</sub>H<sub>6</sub> = 3(C<sub>2</sub>N + H<sub>2</sub>N) osadza się z wodnego roztworu w wielkich bezbarwnych kryształach, nierozpuszczalnych w alkoholu i eterze. Za ogrzaniem kryształy te topią się, wydają amoniak i pozostałość złożoną z hydromellonu (C<sub>15</sub>N<sub>13</sub>H<sub>3</sub>). Z kwasami melamina wydaje sole dobrze krystalizujące. Działaniem stężonych kwasów rozkłada się na amoniak, ammelineę, ammelid i kwas cyanurowy. Działaniem wodoru potażu przechodzi w mellonek potasu.

Ammelina C<sub>6</sub>N<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> = 2(Cy + NH<sub>2</sub>), CyOHO. Proszek biały, krystaliczny, nierozpuszczalny w wodzie, alkoholu i eterze, rozpuszczający się w kwasach i alkaliach. Względem kwasów zachowuje się jako słaba zasada.

Ammelid C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> = (C<sub>2</sub>N + NH<sub>2</sub>), 2C<sub>2</sub>NOHO, tworzy się oprócz z melaminy i z mocznika, przy ogrzewaniu go do temperatury wyższej od jego punktu topliwości. Jest to proszek biały, nierozpuszczalny w wodzie, alkoholu i eterze, roz-

puszczalny w alkaliach i kwasach, z którymi jednak nie wydaje bezpośrednio związków.

Hydromellon  $C_{18}N_{13}H_3$ , o którym wspomnieliśmy wyżej, że tworzy się przy ogrzewaniu melaminy, powstaje jeszcze w wyższej temperaturze z mocznika, rodanku amonu, amelliny, amelidu i t. p. Jest to proszek biały, nierozpuszczalny w wodzie, alkoholu i eterze, rozcieńczonych kwasach i alkaliach. Ogrzewany z potasem wywiewuje wodoród, przyjmując na jego miejsce trzy równoważniki potasu, przyczem tworzy się związek zwany mellonkiem potasu. Z powodu tej reakcyi nadano związkowi  $C_{18}H_3N_{13}$  nazwisko hydromellonu (*L. Gmelin*), wtedy kiedy formułę jego przez *Liebiga* niedokładnie oznaczoną pisaną  $C_6N_4H$ , i uważano go za kwas wodorodny, nowego rodnika mellonu  $C_6N_4$ , łączącego się z potasem na mellonek potasu. Mellonek potasu ma jednak podług ostatnich doświadczeń *Liebiga* (z r. 1855) formułę bardziej skomplikowaną bo  $C_{18}K_5N_{13}$ , a skład racjonalny jego nie może być uważany za zbadany. W ogóle związki te spokrewnione z cyanamidem, o których dawniej w czasach ciemnych chemii organicznej wiele rozprawiano, pod każdym względem bardzo mały przedstawiają teraz dla nauki interes.

Mellonek potasu  $C_{18}N_{13}K_3$  krystalizuje z wodnego roztworu w bezbarwne igielki, mające smak mocno gorzki. Przez gotowanie z ługiem potażu, mellonek potasu przechodzi w sól potażową, nowego kwasu trzyczasadowego, zwanego kwasem cyamelurowym  $C_{12}N_7H_3O_6$  (*Liebig*). Jest to materya biała trudno rozpuszczalna w zimnej wodzie, przechodząca działaniem kwasu saletrzanego w kwas cyanurowy.

#### RODAN (Siarkocyan) ( $C_2NS_2$ ) I JEGO ZWIĄZKI.

Związki tego rodnika, złożonego z 1 rw. cyanu i 2 rw. siarki, tworzą się w różnych zobopólnych reakcyach związków cyanu i siarki. Powstają one przy topieniu cyanków z siarką, lub węgla zwierzęcego z siarkami alkalicznymi, przy gotowaniu roztworu cyanku potasu z kwiatem siarki, przy ogrzewaniu kwasu pruskiego z siarkiem amonu, przy rozkładzie siarczku

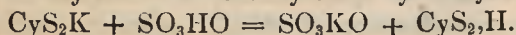
węgla przez amoniak w obecności wody i tym podobnych procesach. Siarkocyank potasu znajduje się w ślinie ludzkiej jako stała część składowa, a siarkocyank allylu, stanowi olejek eteryczny gorzycy.

Rodan nie jest znany w stanie odosobnionym.

Rodanek potasu ( $C_2NS_2$ )K otrzymuje się przez topienie cyanku żółtego z węglanem potażu i siarką, wytrawienie stopionej masy spirytusem i krystalizacją.

Rodanek potasu krystalizuje w igielki bezbarwne, rozpuszczające się na powietrzu, łatwo rozpuszczalne w alkoholu, mające smak saletry. Roztwór wodny rodanku potasu rozkłada się na powietrzu wywięzując amoniak. Rodanek potasu używa się jako odczynnik na sole kwasorodniku żelaza, z którymi kwas siarkocyanowy daje zafarbowanie krwawe; reakcyja ta jest nadzwyczajnie czułą, i pozwala wykryć najniższe ślady żelaza.

Przy destylacji z rozcieńczonym kwasem siarczanym, rodanek potasu daje kwas wodorodny siarkocyanowy:



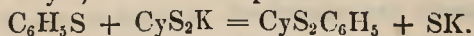
Bezwodny kwas siarkocyanowy otrzymać można przez rozkład rodanku merkuryusza, siarkowodorodem.

Kwas siarkocyanowy jest cieczą bezbarwną, cięższą od wody; w  $-12^\circ$  krystalizuje, wrze w  $85^\circ$ . Zapach jego przypomina kwas octowy. Działanie jego jest trujące, ale jak się zdaje tylko w stanie wolnym nie w związkach. Przy przechowywaniu kwasu siarkocyanowego, tworzą się po jakimś czasie kryształy kwasu nadsiarkocyanowego ( $C_2NS_3$ )H. Tenże sam związek powstaje przy gotowaniu kwasu siarkocyanowego obok kwasu węglanego, siarczyku węgla, siarkowodorodu, kwasu pruskiego i amoniaku.

Związki kwasu siarkocyanowego z zasadami (rodanki) są po większej części bezbarwne jeżeli zasada jest bezbarwna. Rozpuszczają się z łatwością w alkoholu. Rodanek amonu krystalizuje w tablice, rozpuszczające się na powietrzu, topiące się w temperaturze  $145^\circ$ , a rozkładające w  $200^\circ$  na siarczyk węgla, amoniak melam ( $3CyNH_2$ ) i hydromellon ( $C_{18}H_3N_{13}$ ).

Rodanek allylu  $C_2NS_2, C_6H_5 = C_8H_5NS_2$ , otrzymuje się przez destylację nasienia czarnej gorzycy z wodą. Sztucznie

może być utworzony przez destylacją olejku czosnku, (który jest siarkiem allylu) z rodankiem potasu:



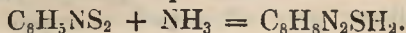
siarek allylu      rod. potasu      ol. gorczycey

Otrzymał go *Zinin* również przez destylacją jodku propylu z roztworem alkoholowym rodanku potasu:

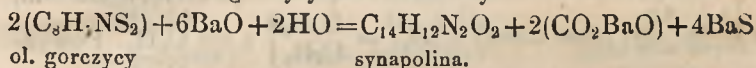


jod. propylu      ol. gorczycey.

Rodanek allylu jest cieczą oleistą, bezbarwną, smaku ostrego. Pary jego pobudzają oczy do łez; na skórze wywołuje on tworzenie się pęcherzy. Olejek gorczycey jest cięższy od wody, wre w 148°. Z amoniakiem łączy się bezpośrednio i wydaje tiosyminę, działaniem wody barytowej, synapolinę, zasady któreśmy przy alkaloidach opisali:



ol. gorczycey      tiosyminina.



Kwas nadsiarkocyanowy  $CyS_3H$  otrzymany być może przez dodanie do nasyconego roztworu rodanku potasu, sześciu do ośmiu objętości stężonego kwasu solnego. Po 24 godzinach wydzielają się kryształy tego związku. Kwas nadsiarkocyanowy rozpuszcza się w gorącej wodzie, a po oziębieniu roztworu osiada z niego w postaci żółtych igielek, rozpuszczalnych w alkoholu i eterze. Działaniem alkaliów rozpada się na rodanek alkaliczny i siarkę.

## DODATKI.

---

W czasie druku niniejszego dziełka ogłoszono kilka prac nowych, których treść w krótkości tu podajemy.

1. Podaliśmy przy alkoholach w części pierwszej, że formuły rodników alkoholowych odpowiadają 2 rw. wodorodu, i że np. etyl pisać należy  $C_8H_{10} = \left. \begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix} \right\}$  a nie  $C_4H_5$ . Powyższą racjonalną formułę tych rodników potwierdzają, odkryte niedawno przez *Adolfa Wurtz* rodniki podwójne jak: etyl-butyl, etyl-amyl, butyl-amyl, metyl-kapronyl, butyl-kapronyl.

Etyl-butyl  $C_{12}H_{14} = \left. \begin{matrix} C_4H_5 \\ C_8H_9 \end{matrix} \right\}$  otrzymał *Wurtz* przy rozkładzie mieszaniny równoważnych ilości jodku etylu i jodku butylu przez sod. Etyl-butyl jest cieczą bezbarwną łatwo płynną, c. wł. 0,7011 w temperaturze 0°. Wre w 62°.

Etyl-amyl  $C_{14}H_{16} = \left. \begin{matrix} C_4H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix} \right\}$  ma c. wł. 0,7069; wre w 88; polaryzuje światło na prawo.

Butyl-amyl  $C_{18}H_{20} = \left. \begin{matrix} C_8H_9 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix} \right\}$  ma c. wł. 0,7247; wre w 132°.

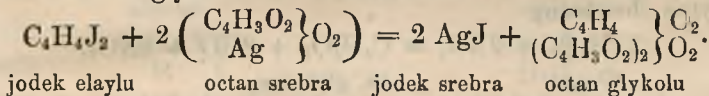
2. *Adolf Wurtz* otrzymał działaniem octanu srebra na jodek etylu związek  $C_4H_6O_4$  nazwany przez niego *glykolem*. Formułę glykolu pisze *Wurtz*  $\left. \begin{matrix} C_4H_4 \\ H_2 \end{matrix} \right\} \begin{matrix} O_2 \\ O_2 \end{matrix}$  na wzór formuły alkoholu  $\left. \begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix} \right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$  i powiada, że glykol jest alkoholem *dwukwasowym* (tak jak mamy kwasy *dwuzasadowe*). Glycerynę uważa



*Wurtz* za alkohol trzykwasowy z szeregu propylu  $\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}} \right\} O_3$  elayl więc byłby rodnikiem dwukwasowym (zastępującym 2 rw. *H*), propyl rodnikiem trzykwasowym. Potwierdza mniemanie to *Wurtza* zachowanie się glikolu, równie jak znane nam już zachowanie się gliceryny względem kwasów i wynikające ztąd tworzenie się tłuszczów, zbadane w pięknych pracach *Berthelot'a*. W skutku tych wyobrażeń teoretycznych musieliśmy mieć trzy rodzaje alkoholów, podług typów pojedynczego, podwójnego i potrójnego równoważnika wody:

alkohole jednokwasowe	• alk. dwukwas.	alk. trzykwas.
$\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix}} \right\} O$	$\begin{matrix} C_4H_4 \\ H_2 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_4H_4 \\ H_2 \end{matrix}} \right\} O_2$	$\begin{matrix} C_4H_3 \\ H_3 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_4H_3 \\ H_3 \end{matrix}} \right\} O_3$
alk. etylowy	glikol	gliceryna etylowa (nieznana).
$\begin{matrix} C_6H_7 \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_6H_7 \\ H \end{matrix}} \right\} O$	$\begin{matrix} C_6H_6 \\ H_2 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_6H_6 \\ H_2 \end{matrix}} \right\} O_2$	$\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}} \right\} O_3$
alk. propylowy	glyk. propylowy	gliceryna zwycz.

Działaniem octanu srebra na jodek elaylu tworzy się jodek srebra i octan glikolu:



Działaniem wodanu potażu na octan glikolu, otrzymuje się glikol. W stanie chemicznej czystości glikol jest cieczą bezbarwną, trudno-płynną, smaku słodkiego. Własności te przypominają glicerynę. Wre w 195° i daje się destylować bez rozkładu. Z wodą i alkoholem miesza się we wszystkich stosunkach.

Octan glikolu jest cieczą bezbarwną, nieposiadającą w zwyczajnej temperaturze żadnego prawie zapachu, w wodzie jest dość trudno rozpuszczalny, łatwiej w alkoholu, na papierki odczynnikowe nie wywiera żadnego działania. W końcu *Wurtz* dodaje, że udało mu się już otrzymać octan propylglikolu i octan amylo-glikolu.

3. *Debus* otrzymał między produktami ukwasorodnienia alkoholu zwyczajnego przez kwas saletrzany: nowy kwas





Kwas galaktynowy  $C_{14}H_3O_7, 2HO$  jest cieczą syropową, żółtą, niekryształującą. W zwyczajnej temperaturze nie ma żadnego zapachu, za ogrzaniem rozprzestrzenia słaby zapach owoców. Smak ma mocno kwaśny. Nie daje się ulotnić bez rozkładu. Z wodą i alkoholem miesza się w każdym stosunku, w eterze jest nierozpuszczalny. Sole jego niekryształują. Sól wapienna kwasu galaktynowego jest nierozpuszczalna w wodzie. Z roztworu winianu miedzi i potażu kwas galaktynowy nie wydziela kwasorodku miedzi.

Kwas pektolaktynowy  $C_{16}H_6O_{10}, 2HO$  jest cieczą brunatno-żółtą bardzo podobną w fizycznych własnościach do poprzedniego. Jego sól wapienna jest rozpuszczalna w wodzie. Kwas pektolaktynowy sprowadza redukcją roztworu winianu miedzi i potażu. Kwas pektolaktynowy tworzy się z cukru mlecznego, tylko w razie jeżeli ilość obecnego kwasorodnika miedzi nie wystarcza do zupełnego przeprowadzenia cukru w kwas galaktynowy.

5. Olój lniany nie zawiera podług *Schülera* zwyczajnego kwasu olejowego, ale obok kwasu palmitynowego kwas właściwy formuły  $C_{32}H_{28}O_4$ . Kwas lniano-olejowy jest cieczą blade-żółtą, nierozpuszczalną w wodzie, c. wl. 0,9206, słabiej kwaśnej reakcyi, smaku z początku łagodnego, następnie drapiącego. Na powietrzu ukwasaradnia się i gęstnieje. Z kwasem saletrowym nie daje kwasu elaidynowego. Sole kwasu lniano-olejowego kryształują.

6. *R. Hofmann* opisał kwas jednochlorooctowy, który otrzymał działaniem chloru na pary kwasu octowego znajdujące się w nadmiarze. Kwas ten  $C_4H_3ClO_4 = C_4 \left\{ \begin{array}{l} H_2O_2 \\ Cl \\ II \end{array} \right\} O_2$ ,

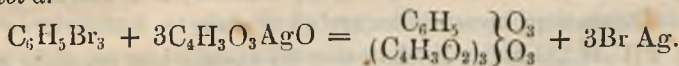
kryształuje w tablice rombów, topiące się w temperaturze  $60 - 64^\circ$ , dające się destylować bez rozkładu w temperaturze punktu wrzenia, który przypada w  $185^\circ - 187^\circ$ . Kwas jednochlorooctowy okazuje w własnościach wielkie podobieństwo do kwasu trychlorooctowego. W zwyczajnej temperaturze nie posiada prawie żadnego zapachu, ale za ogrzaniem wydaje parę ostre, duszące. Smak ma silnie kwaśny; naskórek niszczy

i sprowadza tworzenie się pęcherzy. Na powietrzu się rozplywa. Sole jego krystalizują z łatwością.

7. Z prac *Neugebauera* nad gummą arabską wypływa, że arabina gummy arabskiej jest kwasem a nie materią obojętną, i że w stanie czystości czerwieni mocno lakmus i wypędza kwas węglany z węglanu sody. Gumma arabska jest solą kwaśną arabiny z wapnem, magnezją i potażem; roztwór jej w wodzie ma reakcją kwaśną. Czysta arabina rozpuszcza się z łatwością w wodzie, póki jest wilgotna, po wyschnięciu traci tę własność i pęcznieje już tylko działaniem wody. Alkohol nie strąca arabiny z roztworu jej wodnego, jeżeli arabina jest czysta; dodatek kilku kropel kwasu solnego lub saletrzanego sprowadza dopiero zupełne jej wydzielenie się. Związki arabiny z alkaliami i ziemiemi alkalicznemi są rozpuszczalne w wodzie, nierozpuszczalne w alkoholu.

8. W skutku prac swoich nad glikolem, *Wurtz* uważał glicerynę za alkohol trzykwasowy i pisał formułę jej  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \left. \begin{matrix} \text{O}_3 \\ \text{O}_3 \end{matrix} \right\}$ . Wychodząc z tego punktu widzenia, próbował sztucznego utworzenia gliceryny z bromniku propylu  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_3$  co mu się też zupełnie udało.

Bromnik propylu  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_3$ , otrzymał *Wurtz* działaniem nadmiaru bromu na jodek propylu. Bromnik propylu jest cieczą bezbarwną, krystalizującą w pryzmy w temperaturze niższej od  $+10^\circ$ . Wre w  $217^\circ$ . Działaniem octanu srebra w temperaturze  $125^\circ$  przechodzi on na bromek srebra i trzyacetynę *Berthélot'a*:



bromnik propylu      octan srebra      trzyacetyna.

Trzyacetyna działaniem wodanu potażu daje octan potażu i glicerynę. Tym sposobem formuła racjonalna gliceryny  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \left. \begin{matrix} \text{O}_3 \\ \text{O}_3 \end{matrix} \right\}$  jest udowodniona, a tłuszcze naturalne mają formułę racjonalną taką jaką powyżej dla trzyacetyny jest podana.

9. *Cahours* i *Hofmann* otrzymali działaniem chlorku fosforu na cynketyl, trzyetyliak, który na miejscu azotu zawiera fosfor. Zasadę tę nazwaną przez nich «*triethylphosphin*» zwać będziemy *fosfotrzyetyliakiem*:



wyższemu kwasorodkowi, siarczyk fosfetylu:  $P(C_4H_5)_3S_2$ . Siarczyk krystalizuje w 5 — 6 cali długie białe igielki, trudno rozpuszczalne w zimnej wodzie, łatwo we wrzącej, topiące się w  $94^{\circ}$ .

Odpowiednie powyższym rezultaty otrzymali *Cahours* i *Hofmann* w szeregu metylu.

Fosfometyliak  $P(C_2H_3)_3$  opisany już dawniej przez *P. Thénard*, który go otrzymał działaniem chlorku metylu na fosforek wapienia, jest cieczą bezbarwną, łatwo płynną, nierozpuszczalną w wodzie i lżejszą od niej. Na powietrzu dymi i zapala się.

10. W Anglii wyrabiają od lat kilku świece stearynowe, działaniem kwasu siarczanego na tłuszcz, bez użycia wapna i bez rzeczywistego zmydlenia. Podaliśmy na str. 185 w części pierwszej, że «kwas siarczany stężony rozkłada tłuszcze na kwas glicerosiarczany i na związki kwasu siarczanego i kwasów tłuszczowych, które działaniem wody rozpadają się na swe części składowe.» Na tej zasadzie wykazanej przez *Fremy'ego* oparta jest nowa fabrykacja świec stearynowych. Do tłuszczów stopionych dodają 6 — 15% kwasu siarczanego i za pomocą pary ogrzewają. Kwasy tłuszczowe wydzielają się w pomieszaniu z pewną ilością zwęglonych materyj organicznych. Dla oczyszczenia ich i otrzymania w stanie potrzebnej białości, podaje się kwasy te tłuszczowe destylacyi w strumieniu i działaniem pary wodnej przegrzanej (*suchaufée*), a produkta destylacyi prasuje się podług zwyczajnego systemu; świece tym sposobem otrzymane nie są tak czyste jak zwykle świece stearynowe i posiadają często ślady zapachu nieprzyjemnego, ale są znacznie tańsze od zwyczajnych świec stearynowych.

KONIEC.



ND. 320

