

Wiązanie (C—N) należy zatem do typu zmiennych, ciepło tworzenia się tego wiązania wzrasta wraz ze wzrastaniem drobinowej wagi aminów, zawisłość wszakże

$$\beta = f(M)$$

w trzech szeregach aminów jest odmienną: największe przyrosty  $\beta \Delta \beta_1$ , spotykamy w szeregu aminów pierwszorzędowych, najmniejsze w aminach trzeciorzędowych. Fakt ten zniewala do przypuszczenia, że stopniowe obciążanie atomu azotu pozbawia go zdolności tworzenia wiązań (C—N) o wysokim stopniu nasycenia. Przypuszczenie to znajduje potwierdzenie w szeregu innych faktów. Jedno z takich potwierdzeń spotykamy w termochemicznej analizie nitrylów. W istocie o ile tylko większa lub mniejsza zmienność wiązań (C—N) zależy od stopnia obciążenia atomu azotu, zatem w układzie nitrylów mamy najdogodniejsze warunki dla konstatowania znacznych przyrostów  $\beta \Delta \beta_n$ . Tablica I podaje nam następujące znaczenia dla termochemicznych charakterystyk wiązania (C $\equiv$ N)= $3\beta_n$ .

$$\left. \begin{array}{ll} \text{H}-\text{C}\equiv\text{N} & \beta_n = -35,8 \text{ K.} \\ \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N} & \beta_n^I = -31,8 \text{ " } \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{N} & \beta_n^{II} = -28,9 \text{ " } \end{array} \right\} \beta \Delta \beta = 9,6 \text{ K.; } \Delta M = 14;$$

Czyli w zestawieniu z aminami

Nitryle. . . . .	$\Delta M = 14$	$3\Delta \beta_n = 9,6 \text{ K.}$
Aminy pierwszorzędowe .	$\Delta M = 42$	$3\Delta \beta_1 = 8,8 \text{ "}$
Aminy drugorzędowe .	$\Delta M = 42$	$3\Delta \beta_2 = 3,6 \text{ "}$
Aminy trzeciorzędowe .	$\Delta M = 42$	$3\Delta \beta_3 = 3,0 \text{ "}$

widzimy, że przyrosty  $\beta \Delta \beta_n$  w szeregu nitrylów większe są od przyrostów aminów pomimo, że są obliczone dla  $\Delta M = 14$ . (dok. nast.)

## W kwestyi macierzystej substancji moczu powodującej reakcyę Cammidgea.

Przez K. Smoleńskiego,

docenta instytutu technologicznego w Petersburgu.

Od czasu poznania reakcyi Cammidgea<sup>1)</sup>, która zdaniem tego badacza w pewnych wypadkach daje możność rozpoznawania ostrych cierpień trzustki, ogłoszono szereg prac, mających na celu zbadanie związku, zachodzącego pomiędzy tą reakcyą a rozmaitymi innymi chorobami. Natomiast

<sup>1)</sup> Cammidge — The chemistry of the urine in diseases of pancreas. The Lancet, 1904. Cammidge — An improved method of performing the „pancreatic“ in the urine. Brit. med. Journ., 1906.

nie zbadano dotychczas, który, względnie które ze składników moczu powodują reakcję Cammidgea.

Reakcyja, o której mowa, polega, jak wiadomo, głównie na tem, że niektóre mocze nie dające bezpośrednio odczynu z fenylhydrazyną, zatem niezawierające mono- (względnie di-) sacharydów, dają tę reakcyę po uprzednim ich gotowaniu z kwasami. Oczywiście mocze o takich własnościach niezawodnie zawierają ciało złożone, które pod wpływem kwasów ulega rozszczepieniu, przyczem powstaje związek, dający z fenylhydrazyną osad charakterystyczny. Tego rodzaju ciałami złożonymi mogą być np.: polisacharydy, glikozydy, sprzężone kwasy glikuronowe i t. p. Cammidge przypuszcza, iż ciałem tem „macierzystem” jest węglowodan o budowie złożonej, a mianowicie pentozan, nie daje jednak poważniejszych na to dowodów.

Niniejsza praca jest pierwszą próbą wyświeślenia natury składników moczu, powodujących omawianą reakcyę.

Dr. Pietrow, z którym wspólnie pracowałem, wykonał niezbędne doświadczenia kliniczne, ja zaś przeprowadziłem badania chemiczne. Wyniki D-ra Pietrowa zostały ogłoszone w czasopiśmie lekarskiem „Russkij Wracz”.

Badania moje przeprowadziłem z moczem, dającym nader wyraźną reakcyę Cammidgea; pochodził on od starca, który, jak następnie dowiodła reakcyja, cierpiał na raka w żołądku; trzustka natomiast okazała się prawidłowo działającą.

Wstępne badanie moczu. Mocz posiadał kwaśną reakcyę; przy ogrzewaniu go z kroplą kwasu octowego nie zauważyłem wydzielania się białka. Przy gotowaniu z płynem Fehlinga, zarówno bezpośrednio jak i po odbarwieniu octanem ołowiu (nadmiar ołowiu usunięto za pomocą siarczanu sodu) powstaje wyraźne nader delikatne zmętnienie o barwie szarozielonej;  $\text{Cu}_2\text{O}$  nie wydzielilo się. Przy ogrzewaniu 5 cm. sz. moczu z 1 cm. sz.  $\text{HCl}$  d 1,12 występuje zabarwienie różone, dalej wiśniowo-czerwone, wreszcie czarne, a po dłuższem gotowaniu wypada ciemno-brunatny osad. Nie zauważono przytem jednakże tworzenia się furfuru (reakcyja z papierkiem anilinowym), natomiast wywiązywały się gazy<sup>1)</sup> o silnej przykrej woni.

Mocz ogrzany z małą ilością  $\text{HCl}$  i zobojętniony za pomocą  $\text{NaOH}$

---

<sup>1)</sup> Wykonałem też próbę oznaczenia lotnych produktów, tworzących się przy gotowaniu badanego moczu z kwasami. 100 cm. sz. moczu po 25 minutowem ogrzewaniu z 2 cm. sz. stężonego  $\text{H}_2\text{SO}_4$  destylowałem, ogrzewając na kąpeli płaskowej. Otrzymałem przytem 20 cm. sz. płynu bezbarwnego o nader przykrym zapachu, silnie czerwieniejącego niebieski papier lakmusowy.

Wobec tego, że przy silnej glikozurii w moczu stale znajduje się kwas octowy, otrzymany destylat badałem na aceton; jednakże ani za pomocą jodu (przez tworzenie się jodoformu), ani za pomocą aldehydu o-nitro-p-benzylowego (przez tworzenie się indyga), obecności acetonu udowodnić nie mogłem.



silnie redukował płyn Fehlinga przy ogrzewaniu z nim; tworzyły się przytem osady o barwie żółtej do czerwono-brunatnej, które były jednak w części zamaskowane przez obfite szaro-zielone zmętnienie.

W każdym razie zachowanie się moczu względem płynu Fehlinga pozwala nam wyciągnąć wniosek, że zawiera on ciało, które wprawdzie nie bezpośrednio lecz po gotowaniu z kwasami posiada zdolność redukcji płynu Fehlinga.

Z  $\alpha$ -naftolem i  $H_2SO_4$  mocz badany dawał silną reakcję; zresztą już pod wpływem samego kwasu siarkowego występowało szybko ciemne zabarwienie.

Badanie polarymetryczne<sup>1)</sup> moczu odbarwionego za pomocą octanu ołowiowego wykazało stężenie  $+0,9$  skali sacharymetra.

Po dodaniu do moczu 4 — 5-krotnej objętości absolutnego wysoku wypada obfity kłaczkowaty jednolity osad, z łatwością opadający na dno naczynia.

Z fenilohydrazyną przez bezpośrednie działanie tejże na mocz nie otrzymano reakcji. 50 cm sz. moczu  $+10$  gr octanu sodu  $+3,7$  gr chłorodnianu fenilohydrazyny  $+2,5$  cm sz. stężonego kwasu octowego ogrzewano w przeciągu 20 minut na gotującej się kąpieli wodnej; zauważono słabe tylko zmętnienie, które się przy stanie nie powiększało.

Badany mocz dawał natomiast nader dobitną reakcję Cammidgea: 50 cm sz. moczu  $+5$  cm sz.  $HCl$  d 1,19 gotowano w przeciągu 10 minut na kąpieli piaskowej (zauważono przytem ciemne zabarwienie płynu i wywiązywania się par o ostrym zapachu). Oziębiony następnie mocz rozcieńczono 25 cm sz. wody, zobojętniono za pomocą 20 gr  $PbCO_3$ , przesączono, do przesączu dodano 10 gr octanu sodu  $+3,75$  gr chlorowodnianu fenilohydrazyny  $+2,5$  cm sz. stężonego kwasu octowego i słabo gotowano w przeciągu 10 minut na kąpieli piaskowej. Po ochłodzeniu wypadł w znacznej ilości lekki kłaczkowaty żółty osad z wyglądu w zupełności podobny do charakterystycznego osadu glikosazonu. Osad odsączony, przemyty wodą i wysuszony nad  $H_2SO_4$  posiadał punkt topliwości  $193-194^\circ$ , a więc identyczny z punktem topliwości galaktazonu.

Ponieważ dzienne pożywienie pacjenta składa się z półtorej szklanki kefiru, nasuwało się więc przypuszczenie, że wchodzący w skład tegoż cukru mleczny ulega rozszczepieniu na dekstrozę i galaktozę, z których ostatnia z niewiadomych przyczyn nie przyswojona przez organizm w połączeniu z innym ciałem wydzieloną zostaje z moczu (podobnie jak sprzężony kwas glikuronowy?).

Wzmiankowane tworzenia się obfitego osadu pod wpływem absolutnego wysoku naprowadziło mnie na myśl, że w moczu może się znajdować ciało podobne do gumy zwierzęcej, dające przy hydrolizie galaktozę (two-

<sup>1)</sup> czyli sacharymetrem Juliana Petersa z podwójną kompensacją klinową.

rzącą się też jak wiadomo prawie zawsze przy hydrolizie gumy roślinnej i śluzu roślinnego), być może galaktan podobny do otrzymanego przez rozmaitych badaczy z ciał pochodzenia roślinnego. Ten przypuszczalny galakton starałem się wyosobnić z moczu:

- 1) przez strącenie za pomocą absolutnego wysokoku;
- 2) przez wydzielenie zawartych w moczu węglowodanów w postaci ich estrów benzoilowych.

Badanie osadu strąconego z moczu za pomocą absolutnego wysokoku. Do 300 cm sz. dodano 800 cm sz. absolutnego wysokoku i 100 cm sz. eteru. Wydzielający się obfity osad odsączono, przeemyto wyskokiem i eterem i wysuszono. Okazało się, że składa się on prawie wyłącznie z nieorganicznych związków, przeważnie soli magnezu, a związków organicznych, w szczególności węglowodanów, nie zawierał. Taki wynik czynił więc wielce wątpliwem przypuszczenie, by mocz badany zawierał rodzaj gumy (galaktanu).

Wydzielanie zawartych w moczu węglowodanów w postaci ich estrów benzoilowych. Stosownie do wskazówek literatury estry benzoilowe otrzymywałem w sposób następujący.

W celu wydzielenia fosforanów ziem alkalicznych do 250 cm sz. dodałem 5 cm sz. 10% NaOH, a do przesączu 20 cm sz. chlorku benzoilu i 200 cm sz. 10% NaOH; tę mieszaninę wstrząsałem do prawie zupełnego zaniku zapachu chlorku benzoilu. Estry będzwinowe wydzielają się przytem po części w postaci krystalicznego opadającego na dno osadu, po części zaś w postaci lepkiej masy, pływającej na powierzchni płynu. Obie dwie postacie osadu dawały z  $\alpha$ -naftolem nader wyraźną reakcję na węglowodany. Odsączone i przeemyte wodą będzwiniany rozpuszczałem w 150 cm sz. alkoholowego roztworu etylatu sodowego (zawierającego 3 gr metalicznego sodu), a po zupełnem zmydleniu takowych do płynu dodawałem 150 cm sz. wody + 7 cm sz. stężonego  $H_2SO_4$  i kwas będzwinowy usuwałem zeń przez trzykrotne wyklucenie eterem w lejku rozdzielczym.

Warstwa wodna złączona z wodą od przemywania wyciągu eterowego dawała następujące reakcje:

1) z  $\alpha$ -naftolem +  $H_2SO_4$  silne fiołkowe zabarwienie wskazujące na obecność węglowodanów;

2) po zobojętnieniu za pomocą NaOH gotowanie z płynem Fehlinga nie powoduje zmętnienia; natomiast zauważono tworzenie się nieznacznej ilości osadu  $Cu_2O$  o czystem czerwonym zabarwieniu;

3) po uprzednim ogrzewaniu w przeciągu 5 minut z jedną kroplą  $H_2SO_4$  i zobojętnieniu za pomocą NaOH, gotowanie z płynem Fehlinga wywołuje tworzenie się obfitego osadu  $Cu_2O$  o czystej czerwonej barwie.

Oczywiście udało się tym sposobem z moczu wydzielić jakiś polisacharyd w postaci estru benzoilowego, a następnie otrzymać zeń ten węglowodan w stanie wolnym.



Wodny roztwór, dający wymienione reakcje, zobojętniłem za pomocą  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , odsączyłem tworzący się  $\text{BaSO}_4$ , a słabo alkaliczny przesącz zagęściłem do objętości 100 cm sz.

Polaryzacja tego roztworu wykazała tylko małą część węglowodanów zawartych w moczu. Zagęszczono płyn jeszcze bardziej i dodano doń absolutnego wysoku. Wypadający przytem obfity osad siarczanu sodu nie zawierał ciał organicznych (węglowodanów), okoliczność przemawiająca przeciw przypuszczalnej obecności gumy zwierzęcej w moczu. Przez powtórne zagęszczenie i osadzenie absolutnym wysokiem otrzymano również osad, składający się wyłącznie ze związków mineralnych. Przesącz przez dodanie wody doprowadzony do objętości 100 cm sz. wykazał skręcenie  $+0,2^\circ$ .

Roztwór poddałem następnie hydrolizie przez ogrzewanie z 5 kroplami stęż.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na kąpeli wodnej w przeciągu 5 minut. Polaryzacja wykazała wówczas  $-0,05^\circ$ . Płyn Fehlinga ulegał silnej redukcji. Ogrzewanie z kryształikiem rezorcyny powoduje piękne czerwone zabarwienie; przy stanie wydziela się niekryształiczny czerwony osad, rozpuszczalny w alkoholu z utworzeniem czerwonego roztworu. Ta ostatnia reakcja pozwala wnioskować o obecności lewulozy w hydrolizowanym roztworze.

Biorąc także na uwagę wyniki polaryzacji przed i po hydrolizie jak również zachowanie się względem płynu Fehlinga i fenilohydrazyny przychodzimy do wniosku, że pierwotną substancją, wywołującą reakcję Cammidgea, może być tylko sacharoza.

Aby sprawdzić to przypuszczenie przeprowadziłem następujący szereg prób:

- 1) badanie optycznych własności moczu przed i po hydrolizie (inwersji);
- 2) badanie osadu, wytworzonego zeń podług Cammidgea przez dodanie fenilohydrazyny;
- 3) próba wyosobnienia polisacharydu w postaci jego związku strontowego podług metody E. Schulzega. (dok. nast.)

## O równowagach między siarkowodorem a solami metali ciężkich.

Przez L. Brunera i J. Zawadzkiego.

(Dokończenie).

W celu oznaczenia stałych równowagi i iloczynów rozpuszczalności wykonaliśmy szereg doświadczeń z solami żelazawymi, kadmowymi i oło-